



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Departamento de Engenharia de Alimentos

Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio

Tese de Doutorado

PROCESSAMENTO DE SOLUÇÕES GRAXAS EM RESINA DE TROCA IÔNICA

Doutoranda: Erika Cristina Cren

Orientador: Prof.Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Tese de doutorado, apresentada
à Faculdade de Engenharia de Alimentos,
da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia de Alimentos.

Campinas – SP
Março de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C863p Cren, Erika Cristina
Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica / Érika Cristina Cren. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Resinas de troca iônica. 2. Adsorção. 3. Óleos vegetais. 4. Ácidos graxos. 5. Refino de óleos. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Fatty solutions processing in ion exchange resin

Palavras-chave em inglês (Keywords): Ion exchange resins, Adsorption, Edible oils, Fatty acids, Oil refining

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Cintia Bernardo Gonçalves

Eduardo Augusto Caldas Batista

Roberta Ceriani

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Tese de Doutorado defendida por Erika Cristina Cren e aprovada em 20/03/2009, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof.Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (FEA/UNICAMP) – Orientador

Profa.Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues (FZEA/USP)

Profa.Dra. Cintia Bernardo Gonçalves (FZEA/USP)

Prof.Dr. Eduardo A. C. Batista (FEA/UNICAMP)

Profa.Dra. Roberta Ceriani (FEA/UNICAMP)

*“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende”.*

(ALBERT SCHWEITZER)

Este trabalho é dedicado á minha querida família:

Meus pais, Arno e Marilene, por serem os maiores responsáveis por tudo que sou e a quem devo todo o meu amor e respeito.

Meus irmãos Arno e Karina pelo apoio, incentivo e carinho ao longo destes anos.

*Ao meu companheiro Arildo Carneiro Junior,
pelo amor, pelo incentivo e compreensão
em todos estes anos.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço a Deus, por sempre ter iluminado meu caminho e mesmo nos momentos mais difíceis, ser o grande responsável pela superação e motivação a sempre continuar lutando por tudo aquilo que sempre almejei.
- ✓ Ao Prof. Antonio José de Almeida Meirelles pela orientação, pelo constante incentivo, e pela compreensão e todas as ajudas que me foram concedidas na realização deste trabalho.
- ✓ Aos membros da banca pela participação e sugestões.
- ✓ A todos os colegas do Laboratório EXTRAE, pelo convívio agradável, amizade, ajuda nos momentos difíceis e discussões.
- ✓ Aos professores e funcionários da FEA pelo convívio e ensinamentos.
- ✓ A Profa.Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues pela ajuda e sugestões, aos colegas Patrícia Franco Leal, Gustavo Dacanal, Fábio, Roberta, Helena, Marcel e Marcelo Lanza pela ajuda em algumas partes de execução deste trabalho.
- ✓ As técnicas do Laboratório EXTRAE, Ana Flávia, Thaís, Bárbara e Clere, pela ajuda sempre prestada.
- ✓ As alunas de iniciação científica Ana Carolina Morelli e Natália Pires Macedo, pelo aprendizado, companheirismo e dedicação.
- ✓ Ao Laboratório de Óleos e Gorduras, pelo auxílio na execução deste trabalho.
- ✓ Ao Laboratório de Estudos de Bioengenharia (LEB), pelo empréstimo de equipamentos para execução deste trabalho.
- ✓ A CNPQ pelo apoio financeiro e pela bolsa de Doutorado (Projeto – 140487/2005).

Em fim, agradeço a todos que de alguma forma participaram deste trabalho.

“Mesmo quando um prêmio seja para você, o reconhecimento deve se fazer estender a toda equipe de trabalho. Você nunca triunfa sozinho”

(LUC ADLER)

ÍNDICE

RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XX
1 – INTRODUÇÃO	1
2 - PROPOSTA DE INVESTIGAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	5
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 - ÓLEOS VEGETAIS: IMPORTÂNCIA ECONÔMICA, ASPECTOS NUTRICIONAIS E FÍSICO-QUÍMICOS.	7
3.2 - REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS	10
3.3 - REFINO DE ÓLEOS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	12
3.4 – REFINO POR ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA.....	14
3.5 - RESINAS DE TROCA IÔNICA – PRINCÍPIOS E CARACTERÍSTICAS.....	15
3.5.1 - PRINCÍPIO DE TROCA IÔNICA	17
3.5.2 – TIPOS E CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	19
3.5.3 - O COMPORTAMENTO DE TROCA IÔNICA EM MEIO NÃO AQUOSO	29
3.5.4 - O EMPREGO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS.....	35
3.6 – PROCESSOS DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA	38
3.6.1 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA, ISOTERMAS E MODELAGEM... ..	39
3.6.2 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA: DIFUSIVIDADE INTRAPARTÍCULA.....	44
3.6.3 – ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA EM LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA E MODELAGEM	51
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1 – MATERIAIS.....	72
4.1.1 – SOLVENTES E REAGENTES.....	72
4.1.2 – EQUIPAMENTOS	72
4.2 – MÉTODOS	73
4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	73
4.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E ÁCIDOS GRAXOS	73
4.2.1.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES.....	78
4.2.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	79
4.2.2 – MÉTODOS DE ANÁLISE	81
4.2.2.1 – TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES	81
4.2.2.2 – TEOR DE ÁGUA.....	83
4.2.2.3 – TEOR DE ÓLEO	84
4.2.2.4 – TEOR DE UMIDADE E TEOR DE ÁLCOOL ADERIDO À RESINA.....	85
4.2.3 – MÉTODOS DE ENSAIO.....	86

4.2.3.1 – ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO	86
4.2.3.2 – ENSAIOS DE CAPACIDADE	88
4.2.3.3 – ENSAIOS DE EQUILÍBRIO	89
4.2.3.4 – ENSAIOS DE CINÉTICA E DIFUSÃO	90
4.2.3.5 – ENSAIOS DE RUPTURA	91
4.2.4 – SELEÇÃO DE SOLVENTES ALCOÓLICOS E PRÉ-TRATAMENTO DA RESINA DE TROCA IÔNICA.....	93
5 – RESULTADOS	95
5.1 – SOLVENTES SELECIONADOS E SOLUBILIDADE	95
5.2 – TRATAMENTO E CAPACIDADE DA RESINA.....	98
5.3 – INVESTIGAÇÃO DO EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA	101
5.3.1 – CURVAS DE HIDRATAÇÃO DA RESINA	101
5.3.2 – EQUILÍBRIO DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM.....	106
5.3.2.1 – VALIDAÇÃO DE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NA RESINA POR BALANÇO DE MASSA.....	107
5.3.2.2 – ISOTERMAS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM.....	113
5.3.2.3 – O COMPORTAMENTO DA ÁGUA NO EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA	140
5.4 – ESTUDO DE CINÉTICA E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA	155
5.5 – CURVAS DE RUPTURA E MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM TROCA IÔNICA.....	178
5.5.1 – ENSAIOS COM BUTANOL E VARIAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO (PRIMEIRO GRUPO)	179
5.5.2 – ENSAIOS COM BUTANOL PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (SEGUNDO GRUPO)	189
5.5.3 – ENSAIOS COM SOLVENTE MISTO BUTANOL + HEXANO (TERCEIRO GRUPO)	201
5.5.4 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA	211
5.5.4.1 – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA COM SOLVENTE ETANOL	211
5.5.4.2 – AJUSTE PARA AS CURVAS DE RUPTURA COM BUTANOL E VARIAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO (PRIMEIRO GRUPO)	227
5.5.4.3 – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (SEGUNDO GRUPO)	238
5.5.4.4 – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA COM SOLVENTE MISTO BUTANOL + HEXANO (TERCEIRO GRUPO)	248
5.6 – ENSAIO COM ÓLEO DE SOJA DEGOMADO	262

6 - PROPOSTA E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL VIA RESINA DE TROCA IÔNICA.....	271
7 – CONCLUSÕES.....	290
8 - SUGESTÕES	293
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	294
APÊNDICES.....	310
APÊNDICE I – DADOS DE EQUILÍBRIO DAS CURVAS BINODAIS.....	310
APÊNDICE II – DADOS DAS CURVAS DE HIDRATAÇÃO	312
APÊNDICE III – DADOS DE EQUILÍBRIO DO BALANÇO DE ÓLEO	315
APÊNDICE IV – DADOS DE EQUILÍBRIO DAS ISOTERMAS.....	316
APÊNDICE V – DADOS CINÉTICOS	327
APÊNDICE VI – DADOS DE RUPTURA PARA O PRIMEIRO GRUPO DE ENSAIO.	349
APÊNDICE VII – DADOS DE RUPTURA PARA O SEGUNDO GRUPO DE ENSAIOS (PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL).	358
APÊNDICE VIII – DADOS DE RUPTURA PARA O TERCEIRO GRUPO DE ENSAIOS.	379
APÊNDICE IX – PARAMETROS DO BANCO DE DADOS DIPPR.	385
APÊNDICE X – AJUSTES DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O ENSAIO EM MEIO ETANOLICO REALIZADO NO MESTRADO (CREN, 2005)	386
APÊNDICE XI – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O PRIMEIRO GRUPO DE ENSAIOS.	391
APÊNDICE XII – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O SEGUNDO GRUPO DE ENSAIOS (PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL).....	394
APÊNDICE XIII – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O TERCEIRO GRUPO DE ENSAIOS.	400
APÊNDICE XIV – DADOS DE RUPTURA PARA O ENSAIO COM ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.	402

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.5.1 – Estrutura Da Matriz De Uma Resina De Estireno – Divinilbenzeno.....	16
Figura 3.5.1.1 – Troca Iônica Com Uma Solução. Um Trocador Catiônico Contendo Contra-Íons A É Substituído Na Solução Contendo Íons B. Os Contra-Íons São Redistribuídos Por Difusão Até O Equilíbrio Ser Alcançado.	19
Figura 3.6.3.1 - Curva De Ruptura Conforme Movimento Da Zona De Transferência De Massa Pelo Leito (Sanhueza, 2003).	52
Figura 3.6.3.2 – Curva De Ruptura Com As Áreas Para Cálculos Das Eficiências	54
Figura 3.6.3.3 - Gráfico De Estimativa De Ez. Em Escoamentos Altos, Pe É Constante E Ez Varia Linearmente Com Vazão. Para Escoamentos Lentos, Pe É Influenciado Pela Difusão (Cussler, 1997).	64
Figura 4.2.1.1.1 – Estrutura Química Do Ácido Oléico (Lundgren <i>Et Al.</i> , 2008).	74
Figura 4.2.1.1.2 – Estrutura Representativa Do Triacilglicerol α - Linolenina – Oleina – Palmitina.	75
Figura 4.2.1.1.3 – Estrutura Química Do Ácido Linoléico (Lundgren <i>Et Al.</i> , 2008)	78
Figura 4.2.1.3.1 – Distribuição Do Diâmetro Das Partículas De Resina.....	80
Figura 4.2.1.3.2 – Amostra Das Partículas De Resina Analisadas Na Determinação De Diâmetro (Zoom De 5x).....	80
Figura 4.2.3.5.1 – Esquema Do Ensaio Em Coluna.	92
Figura 5.1.1 – Curvas Experimentais De Solubilidade Para Solvente Orgânico, Óleo De Farelo De Arroz E Água. ((♦) Butanol, (■) Propanol, (▲) Isopropanol).	97
Figura 5.3.1.1 – Curva De Hidratação Da Resina Para Butanol (■), Curva De Hidratação Da Resina Para Etanol Por Balanço (O), Curva De Hidratação Da Resina Para Etanol (▲).....	103
Figura 5.3.1.2 – Curvas De Hidratação Da Resina (♦) Curva Para Solvente Etanol, (□) Curva Para Solvente Butanol.....	105
Figura 5.3.2.1.1 – Distribuição Do Óleo Entre A Fase Sólida (Resina) E Fase Líquida (Solução).	112
Figura 5.3.2.2.1 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem De Langmuir Simples Para O Ensaio Com Butanol + Ácido Oléico, A 25° C.	118
Figura 5.3.2.2.2 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem De Langmuir Simples Para O Ensaio Com Butanol + Ácido Oléico, A 50° C.	119
Figura 5.3.2.2.3 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem Langmuir Simples E Competitivo Para O Ensaio Com Butanol + Ácido Oléico + Óleo, A 25° C.....	120
Figura 5.3.2.2.4 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem Langmuir Simples Para O Ensaio Com 80% Butanol + 20% Hexano + Ácido Oléico, A 25° C.....	121
Figura 5.3.2.2.5 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem De Langmuir Simples E Competitiva Para O Ensaio Com 80 % Butanol + 20 % De Hexano + Ácido Oléico + Óleo, A 25° C.	122

Figura 5.3.2.2.6 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem De Langmuir Simples Para O Ensaio Com 60 % Butanol + 40 % De Hexano + Ácido Oléico, A 25° C.	123
Figura 5.3.2.2.7 – Valores De Q_m Dos Diversos Ensaios.....	125
Figura 5.3.2.2.8 – Valores De K_d Dos Diversos Ensaios.....	126
Figura 5.3.2.2.9 – Isoterma De Equilíbrio Para O Óleo Em Butanol A 25° C Dos Ensaio Com (■) Diferentes Teores De Óleo, (▲) Óleo Na Presença De Ácido.....	127
Figura 5.3.2.2.10 – Isoterma De Equilíbrio Para O Óleo Em 80 % Butanol + 20 % Hexano A 25° C Dos Ensaio Com (■) Diferentes Teores De Óleo, (▲) Óleo Na Presença De Ácido.....	128
Figura 5.3.2.2.11 – Isotermas De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem Langmuir Simples Para Os Ensaio Com (Butanol + Ácido Oléico A 25° C), (Butanol + Ácido Oléico A 50° C) E (Butanol + Ácido Oléico + Óleo A 25° C).	129
Figura 5.3.2.2.12 – Isotermas De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem Langmuir Competitivo Para Os Ensaio Com (Butanol + Ácido Oléico A 25° C), (Butanol + Ácido Oléico A 50° C) E (Butanol + Ácido Oléico + Óleo A 25° C).	130
Figura 5.3.2.2.13 – Isotermas De Equilíbrio Para O Óleo (●) E Modelagem Langmuir Competitivo (▲). Ensaio Com (Butanol + Ácido Oléico + Óleo A 25° C) E (Butanol + Óleo).....	131
Figura 5.3.2.2.14 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem Langmuir Simples Para Os Ensaio Com (80 % Butanol +20 % Hexano + Ácido Oléico A 25° C), (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido Oléico + Óleo A 25° C) E (60 % Butanol + 40 % Hexano + Ácido Oléico A 25° C).....	132
Figura 5.3.2.2.15 – Isoterma De Equilíbrio Para O Ácido E Modelagem Langmuir Competitivo Para Os Ensaio Com (80 % Butanol +20 % Hexano + Ácido Oléico A 25° C), (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido Oléico + Óleo A 25° C) E (60 % Butanol + 40 % Hexano + Ácido Oléico A 25° C).	133
Figura 5.3.2.2.16 – Isoterma De Equilíbrio Para O Óleo (●) E Modelagem Langmuir Competitivo (▲). Ensaio Com (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido Oléico + Óleo A 25° C) E (90 % Butanol + 10 % Hexano + Óleo).....	134
Figura 5.3.2.2.17 – Distribuição Do Óleo Entre A Fase Resina E Fase Solução No Equilíbrio Para Os Ensaio Com (●) Butanol E (▲) Butanol + Hexano.....	137
Figura 5.3.2.3.1 – Comportamento Da Água Em Solução No Equilíbrio Com Relação À Concentração De Ácido (Butanol + Ácido A 25° C). (▲) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução.	142
Figura 5.3.2.3.2 - Comportamento Da Água Em Solução No Equilíbrio Com Relação À Concentração De Ácido (Butanol + Ácido A 50° C). (▲) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução.	143
Figura 5.3.2.3.3 - Comportamento Da Água Em Solução No Equilíbrio Com Relação À Concentração De Ácido (Butanol + Ácido + Óleo A 25° C). (▲) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução.	144
Figura 5.3.2.3.4 - Comportamento Da Água Em Solução No Equilíbrio Com Relação À Concentração De Ácido (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido A 25° C). (▲) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução.	145

Figura 5.3.2.3.5 - Comportamento Da Água Em Solução No Equilíbrio Com Relação À Concentração De Ácido (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido + Óleo A 25° C). (▲) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução.....	146
Figura 5.3.2.3.6 - Comportamento Da Água Em Solução No Equilíbrio Com Relação À Concentração De Ácido (60 % Butanol + 40 % Hexano + Ácido A 25 °C). (▲) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução.	147
Figura 5.3.2.3.7 – Distribuição Da Água Entre A Fase Resina E Fase Solução (Butanol + Ácido, A 25° C).....	149
Figura 5.3.2.3.8 – Distribuição Da Água Entre A Fase Resina E Fase Solução (Butanol + Ácido, A 50° C).....	150
Figura 5.3.2.3.9 – Distribuição Da Água Entre A Fase Resina E Fase Solução (Butanol + Ácido + Óleo, A 25° C).	151
Figura 5.3.2.3.10 – Distribuição Da Água Entre A Fase Resina E Fase Solução (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido, A 25° C).....	152
Figura 5.3.2.3.11 – Distribuição Da Água Entre A Fase Resina E Fase Solução (80 % Butanol + 20 % Hexano + Ácido + Óleo, A 25° C).	153
Figura 5.3.2.3.12 – Distribuição Da Água Entre A Fase Resina E Fase Solução (60 % Butanol + 40 % Hexano + Ácido, A 25° C).....	154
Figura 5.4.1 – Curva De Equilíbrio Típica.	156
Figura 5.4.2 – Curva De Cinética E Modelagem (Etanol + 8 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).....	158
Figura 5.4.3 – Curva De Cinética E Modelagem (Etanol + 9 % Ácido, A 25° C E 760 Rpm).....	159
Figura 5.4.4 – Curva De Cinética E Modelagem (Etanol + 9 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).....	160
Figura 5.4.5 – Variação No Valor De D_{ef} Com Relação À Concentração De Ácido Inicial Na Solução.	162
Figura 5.4.6 – Curva De Cinética E Modelagem (Butanol + 15 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).	163
Figura 5.4.7 – Curva De Cinética E Modelagem (80 % Butanol + 20 % Hexano + 15 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).....	164
Figura 5.4.8 – Curva De Cinética E Modelagem (Butanol + Óleo + 15 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).....	165
Figura 5.4.9 – Curva De Cinética E Modelagem (80 % Butanol + 20 % Hexano + Óleo + 15 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).	166
Figura 5.4.10 – Representação Do Possível Impedimento Causado Pelo Óleo Nos Poros Da Matriz Da Resina De Troca Iônica (Alther, 1996).	167
Figura 5.4.11 – Comportamento Do Óleo No Ensaio Cinético (Butanol + Óleo + 15 % Ácido, A 25° C E 922 Rpm).....	168
Figura 5.4.12 – Comportamento Do Óleo No Ensaio Cinético (80 % Butanol + 20 % Hexano + Óleo + 15 % Ácido, A 25° C E 922rpm).	169
Figura 5.4.13 – Variação No Valor De D_{ef} Com Relação À Concentração De Ácido Na Solução Inicial.	174

Figura 5.5.1.2 – Curva De Ruptura Comparativa Entre As Resinas (▲) Amberlite Fpa C198 (Hidrofílica) E (○) Amberlyst A26 Oh (Hidrofóbica).....	182
Figura 5.5.1.3 – Curva De Ruptura Para Ensaio Em Butanol + Ácido, A 25° C.	185
Figura 5.5.1.4. – Comportamento Da Água No Ensaio De Ruptura Em Butanol + Ácido, A 25° C (■) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução De Saída.	186
Figura 5.5.1.5 – Curva De Ruptura Para (●) O Ácido E (■) O Óleo No Ensaio Em Butanol + Ácido + 24 % De Óleo A 25° C.	187
Figura 5.5.1.6 – Comportamento Da Água No Ensaio De Ruptura Em Butanol + 24 % De Óleo + Ácido A 25° C (■) Água Formada Na Troca Iônica E (●) Água Total Na Solução De Saída.	188
Figura 5.5.2.1 – Curvas De Ruptura Obtidas Dos Ensaios Do Planejamento Experimental. (●) Ensaio 1, (◇) Ensaio 2, (△) Ensaio 3, (▲) Ensaio 4, (×) Ensaio 5, 6 E 7, (+) Ensaio 8, (■) Ensaio 9, (○) Ensaio 10 E (◆) Ensaio 11.....	191
Figura 5.5.2.2 – Curvas De Ruptura Para O Ponto Central, As Repetições Feitas Em Mesmas Condições. (◇) Ensaio 5, (□) Ensaio 6 E (△) Ensaio 7.	192
Figura 5.5.2.3 - Superfície De Resposta Para A Eficiência De Utilização (Ef) (Efeito Da Concentração E Vazão).	197
Figura 5.5.2.4 – Curva De Ruptura Para O Ensaio De Vazão = 3,5 MI/Min E Teor De Ácido = 6,5 %. Curva De Ruptura Para O Óleo (■), Curva De Ruptura Para O Ácido (◆).	198
Figura 5.5.2.5 – Comportamento Da Água No Ensaio De Ruptura De Vazão = 3,5 MI/Min E Teor De Ácido = 6,5 %. (■) Curva De Água Formada Na Troca Iônica E (●) Curva De Água Total Na Solução De Saída.	200
Figura 5.5.3.1 – Curvas De Ruptura Para Os Ensaios Com Proporção Hexano (%):Butanol (%) De (●) 0:100, (◇) 17:83, (■) 40:60, (△) 60:40, (×) 80:20, (▲) 100:0.	203
Figura 5.5.3.2 - Curva De Ruptura Para O Ensaio De Proporção Hexano:Butanol 17:83. Curva De Ruptura Para O Óleo (■), Curva De Ruptura Para O Ácido (●).	205
Figura 5.5.3.3 – Comportamento Da Água No Ensaio Com Solvente De Proporção Hexano:Butanol 17:83. (■) Curva De Água Formada Na Troca Iônica E (●) Curva De Água Total Na Solução De Saída.	206
Figura 5.5.3.4 - Curva De Ruptura Para O Ensaio De Proporção Hexano:Butanol 100:0. Curva De Ruptura Para O Óleo (■), Curva De Ruptura Para O Ácido (●).	208
Figura 5.5.3.5 – Comportamento Da Água No Ensaio De Proporção Hexano:Butanol 100:0. (■) Curva De Água Formada Na Troca Iônica E (●) Curva De Água Total Na Solução De Saída.....	209
Figura 5.5.4.1.1 - Curvas De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio Do Mestrado Em Sistema Etanólico De Vazão = 31ml/Min E Teor De Ácido $C_o = 4\%$ (● Experimental, _ Modelo).	213
Figura 5.5.4.1.2 - Curva De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio Do Mestrado Em Sistema Etanólico De Vazão = 16,5 MI/Min E Teor De Ácido $C_o = 5\%$ (● Experimental, _ Modelo).	214
Figura 5.5.4.1.3. – Comportamento Da Difusividade Efetiva (D_{ef}) Com Relação À Acidez Na Solução Inicial. (△) Dados Modelados Nos Ensaio De Cinética E (○) Dados Obtidos A Partir Das Curvas De Ruptura.	221

Figura 5.5.4.2.1 - Curva De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio Em Butanol + 8 % Óleo + 2 % Ácido A 25° C (♦ Experimental, _ Modelo).....	228
Figura 5.5.4.2.2 - Curva De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio Em Butanol + 24 % De Óleo + 2 % De Ácido A 25° C (♦ Experimental, _ Modelo).	229
Figura 5.5.4.2.3 – Comportamento Da Difusividade Efetiva (D_{ef}) Com Relação Ao Teor De Óleo Na Solução.	232
Figura 5.5.4.2.4 – Comportamento Da Viscosidade Da Solução Com Relação Ao Teor De Óleo Na Solução.	233
Figura 5.5.4.2.5 – Comportamento Da Difusividade Efetiva (D_{ef}) Com Relação A Acidez Na Solução. (○) Dados Modelados Da Cinética E (△) Dados Modelados Da Ruptura.....	234
Figura 5.5.4.3.1 - Curva De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio A Vazão De 5 MI/Min + Teor De Ácido De $C_o = 6,5$ % Em Butanol + 34 % De Óleo, A 25° C (♦ Experimental, _ Modelo).	239
Figura 5.5.4.3.2 - Curva De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio A Vazão De 3,5 MI/Min + Teor De Ácido De $C_o = 6,5$ % Em Butanol + 34 % De Óleo, A 25° C (♦ Experimental, _ Modelo).	240
Figura 5.5.4.3.3 - Curva De Ruptura Experimental E Ajustada Para O Ensaio A Vazão De 4 MI/Min + Teor De Ácido De $C_o = 9$ % Em Butanol + 34 % De Óleo, A 25° C (♦ Experimental, _ Modelo).	241
Figura 5.5.4.3.4 – Comportamento Da Difusividade Efetiva (D_{ef}) Com Relação A Acidez Na Solução. (△) Dados Modelados Da Cinética E (○) Dados Modelados Da Ruptura.....	244
Figura 5.5.4.4.1 - Curva De Ruptura E Modelo Para O Ensaio Com Proporção Butanol:Hexano De 60:40.	248
Figura 5.5.4.4.2 - Curva De Ruptura E Modelo Para O Ensaio Com Proporção Butanol:Hexano De 20:80.	249
Figura 5.5.4.4.3 - Curva De Ruptura E Modelo Para O Ensaio Com Proporção Butanol:Hexano De 0:100.	250
Figura 5.5.4.4.4 – Comportamento Da Difusividade Efetiva (D_{ef}) Com Relação Ao Teor De Hexano.	253
Figura 5.5.4.4.5 – Comportamento Da Viscosidade Da Solução Com Relação Ao Teor De Hexano.	254
Figura 5.5.4.4.6 – Comportamento Da Difusividade Efetiva (D_{ef}) Com Relação À Acidez Na Solução. (●) Dados Modelados Da Cinética E (▲) Dados Modelados Da Ruptura.	255
Figura 5.6.1 – Curva De Ruptura Para O Ensaio Com Óleo Degomado. (●) Curva Para O Ácido E (▲) Curva Para O Óleo.	267
Figura 5.6.2 – Aproximação Da Curva De Ruptura Para O Ácido No Ensaio Com Óleo Degomado.	268
Figura 5.6.3 – Comportamento Da Água No Ensaio Com Óleo Degomado. (■) Curva De Água Formada Na Troca Iônica E (●) Curva De Água Total Na Solução De Saída.	269
Figura 6.1.1 – Fluxograma Do Processo De Desacidificação De Óleo Bruto Por Resina De Troca Iônica E Recuperação Do Solvente Butanol.	274

Figura 6.2.1 – Fluxograma Do Processo De Desacidificação De Óleo Bruto Por Resina De Troca Iônica E Recuperação Do Solvente (10 % Hexano + 90 % Butanol).**280**

Figura 6.2.2 – Fluxograma Do Processo De Desacidificação De Óleo Bruto Por Resina De Troca Iônica E Recuperação Do Solvente (20 % Hexano + 80 % Butanol).**281**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.6.2.1 – Estimativa De Desvio No Truncamento Da Serie.	49
Tabela 3.6.3.1 – Efeito Da Dispersão No Leito Em Função De Peclet.	63
Tabela 3.6.3.2 – Propriedades Dos Solventes.....	69
Tabela 4.2.1.1.1 – Composição Do Ácido Oléico Comercial Utilizado.....	73
Tabela 4.2.1.1.2 – Composição Em Ácidos Graxos Do Óleo De Farelo De Arroz Utilizado.	75
Tabela 4.2.1.1.3 – Composição Em Ácidos Graxos Do Óleo De Soja Degomado Utilizado.	76
Tabela 4.2.1.1.4 – Composição Em Triacilglicerol Para O Óleo Degomado De Soja Antes Do Processo De Desacidificação.....	77
Tabela 4.2.1.2.1 – Teores De Água Nos Solventes	78
Tabela 4.2.1.3.1 – Características Das Resinas Testadas ^a	79
Tabela 4.2.2.1.1 - Condições Das Análises.....	82
Tabela 4.2.2.2.1 - Teores De Água Na Resina.	83
Tabela 5.2.1 – Capacidades Das Resinas Em Diferentes Condições E Respectivos Teores De Água Após Tratamento.	99
Tabela 5.3.2.1.1 – Valores De q^* Para Balanço De Massa E Experimental.....	109
Tabela 5.3.2.1.2 – Ensaio Para Balanço De Óleo.....	110
Tabela 5.3.2.2.1 – Ensaio De Equilíbrio.	113
Tabela 5.4.1 – Valores De Difusividade Efetiva (D_{ef}) Ácido Oléico Em Meio Etanólico E Desvio De Ajuste.	161
Tabela 5.4.2 – Valores De Difusividade Efetiva (D_{ef}) E Erro Da Modelagem.....	173
Tabela 5.5.1 – Condições Dos Ensaio Em Coluna.	180
Tabela 5.5.1.2 – Áreas A1, A2 E A3 E Eficiências De Utilização (Ef) E Recuperação (Er).	183
Tabela 5.5.2.1 – Parâmetros Do Planejamento Experimental.....	189
Tabela 5.5.2.2 - Planejamento Experimental 2 ² Para Otimização Do Processo Em Coluna.	190
Tabela 5.5.2.3 – Áreas A1, A2 E A3 E Eficiências De Recuperação (Er) E De Utilização (Ef).....	195
Tabela 5.5.3.1 – Condições Dos Ensaio Realizados Com Relação Ao Solvente.....	202
Tabela 5.5.3.2 – Áreas A1, A2 E A3 E Eficiências Utilização (Ef) E Recuperação (Er).....	204
Tabela 5.5.4.1.1 – Comparação Entre Parâmetros Obtidos Das Curvas Experimentais E Ajustados Do Ensaio Em Solvente Etanólico + Ácido Oléico (Mestrado). Valores De Eficiências (Er) E (Ef), Capacidades, Razão Entre Capacidades (C_{a1}/Q_m E C_c/Q_m) E Valores Dos Parâmetros Do Modelo D_m , D_{ef} E Ez	216
Tabela 5.5.4.2.1 – Comparação Entre Parâmetros Obtidos Das Curvas Experimentais E Ajustadas Para O Ensaio Em Butanol Com Concentração Variável De Óleo. Valores De Eficiências De	

Utilização (Ef) E Recuperação (Er), Capacidade, Razão C_{a1}/Q_m E C_c/Q_m E Valores Dos Parâmetros Do Modelo D_m , D_{ef} E Ez	230
Tabela 5.5.4.3.1 – Comparação Entre Parâmetros Obtidos Das Curvas Experimentais E Ajustadas Para O Ensaio Em Butanol. Valores De Eficiências De Utilização (Ef) E Recuperação (Er), Capacidades E Razão De Capacidades C_{a1}/Q_m E C_c/Q_m . Valores Dos Parâmetros Do Modelo D_m , D_{ef} E Ez	242
Tabela 5.5.4.4.1 – Comparação Entre Parâmetros Obtidos Das Curvas Experimentais E Ajustadas Para O Ensaio Com Mistura De Solventes (Hexano + Butanol). Valores Para Eficiências De Utilização (Ef) E Recuperação (Er), Capacidades, Razão De Capacidades (C_{a1}/Q_m E C_c/Q_m) E Valores Dos Parâmetros Do Modelo D_m , D_{ef} E Ez	251
Tabela 5.6.1 – Valores De Índice De Iodo E Saponificação Para O Óleo.....	263
Tabela 5.6.2 – Composição Em Ácidos Graxos Do Óleo De Soja Degomado Após Processamento De Desacidificação.	264
Tabela 5.6.3 – Composição Em Ácidos Graxos Para Óleo De Soja Segundo Codex E Anvisa.	265
Tabela 4.6.4 – Composição Em Triacilglicerol Para O Óleo Degomado De Soja Após Processo De Desacidificação.....	266
Tabela 6.1.1 – Condições De Operação Para O Processo De Desacidificação De Óleo Bruto Com Resina De Troca Iônica E Solvente Butanol.	276
Tabela 6.2.1 – Condições De Operação Para O Processo De Desacidificação De Óleo Bruto Com Resina De Troca Iônica E Solventes 10 % Hexano + 90 % Butanol.....	284
Tabela 6.2.2 – Condições De Operação Para O Processo De Desacidificação De Óleo Bruto Com Resina De Troca Iônica E Solventes 20 % Hexano + 80 % Butanol.....	287

RESUMO

Alguns óleos vegetais são sensíveis às condições drásticas do processo de refino, físico ou químico, podendo assim apresentar problemas quando submetidos a estes processos, tais como perda de substâncias desejáveis, como os compostos nutracêuticos, escurecimento do óleo, além de perdas elevadas de óleo neutro. Desta forma a busca de alternativas no processamento de óleos vegetais se torna relevante. O processo de extração líquido-líquido vem sendo estudado como alternativa para a desacidificação destes óleos vegetais, pois utiliza condições brandas de processo. No entanto, esta técnica apresenta a desvantagem de demandar grandes volumes de solvente para a extração, havendo a necessidade de recuperação do solvente usado para sua futura reutilização. As resinas de troca iônica vêm sendo utilizadas em muitos segmentos da indústria de alimentos, para separação e purificação de ácidos orgânicos. Assim, resinas de troca iônica e de adsorção podem ser empregadas como complemento da extração líquido-líquido, em particular na remoção de ácidos graxos da corrente de extrato e na recuperação do solvente para sua reutilização posterior. Contudo, identifica-se também um potencial uso da resina de troca iônica na desacidificação direta de óleos vegetais brutos, sugerindo assim uma nova alternativa à desacidificação de óleos vegetais sensíveis às condições dos refinamentos tradicionais, uma vez que este processo também opera em condições brandas como a extração líquido-líquido, porém não necessita de grandes volumes de solvente para a desacidificação. Além disso, esta nova alternativa de refino permite que parte do solvente utilizado na extração de óleo da semente, polpa ou farelo, possa ser utilizada como solvente do processo de troca iônica, podendo ser misturado a outros solventes ou até mesmo substituído por outros na extração de óleo, uma vez que estudos vêm sendo feitos para substituir o hexano da extração devido à sua periculosidade. Este novo processo ainda visa reciclar todo o solvente utilizado para posterior reutilização no processo de refino. A nova alternativa também pode gerar eliminação de algumas etapas do processo tradicional de refino de óleos, uma vez que na proposta o hexano da extração pode ser parcialmente utilizado na troca

iônica e eliminado completamente do óleo neutro em apenas uma coluna de destilação que pode operar a até 140° C, condição branda para alguns óleos nos quais se quer preservar características nutracêuticas. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo estudar sistemas modelo que simulassem a corrente de extrato da extração líquido-líquido (etanol + ácido oléico) e sistemas modelo que simulassem uma corrente de saída da extração de óleos vegetais (solventes butanol e/ou hexano + ácido oléico e solventes butanol e/ou hexano + ácido oléico + óleo vegetal), quanto à capacidade da resina de troca iônica remover a acidez livre daquelas correntes. Desta forma, os comportamentos destes sistemas em resina de troca iônica foram investigados. Foram realizados estudos de equilíbrio, cinética e em coluna (sistema contínuo), com respectivas modelagens a fim de obter parâmetros que descrevessem o comportamento de troca iônica para os sistemas propostos. Bons resultados foram obtidos, demonstrando o potencial para uso da resina para os fins propostos. Por fim, uma nova alternativa de processamento de óleos pode ser formulada empregando-se resinas de troca iônica.

ABSTRACT

Some edible oils are sensitive to the drastic conditions of the caustic and physical refining, some difficulties arise when such processes were used, like losses of neutral oil and nutraceutical substances. In this way, the investigation of new alternatives of processing edible oils is relevant. The liquid-liquid process has been investigated as alternative for the deacidification of such oils, because it uses mild conditions of processing. But this process has the disadvantage of demanding large amounts of solvent for the extraction, so that the solvent needs to be recovered for posterior utilization. Ion exchange resins have been used in many areas, for purification and separation of organics acids. In this way, it could be used as a complement of the liquid-liquid extraction, for removing fatty acids from the extract stream and recovering the solvent for posterior use. A potential use of ion exchange resins to directly deacidify crude oil was also identified, so a new alternative to the deacidification of edible oils that are sensitive to the drastic conditions of traditional refining was proposed. This new alternative of refining can use the solvent (hexane) employed in the extraction of the oil as solvent of the ion exchange process. This solvent could be mixed with other solvents or substituted by other less dangerous. In this new process a further objective is the recovery of all solvent used for posterior reutilization. This new process could eliminate some steps of the traditional refining, once that the hexane could be used partially on the ion exchange process and eliminate from the refined oil in only one stage, in mild conditions that preserve the nutraceutics characteristics of some oils. In this way, this work has as objectives the investigation of the deacidification by ion exchange resins of systems that simulate the extract of liquid-liquid extraction (ethanol + oleic acid) and systems that simulate the outlet stream of oil extraction from the seeds (solvent butanol or/and hexane + oleic acid and solvent butanol or/and hexane + oleic acid + rice oil). So the behavior of these systems in ion exchange resins was investigated. Experimental studies of equilibrium, kinetics and breakthrough were conducted and an appropriate modeling of the experimental results was also performed. The objective was to determine the parameters that describe the

process of ion exchange for investigating the viability of using ion exchange resins in new processes of refining. Good results were obtained, indicating the possibility of using ion exchange resins for removing fatty acids from organic solutions.

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

No processo de obtenção da maioria dos óleos comestíveis é essencial a remoção de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto, porém a remoção destes ácidos pode ser onerosa, demandando grande consumo energético e de insumos químicos, além de poder gerar danos sensoriais aos óleos tratados e grande perda de óleo neutro e nutracêuticos presentes em alguns óleos. Assim, o estudo de uma nova alternativa de desacidificação de óleos que minimize os problemas do processo é um tema de pesquisa relevante, que vem sendo investigado no EXTRAE (FEA/UNICAMP) já há alguns anos.

O processo de refino por extração líquido-líquido já foi amplamente investigado, usando diferentes óleos e solventes alcoólicos. O óleo de farelo de arroz vem sendo largamente estudado na extração líquido-líquido, devido às dificuldades encontradas em seu processamento por métodos convencionais de refino, incluindo a grande perda de óleo neutro e de nutracêuticos (RODRIGUES *et al.*, 2003 e RODRIGUES *et al.*, 2004). Este foi o óleo selecionado para os estudos apresentados nesta tese.

Atualmente tem-se buscado estudar o tratamento das correntes que saem do extrator líquido-líquido, em particular a corrente de extrato (rica em solvente), utilizando-se resinas de troca iônica, para que recuperação do solvente se torne viável, devido ao grande volume utilizado deste, na extração líquido-líquido. A vantagem de utilizar a resina de troca iônica está na baixa demanda de energia, baixa necessidade de volume de insumos químicos, além da vantagem desta ser totalmente regenerável e reutilizável por várias vezes.

Sendo assim, acredita-se que a utilização da resina de troca iônica possa ser um possível complemento da extração líquido-líquido, podendo ser empregada para recuperar o solvente da corrente de extrato, removendo ácidos graxos livres da mesma e viabilizando sua posterior reutilização.

Estudos do comportamento de resinas de troca iônica na remoção de ácidos graxos livres, de um sistema modelo contendo solução de etanol + ácido oléico já foi realizado (CREN e MEIRELLES, 2005), sendo verificado grande potencial de uso da resina para a remoção de ácidos graxos de solução alcoólica.

Estudos de equilíbrio em sistemas alcoólicos + ácido linoléico em resina de troca iônica forte foram realizados (Projeto IC FAPESP – 06/03788-4). Assim como estudos em processos contínuos (coluna de troca iônica) para sistemas com isopropanol + ácido oléico (Projeto IC FAPESP – 06/07006-0) e com isopropanol + ácido oléico + óleo vegetal (Projeto IC FAPESP – 06/07006-0 extensão).

Contudo, os sistemas realmente encontrados na corrente de extrato da extração líquido-líquido são mais complexos, envolvendo diferentes componentes. Além disso, poucos estudos vêm sendo encontrados na literatura, de processos envolvendo resina de troca iônica e sistemas multicomponentes, ou com relação à utilização e ao comportamento da resina de troca iônica em meios orgânicos. O estudo do efeito do ambiente reacional sobre a performance da resina é um aspecto muito importante do problema, a fim de viabilizar diversas aplicações industriais desta técnica de separação, já que a maioria dos sistemas em processos encontrados nas indústrias são muito complexos e, por vezes, ricos em solventes orgânicos.

Contudo, o trabalho prévio realizado com resinas de troca iônica para remoção de acidez de sistemas que simulassem a corrente de extrato da extração líquido-líquido apontou para um potencial uso da resina para a desacidificação de óleos vegetais brutos, gerando assim mais uma alternativa à desacidificação por métodos convencionais que podem gerar danos aos óleos, sendo o processo em resina brando e com baixa demanda de solvente.

No processamento convencional de óleos vegetais, o hexano utilizado na extração do óleo deve ser removido do produto até teores, de no máximo, 1 mg/kg (KARLESKIND, 1996), sendo necessária assim a utilização de várias etapas e equipamentos para desolventização completa do óleo (feita em evaporadores e coluna de destilação, até teores de 500-1000 mg/kg no óleo bruto, e durante o refino físico ou desodorização, até o teor máximo especificado), o que gera altos

custos e consumo energético, além de gerar danos e perdas de características desejáveis em alguns óleos, devido às condições drásticas.

Na alternativa proposta de uso de resinas de troca iônica para desacidificação direta de óleos brutos, algumas etapas do processo convencional podem ser eliminadas (evaporadores e desodorizador), gerando economia no processo de refino de óleos. Por exemplo, a etapa de desodorização, poderia ser eliminada, no caso de processamento de óleos onde se quer preservar características naturais. Esta etapa é utilizada hoje em dia para eliminar parte do hexano no óleo neutro, além de eliminar odores indesejáveis.

Na nova alternativa, o solvente da extração de óleo (hexano) pode ser aproveitado (necessitando apenas de uma pré-concentração) para o processo de desacidificação por troca iônica, não sendo necessário eliminá-lo totalmente em etapas anteriores à desacidificação. Ele pode ser eliminado totalmente em apenas uma coluna de destilação em condições de até 140° C, temperatura que ainda garante presença de substâncias desejáveis em alguns óleos, podendo ser eliminada assim, algumas etapas do processo convencional de refino de óleos hoje empregada (evaporadores), gerando maior qualidade ao óleo e menor custo de processo, uma vez que os solventes empregados também podem ser recuperados e reutilizados quase que totalmente. Além disso, como se sabe, o hexano possui desvantagens devido as suas características de inflamabilidade e impacto ambiental (toxicidade). Vários outros solventes estão sendo investigados como possíveis substituintes. No novo processo, outros solventes (ou misturas) poderiam ser utilizados na extração de óleos, podendo os mesmos serem empregados na desacidificação por troca iônica.

Este projeto teve como objetivo o estudo do processo de desacidificação utilizando-se resinas de troca iônica. Num primeiro momento, buscou-se verificar o desempenho da resina de troca iônica, na capacidade de recuperar o solvente, de sistemas que simularam a corrente de extrato da extração líquido-líquido, tornando o processo viável como um todo. Posteriormente um potencial uso da resina de troca iônica foi apontado e investigou-se a desacidificação direta de sistemas, simulando a corrente de óleo bruto vinda da extração.

Assim, foram investigados sistemas modelo que simulam a corrente de extrato da extração líquido-líquido, com 2 tipos de componentes (ácido oléico + solvente alcoólico) e que simulam a corrente de óleo da extração, com 3 tipos de componentes (ácido oléico + óleo de arroz + solvente alcoólico), sendo os solventes envolvidos nos estudos o etanol, butanol e hexano. Maior ênfase se deu ao estudo de sistemas modelos, que simulam a corrente de saída da extração de óleo bruto, a fim de verificar o comportamento destes, quanto à troca iônica, realizando estudos de equilíbrio, cinética e ensaios de ruptura em coluna. Modelagem matemática foi realizada de todos os estudos, a fim de se obter informações sobre parâmetros que definem o sucesso do processo de troca iônica. Por fim, um novo processo de desacidificação empregando resina de troca iônica foi proposto.

Estes estudos tornam-se importantes, para possíveis aplicações em grande escala, do processo de recuperação/ remoção em sistemas multicomponentes com resinas de troca iônica. Uma vez que na prática, os processos encontrados industrialmente, principalmente na indústria de alimentos, geralmente envolvem sistemas complexos e multicomponentes, por vezes em meios não aquosos. Assim, a compreensão do comportamento destes sistemas pode permitir o desenvolvimento de novos processos de refino e purificação.

CAPÍTULO 2

2 - PROPOSTA DE INVESTIGAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho propôs investigar a remoção de ácido graxo livre por resina de troca iônica em meio orgânico (etanol, butanol, hexano) com ou sem óleo vegetal, com o objetivo de utilizar este processo na recuperação de solvente da extração líquido-líquido, ou em um novo método alternativo de refino direto de óleo vegetal bruto.

Objetivos para alcance da proposta:

- 1) Estudo do comportamento de hidratação da resina, importante para o sucesso do processo, uma vez que influi na capacidade de *swelling* (encharcamento) e de remoção e acesso aos poros da resina.
- 2) Estudo de equilíbrio, para 2 tipos de sistemas: binários (butanol e/ou hexano + ácido oléico) e ternários (butanol e/ou hexano + ácido oléico + óleo de farelo de arroz). Modelagem matemática das isotermas obtidas, utilizando o procedimento NLIN do SAS[®] e obtendo-se parâmetros como q_m e K_d , que representam, respectivamente, a capacidade de remoção da resina e a constante de dessorção/adsorção.
- 3) Estudo da cinética, para sistemas do tipo (etanol + ácido oléico), complementando trabalho anterior do mestrado, e para sistemas do tipo (butanol e/ou hexano + ácido oléico) e (butanol e/ou hexano + ácido oléico + óleo de farelo de arroz). Modelagem das curvas cinéticas obtidas, utilizando o procedimento NLIN do SAS[®] e obtendo-se como parâmetro a difusividade efetiva (D_{ef}) na estrutura do sólido.
- 4) Estudo em coluna, para sistemas do tipo (etanol + ácido oléico), complementando trabalho anterior do mestrado (modelagem), e para sistemas do tipo (butanol + ácido oléico) e (butanol e/ou hexano + ácido oléico + óleo de farelo de arroz). Modelagem das curvas de ruptura, utilizando o pacote

CHROMATOGRAPHY do ASPEN[®], definindo parâmetros como E_z (dispersão axial), D_m (difusividade no filme líquido) e D_{ef} (difusividade efetiva). Este último foi o parâmetro de ajuste, permitindo comparação com os valores de D_{ef} obtidos dos ensaios de cinética. Além da modelagem, puderam ser obtidos parâmetros como eficiências de utilização e recuperação da coluna, assim como sua capacidade. Um estudo de planejamento experimental, com análise de superfície de resposta, também foi realizado a fim de se otimizar as condições de operação da coluna, como vazão e concentração de ácido.

5) Simulação em programa computacional ASPEN PLUS[®] de um processo de refino de óleo vegetal bruto, empregando-se resina de troca iônica.

6) Realização de um ensaio real em coluna de resina de troca iônica, empregando-se óleo degomado de soja + 20 % hexano + 80 % butanol.

CAPÍTULO 3

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - ÓLEOS VEGETAIS: IMPORTÂNCIA ECONÔMICA, ASPECTOS NUTRICIONAIS E FÍSICO-QUÍMICOS.

Os óleos vegetais são substâncias com baixíssima solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos apolares, possuem natureza hidrofóbica e são basicamente ésteres de ácidos graxos de alta massa molar e glicerol, os chamados triacilgliceróis (BOBBIO e BOBBIO, 1995). Óleos vegetais brutos são compostos por cerca de 97 % de triacilgliceróis, sendo a maioria dos outros compostos constituída pela decomposição destes, como mono e di-acilgliceróis, ácidos graxos livres, ou ainda fosfolipídeos, ceras, esteróis, vitaminas, pigmentos, hidrocarbonetos e metais, sendo os cinco últimos reconhecidos como material insaponificável, que não sofrem reação em meio alcalino e são solúveis em solvente.

Os óleos vegetais contribuem na preservação e preparação de alimentos, conferem cor, sabor, melhorando a aparência e palatabilidade. Estes ainda possuem grande importância para o funcionamento e sobrevivência dos seres vivos, exercendo varias funções no organismo, além de prover energia e ser fonte de ácidos graxos essenciais.

Segundo DECKERE e KORVER (1996), um balanço adequado das quantidades de ácidos graxos (saturados, mono e poliinsaturados, $\omega 3$ e $\omega 6$) ingeridos na dieta diária é importante, pois protege o organismo contra doenças crônicas, como as cardiovasculares. Óleos vegetais, como os de canola, milho, soja, girassol, apresentam quantidades apreciáveis de ácido linoléico ($\omega 6$), essencial ao organismo; os teores são respectivamente de 15-30 %, 34-62 %, 44-62 %, 55-75 %, em relação ao total de ácidos graxos (ANVISA, 1999). O óleo de milho também contém níveis apreciáveis de tocoferóis e tocotrienóis, entre 331 mg/kg e 3716 mg/kg no total. O óleo de palma também é rico em caroteno (pró-vitamina A), contendo cerca de 500 mg/kg a 2000 mg/kg (FAO, 1996).

Óleo de farelo de arroz

O potencial mundial de produção do óleo de farelo de arroz é significativo, cerca de 4.558 mil toneladas/ano (FAO, 2008). O Brasil apresenta quantidades bem menores (88 mil toneladas/ano) quando comparadas às dos países asiáticos, mas o potencial de produção do óleo de farelo de arroz é bom e passível de ser explorado. Atualmente, de acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization, 2008), a produção mundial de grãos aponta o arroz como o cereal de maior cultivo, sendo acompanhado pelo milho e trigo. Diante desse quadro geral na produção de arroz, assim como na quantidade de farelo obtida (calculada sobre 10% do grão), pode-se esperar um aumento também na produção do óleo de farelo de arroz.

O principal problema da produção deste tipo de óleo está na extração do mesmo, uma vez que ocorre rápida deterioração do óleo ainda no farelo pela ação de enzimas lipolíticas, ativadas na fase de polimento do grão, o que aumenta a acidez deste óleo. Contudo, alternativas para o refino devem ser investigadas a fim de viabilizar a produção deste óleo, visando à redução da acidez sem prejudicá-lo, minimizando as perdas.

Por outro lado, uma característica importante deste tipo de óleo é a presença de componentes antioxidantes e vitamínicos, como o γ -orizanol e vitamina E (tocoferol e tocotrienóis); para estes compostos, tem sido reportada atividade hipocolesterolêmica, além de serem poderosos agentes antioxidantes e de prevenção de doenças cardíacas, assim como de algumas formas de câncer, respectivamente (SEETHARAMAIAH e CHANDRASEKHARA, 1993; RONG *et al.*, 1997; EITENMILLER, 1997 e QURESHI *et al.*, 1997). O óleo de farelo de arroz bruto apresenta, em média, 2 % de γ -orizanol (SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO, 1998), sendo também um dos únicos óleos, ao lado do óleo de palma, que contém níveis significativos de tocotrienóis (1000 mg/kg) (McCASKILL e ZHANG, 1999).

Óleo de soja

O óleo de soja é o óleo mais importante produzido no mundo, totalizando cerca de 24 % da produção mundial, devido à qualidade e baixo custo (ABEQ, 2005).

Este óleo apresenta como características principais, o alto teor de triacilgliceróis insaturados e a presença de antioxidantes como tocoferóis. Quantidades apreciáveis de ácido linoléico ($\omega 6$), essencial ao organismo, também são encontradas neste óleo. Os teores são de 44 % a 62 %, em relação ao total de ácidos graxos (ANVISA, 1999).

Potencial de mercado

Os óleos vegetais, além de possuírem uma importância essencial para a saúde humana, também exercem um papel muito importante na economia mundial. Segundo a ABIA (Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos, 2007), hoje o setor industrial de óleos e gorduras ocupa a terceira colocação no *ranking* dos principais setores de produtos alimentícios, no mundo. Além disso, este mercado apresenta-se com grande potencial de crescimento para os próximos anos, uma vez que a demanda por óleos vegetais terá crescimento recorde, segundo o IEA (Instituto de Economia Agrícola, 2007). Acredita-se que o consumo mundial de óleos vegetais, derivados da soja e de outras plantas, registrará expansão recorde de 27 % até 2010, devido à demanda por parte dos setores de alimentos e biocombustíveis. A utilização desse tipo de óleo totalizará 121 milhões de toneladas/ano até 2010 (IEA, Instituto de Economia Agrícola, 2007). O consumo de óleos utilizados em produtos alimentícios derivados da canola, do cacau e da soja responderá por 13 milhões de toneladas desse aumento. Os biocombustíveis gerarão um acréscimo de 12 milhões de toneladas.

Segundo a ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, 2007) e ABOISSA – óleos vegetais (2007), o consumo interno de óleo de soja, um dos principais óleos produzidos e consumidos no mundo, em 1999 era

de 2.820 mil toneladas e em 2007, o consumo aumentou para 4.100 mil toneladas. A produção no mesmo período aumentou de 4.142 mil toneladas para 6.200 mil toneladas, juntamente com a diminuição da importação que era de 133 mil toneladas, para 50 mil toneladas. Mostra-se assim a potencial importância do mercado de óleos e gorduras no cenário nacional.

Quanto à capacidade instalada da indústria de óleos vegetais, verificou-se também um crescimento significativo no período de 2001 a 2007. A capacidade de processamento e de refino de óleo de soja em 2001 era de 107.950 e 16.168 toneladas/dia respectivamente, passando para 149.504 e 21.280 toneladas/dia em 2007 respectivamente, segundo a ABIOVE (2007).

Como se pode observar, o cenário mundial e nacional do setor de óleos e gorduras, quanto à demanda, mostra-se muito positivo, sendo de extrema relevância melhorias no processo produtivo, buscando cada vez mais qualidade, produtividade e economia.

3.2 - REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O refino de óleos vegetais é um termo genérico utilizado para denominar as etapas de purificação de óleos brutos, com o intuito de remover substâncias indesejáveis.

Uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais é a remoção de ácidos graxos livres, conhecida como neutralização ou desacidificação do óleo. A importância desta etapa reside no fato de que seu desempenho define o sucesso econômico do refino de óleos e gorduras, pois é nesta etapa que se tem a maior fonte de perda nas indústrias de óleos, influenciando no rendimento do óleo neutro obtido e no custo do processo. A remoção dos ácidos graxos livres dos óleos brutos se faz necessária para aumentar a estabilidade oxidativa e diminuir transtornos intestinais, oriundos do consumo de óleos com altos teores de acidez. A elevada acidez inicial é geralmente originada de hidrólises dos triacilgliceróis ao longo do processo de obtenção dos óleos vegetais. Um exemplo importante é a produção de óleo de farelo de arroz, que atualmente é reduzida,

pelo fato de que durante a extração, o conteúdo de ácidos graxos se torna elevado (podendo alcançar até 70 % do peso do óleo) devido à ação das lipases, o que acaba acarretando em elevada perda de óleo neutro, para ambos os processos de desacidificação tradicionais (ORTHOEFER, 1996; SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO, 1998; McCASKILL e ZHANG, 1999). A desacidificação dos óleos, procura reduzir os teores de ácidos graxos livres a níveis exigidos pela Legislação Brasileira, de no máximo 0,3 % (expresso em ácido oléico) no óleo comestível.

O refino também tem o objetivo de remover outros produtos indesejáveis presentes no óleo bruto, como: fosfolipídios, produtos de oxidação, metais, pigmentos, umidade, etc. Porém deseja-se que algumas substâncias, como carotenos, tocoferóis, tocotrienóis e γ -orizanol permaneçam no óleo refinado, devido a suas características antioxidantes e vitamínicas (KIM *et al.*, 1985).

A desacidificação de óleos vegetais é geralmente realizada por 2 métodos, o refino físico e o químico. Faz-se refino físico para óleos com alta acidez e teor de fósforo menor que 10 mg/kg. Este método é problemático principalmente por exigir condições extremas de operação, como baixa pressão, 3 a 6 mmHg, e alta temperatura, 220 a 271° C, podendo gerar impacto negativo sobre a qualidade final do produto. O refino físico baseia-se na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis nas condições de operação, logo, este processo é considerado como uma destilação dos ácidos graxos livres com arraste a vapor. Este processo não gera sabões, porém envolve alto custo energético, operacional e elevado investimento em equipamentos, além de ser inviável para óleos com elevado teor de fósforo (ANTONIASSI *et al.*, 1998; SHAH e VENKATESAN, 1989).

O refino químico é utilizado para óleos com baixa acidez e alto teor de fósforo, até 200 mg/kg. O método químico faz uso de solução de soda cáustica e temperaturas entre 50 a 90° C. Neste método, os ácidos graxos são transformados em sabão e são separados dos triacilgliceróis por centrifugação, após lavagem com água, pois tanto a solução alcalina quanto o sabão são insolúveis no óleo, mas solúveis em água. As centrífugas utilizadas neste processo são geralmente equipamentos muito caros (HARTMAN, 1971; ANTONIASSI *et al.*, 1998). Neste

método ocorre elevada perda de óleo neutro devido à saponificação do óleo pelo uso de excesso de soda, perdas devido ao arraste de óleo neutro pelo sabão ou formação de emulsão entre óleo e sabão.

As perdas de óleo neutro, para óleos de milho bruto contendo ácidos graxos livres entre 8 e 14 %, podem atingir de 15 a 25 % (LEIBOVITZ e RUCKENSTEIN, 1983) e cerca de 14 %, em refinarias brasileiras, para óleos com 4 % de acidez (ANTONIASSI *et al.*, 1998). Alguns óleos apresentam problemas durante o refino por um ou outro dos métodos tradicionais. Pode-se citar o óleo de algodão e de soja (JAWAD *et al.*, 1983) que não podem ser refinados pelo método físico, devido à fixação da cor escura, atribuída à oxidação de compostos ou pigmentos, em função das altas temperaturas. Também o óleo de farelo de arroz, como já mencionado, apresenta problemas de perdas de óleo neutro, podendo chegar até 22 % para o refino químico, além das perdas de nutracêuticos quando se utilizam ambos os métodos tradicionais. Considerando o óleo de farelo de arroz bruto, que contém 2 % de γ -orizanol, no refino físico este teor pode ser reduzido a até 1 % e no refino químico a até 0,1 %. Os teores de tocoferóis e tocotrienóis também são afetados, principalmente na etapa de desodorização, na qual estes são destilados juntamente com as espécies mais voláteis (ORTHOEFER, 1996). Desta forma, mais uma vez, pode ser notado que a busca de novas alternativas para desacidificação de óleos se faz necessária e justificável, já que muitos óleos vegetais apresentam problemas sérios de refino pelos métodos tradicionais.

3.3 - REFINO DE ÓLEOS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Este novo processo de desacidificação vem sendo bem aceito como alternativa à desacidificação tradicional, pois consome menos energia, é realizado à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, e não faz uso de soluções de NaOH, sendo uma alternativa para óleos brutos com conteúdo de ácidos graxos livres relativamente alto, os quais podem ter perdas significativas de óleo neutro no refino químico, ou quando os teores de fósforo são inadequados para o refino físico ou ainda quando as temperaturas requeridas no processo físico geram

produtos de decomposição indesejáveis (BHATTACHARYYA *et al.*, 1987). Neste novo processo, as perdas de substâncias desejáveis dos óleos vegetais, como os antioxidantes naturais e vitaminas, são minimizadas.

A extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente ou líquida, é uma operação de separação dos constituintes de uma solução líquida, chamada alimentação, por contato íntimo com outro líquido adequado, que é imiscível ou parcialmente miscível, chamado solvente; este deve ter a capacidade de extrair um ou mais componentes desejados, os chamados solutos. Sendo assim, é necessária a demanda de grandes volumes de solvente.

Do processo de extração líquido-líquido, obtêm-se duas correntes, o *refinado*, solução residual da alimentação, pobre em solvente e com um ou mais solutos removidos pela extração, e a corrente de *extrato*, rica em solvente, contendo os solutos extraídos. As fases alimentação e solvente, são quimicamente bem diferentes e a separação dos componentes desejáveis ocorre devido às suas propriedades físico-químicas (TREYBAL, 1980). Como solvente de extração líquido-líquido para óleos vegetais tem-se sugerido os alcoóis de cadeia curta. Estudos já foram realizados na extração líquido-líquido, para sistemas ternários de óleos vegetais (milho e canola) + ácidos graxos + alcoóis não hidratados de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol, n-propanol) (BATISTA *et al.*, 1999a, b).

Estudos envolvendo sistemas ternários de óleos vegetais + ácidos graxos + isopropanol hidratado, na extração líquido-líquido, também foram reportados por SHAH e VENKATESAN (1989).

Outros estudos verificaram que o uso de etanol hidratado na extração líquido-líquido diminui a perda de óleo neutro, pois a água do solvente diminui a solubilização do óleo (GONÇALVES *et al.*, 2002; LO *et al.*, 1983 e ANTONIASSI *et al.*, 1995). Geralmente o solvente mais utilizado é o etanol, devido à sua seletividade favorável, baixa solubilidade e facilidade de separação das fases, além do baixo custo e disponibilidade.

Vários estudos de desacidificação de óleos por extração líquido-líquido, já foram realizados (RODRIGUES *et al.*, 2004 e 2003; PINA e MEIRELLES, 2000;

MONNERAT, 1995 e BATISTA *et al.*, 1999c). No entanto, um dos problemas da extração líquido-líquido é que a adição do solvente, ao mesmo tempo em que permite a desacidificação do óleo, gera correntes de refinado e extrato das quais o solvente deve ser recuperado, para sua posterior reutilização. Sendo assim, a busca de alternativas que complementem o processo de extração líquido-líquido, no que se diz respeito ao tratamento das correntes que saem do processo, em particular e principalmente a de extrato, visando tornar o processo de desacidificação de óleo vegetal por extração líquido-líquido viável como um todo, é de grande relevância.

3.4 – REFINO POR ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA

A partir dos resultados obtidos de estudos prévios, conforme mencionado anteriormente, onde se buscou aplicar resinas de troca iônica no processo líquido-líquido para recuperar solvente, em particular da corrente de extrato, rica em solvente, mas contendo óleo e ácidos graxos, observaram-se resultados promissores que levaram a um estudo onde a resina de troca iônica pudesse ser utilizada para refino direto de óleos vegetais brutos, substituindo assim a etapa de desacidificação por via física ou química, atualmente empregada nas indústrias de processamento de óleo. Este novo processo de desacidificação via resina de troca iônica, torna-se assim como a extração líquido-líquido, mais uma alternativa ao refino convencional de óleos. Desta forma, neste trabalho, atenção maior foi dada para estudos envolvendo sistemas que simulam a corrente de saída da extração de óleo.

Sabe-se que da extração de óleo, a miscela que deixa o extrator de óleo com solvente (hexano) atinge cerca de 25 a 30 % de óleo, (ANDERSON, 1996). Esta miscela pode ser concentrada em evaporadores até cerca 90 % ou mais de óleo (MILLIGAN e TANDY, 1974). Sendo assim, valores de misturas de solventes com estes teores de hexano e maiores foram empregados nos estudos. Desta forma objetiva-se utilizar o hexano como solvente do processo alternativo de refino por resina de troca iônica, sendo este apenas removido em etapas posteriores,

economizando etapas e gastos no processamento de óleos. Além disso, os solventes utilizados no processo alternativo de refino por troca iônica podem ser recuperados e reutilizados no processo, sendo assim reciclados.

Na literatura, encontram-se alguns casos de descoloração de óleo por adsorção (OK e HWAN, 2004), remoção de componentes minoritários de óleo de palma por adsorção (MAY e HAN, 2004), separação de tocoferóis de destilados com óleos oriundos da desodorização e desacidificação (AKIO e MASAKAZU, 1984), desacidificação de óleo por adsorção física (SHOUJIAN, 2007), remoção de acidez de óleo de fritura por adsorção (HYEONG e BONG, 2001), método de purificação de óleo em adsorção (YUKITAKA e KATSURO, 2002).

Desta forma, fica demonstrado o potencial do uso de resina para desacidificação de óleo vegetal além da inovação do desenvolvimento de um novo processo de refino.

3.5 - RESINAS DE TROCA IÔNICA – PRINCÍPIOS E CARACTERÍSTICAS

A história das resinas de troca iônica sintéticas começou em 1935, com o trabalho de Adams e Holmes na manufatura de produtos de polimerização com propriedades de troca catiônica e aniônica. Foi então GRIESSBACH (1939) (citado por DORFNER, 1991), que em seu clássico trabalho, apontou o potencial de uso desta nova classe de trocadores iônicos, os quais tinham propriedades superiores e não apenas serviam para a purificação de água, mas também para adsorção, formação de complexos, separação, purificação, conversão e recuperação. Atualmente os antigos trocadores iônicos como as zeólitas, foram substituídos por trocadores mais eficientes, os trocadores iônicos orgânicos sintéticos, obtidos por polimerização de materiais orgânicos com excelentes propriedades físicas e químicas.

As resinas de troca iônica são definidas como polímeros de alta massa molar, contendo grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. Uma resina sem os grupos iônicos afixados é considerada uma resina de adsorção (KUNIN e MYERS, 1952). As resinas mais utilizadas atualmente são as obtidas

por polimerização, como as de poliestireno ou estireno-divinilbenzeno, pois são mais duráveis e de alta capacidade, além de estáveis química e termicamente (STREAT e CLOETE, 1987; KUNIN e MYERS, 1952; DORFNER, 1991).

A Figura 3.5.1, a seguir, ilustra a estrutura de uma resina aniônica forte com matriz de estireno-divinilbenzeno.

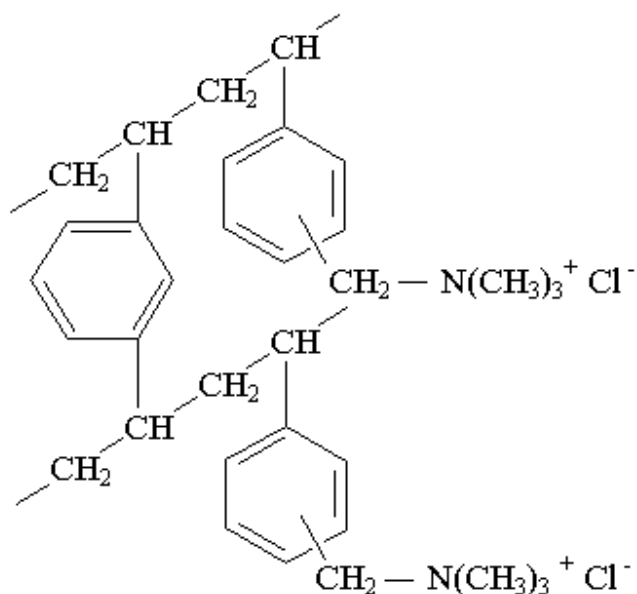


Figura 3.5.1 – Estrutura da matriz de uma resina de estireno – divinilbenzeno.

A parte polimérica da resina é geralmente muito interligada entre si (*crosslinked*), tanto que a solubilidade da resina se torna nula. A resina também deve ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão dos íons pela estrutura a uma taxa finita, mas também deve ter número suficiente de íons acessíveis. Na síntese da resina é objetivo obtê-la com o máximo volume e capacidade. Resinas menos densas, são mais indicadas. A porosidade da resina também é uma característica importante e que é consequência do grau de *crosslinking* desta. Uma boa estabilidade física e química também é característica desejável em uma resina. Estes são alguns dos requerimentos básicos que uma resina de troca iônica deve ter, para ser considerada um bom trocador iônico. O fato de a troca iônica ser um processo reversível, é uma das principais vantagens do uso destas resinas, já que podem ser regeneradas com uma solução contendo o íon

inicialmente presente no sólido, que irá reverter à reação de equilíbrio restaurando a resina para a sua condição inicial, podendo assim ser reutilizada (HIESTER *et al*, 1963). Outras vantagens da utilização de resinas são:

- ✓ Estabilidade em água quente (exceto as fortemente básicas);
- ✓ Estabilidade frente a agentes químicos em solução;
- ✓ Presença de apenas um grupamento funcional;
- ✓ Obtidas na granulometria desejada;
- ✓ Vários tipos: aniônicas e catiônicas, fracas ou fortemente, ácidas e básicas;
- ✓ Grau de ligação variável entre as cadeias;
- ✓ O controle do ciclo operacional pode ser facilmente executado analisando-se apenas a acidez e pH, periodicamente.

3.5.1 - PRINCÍPIO DE TROCA IÔNICA

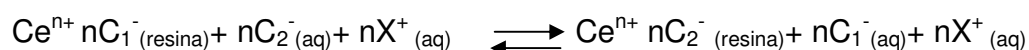
Muitas teorias e mecanismos de troca iônica têm sido propostos, como a teoria do retículo cristalino, da camada dupla e da membrana de Donnan (KUNIN e MYERS, 1952). Todas as teorias são similares, no sentido de que a troca iônica deve satisfazer a lei da eletroneutralidade, ou seja, todo íon removido é na verdade substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica de mesmo sinal. As diferenças são as posições e a origem dos sítios de troca. Em todos os casos, estes sítios são um grupo iônico capaz de formar uma ponte eletrostática com um íon de carga oposta; a facilidade com que esse íon deve ser trocado depende da força da ponte, que varia de maneira similar à dissociação de eletrólitos fortes e fracos (KUNIN e MYERS, 1952).

No geral, a teoria de troca iônica pode ser estendida para o fenômeno que ocorre em uma estrutura insolúvel, altamente interligada que contém cargas negativas ou positivas não móveis (co-íons), às quais se ligam íons de carga oposta chamados contra-íons. Estes últimos são livres para se moverem, sendo que outros íons de mesmo sinal, podem ser substituídos pelos contra-íons originalmente ligados à estrutura da resina.

Logo, quando um trocador iônico com contra-íons A é colocado em contato com uma solução contendo outro contra-íon B de mesma carga, o contra-íon A originalmente ligado à resina irá migrar para a solução e o contra-íon B da solução, irá migrar para a resina, até que o equilíbrio seja atingido. Agora, tanto a solução quanto o trocador iônico possuem os dois contra-íons, mas não necessariamente nas mesmas concentrações. Como regra, os poros da resina também são ocupados não só por contra-íons, mas também por solvente e soluto. A presença de solvente nos poros resulta em *swelling* (encharcamento) do trocador iônico e a presença de soluto é chamada de adsorção física. Sendo assim, a capacidade da resina não depende só da troca iônica, mas também da capacidade de adsorção física da estrutura da resina. Desta forma, a facilidade com que um íon é substituído por outro depende de vários fatores, como (HELFFERICH, 1962):

- ✓ A natureza da força que liga o contra-íon à estrutura da resina;
- ✓ A concentração do contra-íon em ambas as fases;
- ✓ A carga do íon em ambas as fases;
- ✓ O tamanho dos contra-íons em ambas as fases;
- ✓ Acesso aos poros, que dependem do *swelling* e *crosslinking* da resina;
- ✓ Efeito da solubilidade, que estão ligados ao *swelling* da resina e ao solvente utilizado.

Logo, a troca iônica pode ser considerada como uma reação reversível entre os sítios ativos da resina e os íons trocáveis da solução. Abaixo, indica-se a reação reversível que ocorre no processo de troca iônica em resina aniônica:



Um esquema que caracteriza o comportamento de troca iônica entre contra-íons A do trocador iônico e B da solução é apresentado a seguir:

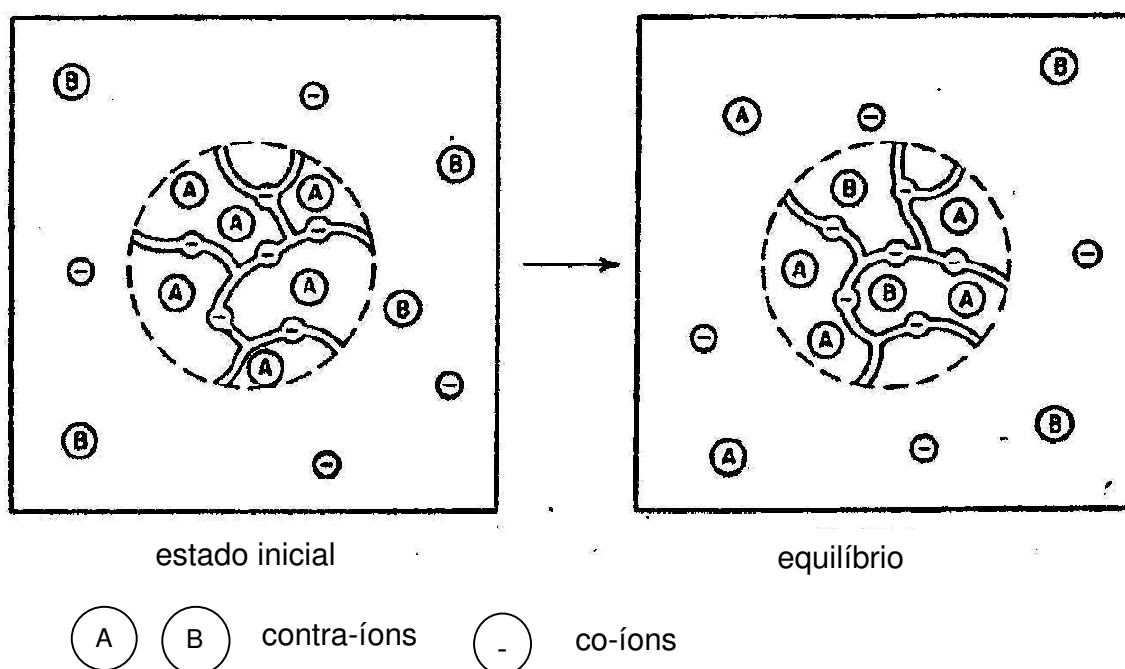


Figura 3.5.1.1 – Troca iônica com uma solução. Um trocador catiônico contendo contra-íons A é substituído na solução contendo íons B. Os contra-íons são redistribuídos por difusão até o equilíbrio ser alcançado.

3.5.2 – TIPOS E CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA

Atualmente, o uso de resinas de troca iônica nas indústrias de alimentos, farmacêutica e de processos se generalizou bastante. Os primeiros estudos e usos de resinas de troca iônica foram com relação a materiais inorgânicos (sintéticos e naturais), os quais foram completamente substituídos pelas resinas de troca iônicas orgânicas sintéticas. Devido à alta demanda por estes tipos de trocadores iônicos, houve o desenvolvimento de novos materiais, que compreendem hoje os diferentes tipos de resina encontrados, de acordo com suas propriedades especiais (DOFNER, 1991).

Trocadores iônicos inorgânicos

Historicamente os trocadores iônicos inorgânicos foram os primeiros a serem estudados para a aplicação prática como troca iônica, principalmente para a purificação e tratamento de água. Alguns trocadores iônicos deste tipo podem ser citados, como as zeólitas, bertonitas, aminosilicato de sódio, dentre outros. Porém, estes possuem algumas desvantagens, como a baixa capacidade e maior tempo para regeneração (DOFNER, 1991).

Ainda segundo DOFNER (1991), podem ser citados neste grupo, materiais com propriedades de trocadores iônicos, como a celulose, dextrose e agarose. Devido à celulose possuir um número baixo de ácidos carboxílicos em sua estrutura, esta possui propriedades de troca iônica. As dextroses são moléculas fibrosas que podem ser transformadas em polímero com estrutura tridimensional; já a agarose é composta por partículas esféricas de agar insolúvel, tanto a primeira como a segunda podem funcionar como trocador iônico.

Trocadores iônicos orgânicos sintéticos

A classificação dos diferentes tipos de trocadores neste grupo depende do material com que é obtida a matriz das resinas, dos grupos funcionais fixados à matriz e da estrutura da resina.

Com isso, pode-se dizer que existem três tipos básicos de resinas, segundo os grupos iônicos funcionais fixados à matriz:

- ✓ Aniônicas, fortes e fracas;
- ✓ Catiônicas, fortes e fracas;
- ✓ Resinas de adsorção poliméricas.

Esta última não se classifica como resina de troca iônica, pois não possui grupos iônicos funcionais ativos, afixados nela, sendo classificada apenas como resina de adsorção.

A terminação forte e fraca para a classificação das resinas nada mais é que uma referência à força que o grupo iônico afixado tem, de se dissociar completamente ou não.

Resinas catiônicas fortes, geralmente são as que contêm grupos de ácido sulfônico ligado à matriz como grupo ativo e as fracas são as que contêm grupos carboxílicos, ou fosfórico, ligados à matriz. Nas resinas catiônicas, grupos polares aniônicos estão afixados na matriz da resina. As resinas aniônicas fortes são as que possuem grupos amônio-quartenários ligados à matriz e as fracas são as que contêm outros amino-grupos acoplados à matriz da resina, como grupos iônicos ativos. Como nas resinas aniônicas espera-se a troca de ânions, os grupos da resina devem ser cátions, ou cátions de bases (fortes ou fracas) (KUNIN e MYERS, 1952; HELFFERICH, 1962; HIESTER *et al.*, 1963).

A seguir, são apresentados alguns exemplos das resinas acima citadas:

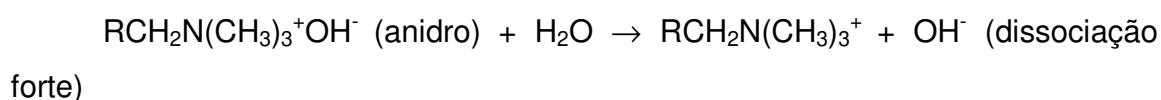
Resina catiônica forte:



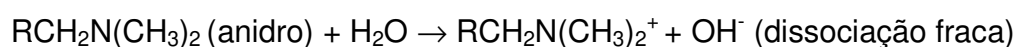
Resina catiônica fraca:



Resina aniônica forte:



Resina aniônica fraca:



Os 3 tipos básicos de resinas inicialmente citados, podem ainda ter diferentes estruturas da matriz, como gel, macroporos, isoporos e pelicular. As com estrutura em gel são aquelas que durante a polimerização, originam uma rede em forma de gel. As de estrutura macroporosa são as resinas cuja produção a partir dos monômeros, realizada na presença de solventes, gera uma estrutura porosa, formada ao longo da polimerização. As de estrutura isoporosa são resinas

que tem sua estrutura porosa e de *crosslinking* modificada, para se obter polímeros com poros uniformes.

As resinas peliculares são resinas de formas alternativas; não têm forma granular, mas formas de filme, fibra, placa, etc.

As resinas ainda podem ser constituídas por diferentes materiais, como a acrílico-divinilbenzeno ou a estireno-divinilbenzeno, sendo que o *crosslinking* entre o estireno ou acrílico com o divinilbenzeno é que gera a matriz insolúvel da resina.

Com relação à síntese da matriz, diferentes princípios podem ser utilizados, como a polimerização ou a policondensação. Porém, as resinas produzidas por polimerização vêm se tornando as mais importantes, por possuírem estabilidade química e térmica (DOFNER, 1991; HARLAND, 1994).

Além dos 3 tipos básicos de resinas anteriormente mencionados, temos ainda as resinas de troca iônica quelantes ou específicas, que são trocadores iônicos nos quais grupos funcionais ativos foram introduzidos, tendo a propriedade de reagirem especificamente. Devido à sua especificidade, o trocador iônico pode adsorver uma espécie iônica excluindo as demais, sob uma ampla faixa de condições (DOFNER, 1991). Estes tipos de resinas possuem grupos iônicos que são capazes de complexar com espécies específicas e por isso são mais seletivas, sem perder a eficiência na taxa de troca iônica (OSBORN, 1956).

Além dos tipos de resinas apresentados acima, ainda existem outros materiais que também possuem propriedades de troca iônica, como madeira, que se tratados para a introdução de grupos funcionais adicionais, geram materiais com propriedades de troca iônica.

Para que o processo de troca iônica ocorra, muitas características inerentes à resina (fase sólida), à solução a ser tratada (fase líquida) e aos íons envolvidos na troca, irão exercer forte influência no processo.

Segundo HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) o tamanho de partícula, o grau de *crosslinking*, a porosidade, o efeito *swelling*, a capacidade, a seletividade, a estabilidade, as propriedades eletrostáticas da resina e o solvente de contato são características que influem muito no desempenho do processo de troca iônica.

Para a seleção de uma resina a ser aplicada a um processo específico, as principais características a serem observadas são:

- ✓ Funcionalidade;
- ✓ Grau de *crosslinking* e porosidade;
- ✓ Tamanho de partícula.

A seleção da funcionalidade depende primeiramente e principalmente da natureza do sistema a ser tratado pela resina, ou melhor, do íon a ser trocado com a resina. Frequentemente, resinas catiônicas fortes ou aniônicas fortes, podem ser empregadas para adsorção ou separação de praticamente todas as espécies iônicas. Isto porque estas resinas são muito fortemente dissociadas. No entanto, se o importante for a eficiência de regeneração ou a estabilidade quando estão envolvidos materiais de natureza biológica, trocadores fracamente dissociados são preferidos. Para as resinas de troca aniônica, a temperatura de operação pode ser um fator decisivo para a escolha entre resinas do tipo base forte ou fraca, já que as resinas aniônicas fortes possuem grupos ativos amônio-quaternário, os quais possuem uma configuração não muito estável.

Quanto ao grau de *crosslinking* das resinas, ou seja, o grau de interligações da matriz da resina, é esta característica que determina o “*mesh*” da matriz da resina, e que tem uma grande influência em muitas propriedades do trocador. O grau de *crosslinking* influi na solubilidade, na estabilidade mecânica, na capacidade de troca, na adsorção de água, no comportamento de *swelling* (encharcamento), na seletividade, na mobilidade de contra-íons na resina. Os trocadores com baixo grau de *crosslinking* são menos rígidos e mecanicamente instáveis, já os com alto grau de *crosslinking*, são mais rígidos e mais estáveis. Trocadores com alto grau de *crosslinking* possuem um efeito de *swelling* (encharcamento) menor, porém uma seletividade maior, tudo isso devido à alta restrição de acesso dos contra-íons aos poros da resina e, portanto aos sítios ativos internos.

DOFNER (1991) também descreve a importância da porosidade na troca iônica, pois a porosidade da resina, o “*mesh*”, é diretamente relacionado ao grau de *crosslinking* da resina, uma vez que as interligações entre polímeros que

constituem a matriz da resina são o que geram a rede com poros. A porosidade influi em algumas propriedades de troca iônica, como a capacidade e seletividade.

A capacidade da resina será alta se grupos iônicos ativos localizados no interior dos poros também contribuírem para a troca iônica. Desta forma, o tamanho do poro é um fator limitante dependendo do tamanho dos contra-íons ou moléculas que estão envolvidas no processo de troca iônica, conseqüentemente, contra-íons grandes geralmente possuem uma capacidade efetiva bem menor de troca iônica que as obtidas com contra-íons pequenos.

Segundo KUNIN e MYERS (1952), de uma forma geral, quando o grau de *crosslinking* da resina é menor, esta possui menor porosidade (poros maiores), baixa densidade e alta tendência de hidratação, que gera uma alta taxa de difusão iônica, alta taxa de troca e alta capacidade para contra-íons com alto peso molecular. Desta forma, a presença de porosidade física em algumas resinas, tem um efeito sobre a adsorção e cinética de eluição, sendo que a difusão dos contra-íons ou moléculas adsorvidas é melhorada pela presença de poros maiores e mais acessíveis na matriz da resina.

Com relação ao tamanho de partícula, DOFNER (1991) destaca que seu tamanho é muito importante, pois exerce influência cinética e hidráulica no processo de troca iônica; geralmente os tamanhos de partícula de trocadores iônicos atingem entre 0,3 a 1,2 mm de diâmetro. Nos processos em leito fixo, por exemplo, a taxa de fluxo é geralmente dependente do tamanho de partícula. A taxa de fluxo diminui com o tamanho das partículas, sendo a difusão dos contra-íons pela resina alta neste caso, e, portanto, a troca iônica rápida.

Ainda segundo DOFNER (1991), o uso de resina em cromatografia de troca iônica tem demonstrado que o tamanho de partícula da resina e sua uniformidade são as condições mais importantes a serem satisfeitas, para o alcance de uma separação fina.

HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) descrevem a importância do efeito de *swelling* (encharcamento) em resinas de troca iônica. A mudança de volume que ocorre na resina, quando esta é colocada em contato com um solvente é

conhecida por *swelling*. Assim, volume de um trocador iônico depende de vários fatores, como:

- ✓ Meio circulante (água ou solvente orgânico);
- ✓ A natureza da matriz da resina (tipo de matriz e grau de *crosslinking*);
- ✓ A densidade de carga (natureza e concentração de grupos iônicos);
- ✓ Tipo do contra-íon (grupos iônicos afixados à matriz).

O efeito *swelling* de uma resina de troca iônica em meio aquoso é causado pela tendência de hidratação dos grupos iônicos ativos fixos e contra-íons, a atividade osmótica dos contra-íons e a repulsão eletrostática entre grupos iônicos ativos fixos vizinhos. A matriz elástica da resina é expandida até que o equilíbrio de *swelling* é alcançado; este equilíbrio nada mais é que um balanço de forças osmóticas e eletrostáticas, balanceadas pela tendência da matriz de expandir e contrair. O efeito *swelling* de uma resina em solvente polar não aquoso é similar à tendência verificada para o meio aquoso. Quanto menos polar o solvente, mais fraca é a tendência de solvatação dos íons.

HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) mencionam que muitas resinas possuem um efeito maior de *swelling* em solventes polares que em solventes menos polares. No entanto, muitas exceções a esta regra vêm sendo encontradas, como por exemplo, para resinas catiônicas fortes, na forma H^+ e trocadores aniônicos. As resinas catiônicas fortes, particularmente quando na forma H^+ , possuem um efeito de *swelling* maior em solvente com constante dielétrica entre 40 (etilenoglicol) e 50 (álcool e água) do que em água pura. O motivo aparente para este fato não se encontra na polaridade do solvente, já que o momento de dipolo da água, metanol e etanol são similares, mas está relacionado com a forte repulsão eletrostática entre as cargas fixas quando em solventes com constante dielétrica intermediária.

O presente conhecimento de solvatação iônica e associação em vários solventes, é insuficiente para fazer predição sobre o efeito *swelling* de resinas de troca iônica em diferentes formas iônicas. Como regra, o procedimento é

geralmente inverso, isto é, o comportamento de *swelling* das resinas é usado como evidência para deduzir a extensão de solvatação e associação na resina.

A diferença de pressão osmótica, a repulsão eletrostática e a tendência de solvatação não são as únicas forças que resultam em *swelling* da resina. Solventes não polares como o benzeno, promovem o efeito *swelling* da resina, devido às forças de interação do tipo Van der Waals com constituintes orgânicos da matriz da resina ou com contra-íons orgânicos. Desta forma, deve-se esperar que a similaridade estrutural entre as moléculas de solvente e os constituintes orgânicos da matriz da resina favoreça o efeito de *swelling*. Por este fato, as resinas aniônicas de base forte possuem um efeito de *swelling* maior em álcool que em água, já que estas resinas carregam grupos iônicos fixos com substituintes orgânicos. A afinidade destes grupos por solventes orgânicos é relativamente maior. Ao mesmo tempo, estes substituintes volumosos garantem uma considerável distância mínima entre o centro da carga fixa da resina e o contra-íon, favorecendo assim a dissociação, mesmo em solvente com constante dielétrica relativamente baixa.

O grau de *crosslinking* de uma resina também pode influenciar no efeito de *swelling*, já que em resinas com menor grau de *crosslinking*, um maior acesso do solvente ao interior da resina é observado, assim o efeito de *swelling* nestes casos é maior.

A capacidade das resinas é definida como sendo o potencial que a resina tem de reter contra-íons, ou seja, o número de contra-íons equivalentes em certo volume ou massa de resina. A capacidade de uma resina de troca iônica é constante, pois se baseia no princípio de que o contra-íon deve balancear certo número de cargas fixas na resina. Esta característica das resinas é independente do tamanho da partícula, da forma e da natureza do contra-íon. A capacidade total de uma resina é a quantidade total de contra-íons que a resina é capaz de trocar. A capacidade de operação é a capacidade que pode ser utilizada em uma coluna de troca sob condições específicas selecionadas.

A dissociação dos grupos iônicos da resina é um fator muito importante e determinante da capacidade, já que para algumas resinas, nas quais ácidos ou

bases fracas são grupos fixos ativos, em certas condições tais grupos podem não estar totalmente dissociados, não podendo desta forma, ser balanceados por contra-íons, tornando-se grupos não ativos na resina e não contribuindo para a determinação da capacidade da resina.

HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) ainda destacam a importância dos efeitos da seletividade da resina de troca iônica. A seletividade é a seleção pela resina de um contra-íon, em preferência a outro. Diversos fatores podem afetar a seletividade da resina de troca iônica:

✓ A valência do contra-íon, que é um efeito puramente eletrostático. Como regra geral, os trocadores iônicos preferem contra-íons de alta valência. Esta preferência aumenta com a diluição da solução. Este efeito é explicado pelo potencial de Donnan, este potencial atrai contra-íons para o trocador iônico, balanceando sua tendência de difundir na solução. A força com que o potencial de Donnan age no contra-íon é proporcional à carga iônica, por isso, contra-íons com alta carga são preferidos pelo trocador iônico;

✓ O efeito de *swelling* e solvatação iônica; o trocador iônico prefere os contra-íons com o menor volume equivalente solvatado. Esta tendência é consequência das propriedades elásticas da matriz e é mais forte quando a matriz é altamente tensa, em consequência a seletividade aumenta. A matriz da resina pode ficar em estado de alta tensão, principalmente quando esta possui uma rede altamente interligada (*crosslinking*) e sofre efeitos de *swelling*. Este efeito é aumentado com a diluição da solução, com o decréscimo da fração equivalente do íon menor e com a diminuição do grau de *crosslinking* da resina. A seletividade também aumenta com o aumento da diferença no volume equivalente dos contra-íons competidores.

✓ As interações específicas no trocador iônico também influem na seletividade. A solvatação do contra-íon, que nada mais é do que a interação carga e dipolo entre o contra-íon e a molécula de solvente, é sem dúvida, a interação mais comum no equilíbrio de troca iônica. Mas em muitos sistemas a seletividade resulta de outras interações, geralmente mais específicas. No trocador iônico, pode-se ter interações do tipo formação de par de íons e pontes

covalentes (forças eletrostáticas), que são as mais importantes interações e ocorrem entre o contra-íon e o grupo iônico fixo. O trocador iônico prefere os contra-íons que formam a interação mais forte de par de íons ou ponte covalente com o grupo iônico fixo. A atração eletrostática é outra interação que pode ocorrer entre os contra-íons e os grupos iônicos fixos; este tipo de interação não necessariamente envolve a formação de pontes químicas ou outros efeitos químicos específicos. Nesta interação, os contra-íons simplesmente se localizam na vizinhança do grupo iônico fixo pela atração eletrostática entre cargas de sinais opostos. A força da atração eletrostática depende da carga iônica e da distância entre o contra-íon e o grupo iônico fixo. O efeito eletrostático favorece a preferência pelo contra-íon de maior valência e em muitos casos, prefere o menor contra-íon. As interações de Van der Waals, também são outro tipo de interação específica que pode ocorrer entre o trocador iônico e o contra-íon. Estas interações não necessariamente envolvem o grupo iônico fixo. Em certos casos, a seletividade pode provir de forças de Van der Waals entre o contra-íon e a matriz da resina e de interações das moléculas do solvente com o contra-íon e a matriz da resina.

O equilíbrio de troca iônica é provavelmente afetado por estas interações, se uma ou ambas as espécies competidoras são íons orgânicos. Nestes casos, segundo HELFFERICH (1962), os trocadores iônicos preferem contra-íons com grupos orgânicos que se assemelham com as estruturas da matriz. Assim a força da interação aumenta com o aumento do tamanho do grupo orgânico do contra-íon, logo o trocador iônico prefere os contra-íons maiores aos menores.

3.5.3 - O COMPORTAMENTO DE TROCA IÔNICA EM MEIO NÃO AQUOSO

A troca iônica entre um sólido e uma solução só ocorre se certos requisitos forem atendidos, como os seguintes:

- ✓ Um solvente deve ser usado, no qual a espécie a trocar é solúvel;
- ✓ Deve haver íons em ambos, solução e sólido, isto é, o soluto e o grupo funcional do sólido devem estar, pelo menos parcialmente, dissociados ou ionizados;
- ✓ Os íons devem estar livres para mover-se e trocar de lugar um com o outro. Isto requer uma estrutura porosa do sólido, que deve ter ou uma camada cristalina aberta e rígida ou uma matriz elástica que se expande por efeito de *swelling* quando na presença de solvente;
- ✓ Não deve ocorrer dissolução ou dissociação do sólido de troca iônica no solvente.

Com a água como solvente e o sólido que se classifica como trocador iônico, essas condições são sempre alcançadas. Há outros solventes com alta constante dielétrica, nos quais eletrólitos podem se dissolver e dissociar e nos quais muitos dos trocadores iônicos comuns são estáveis. Estes solventes são: formaldeído, amônia anidro, etilenoglicol, metanol, etanol e acetona. Os três últimos, em particular, têm importância prática em troca iônica e podem ser utilizados com ou sem adição de água. A importância destes solventes encontra-se no fato de que certas substâncias, como, por exemplo, muitos dos ácidos orgânicos, serem mais dissociados quando na presença destes solventes do que em água. Em certo número de casos os solventes orgânicos podem ser usados para alcançar efeitos os quais não podem ser obtidos em meio aquoso.

A teoria da troca iônica básica é a princípio aplicável para qualquer solvente, mas a natureza do solvente afeta a solubilidade, dissociação e solvatação do soluto e o comportamento do trocador iônico, sendo que certas peculiaridades e efeitos secundários são mais pronunciados com solventes orgânicos do que com água.

Existem, de uma forma geral, 2 grupos de solventes, os que, como a água, dissociam-se e formam ânions e cátions que participam de trocas iônicas e os que, como o etanol, metanol, etc, não formam íons.

BODAMER (1953) menciona que o comportamento de solventes não aquosos em resina de troca iônica depende da natureza da cadeia de carbono (matriz) da resina, assim como da sua porosidade e grau de *crosslinking*. Em meios não aquosos a transferência de massa é mais lenta que em soluções aquosas. A troca iônica ocorre mais rapidamente em solventes polares similares a água do que em solventes de baixa polaridade. Assim, o comportamento de resinas de troca iônica em um solvente pode ser predito pelo conhecimento da constante dielétrica do solvente, seu potencial ionizante e sua viscosidade, já que as propriedades dielétricas de um solvente influenciam no comportamento de *swelling* da resina, sendo também a viscosidade de um solvente uma característica muito importante, já que influi na difusão de muitas espécies químicas. Para avaliar a aplicabilidade de resinas de troca iônica em meio não aquoso é importante primeiro investigar algumas características básicas da resina, como o *swelling*, capacidade e seletividade, que são as características da resina de troca iônica que sofrem mais influência quando usado um solvente orgânico.

Sabe-se que dentre muitas características, o solvente de contato influi muito no bom ou mau desempenho do processo de troca iônica, sendo que o meio circulante (aquoso ou orgânico) é um fator de grande influência em propriedades da resina, como o efeito *swelling*. Este efeito da solução aquosa na resina de troca iônica é responsável pela tendência de hidratação dos grupos iônicos ativos fixos e contra íons, exercendo assim grande influência no processo de troca iônica, pois está intimamente ligado à acessibilidade, ativação e dissociação dos sítios ativos e contra-íons envolvidos.

Sabe-se, de uma forma geral, que a resina é capaz de reter 2 tipos de água, a água livre e a água ligada formada por pontes de hidratação. Logo a água adsorvida por uma resina previamente seca é acompanhada por uma contração de volume do sistema total, depois água é adsorvida sem nenhuma alteração do sistema. Assim como regra, a água ligada formada pelas pontes de hidratação é

mais forte que a água adsorvida livre. Pois, primeiramente a água de hidratação é formada pelas pontes de interação, depois água adicional é adsorvida como água livre. Desta forma, moléculas de contra-íons muito hidratadas expulsam mais água livre da resina. Quanto menos água livre na resina, menor a difusão nos poros, pois se tem menos mobilidade já que a água presente no interior da resina é principalmente de hidratação das moléculas causando maior impedimento ao transporte.

Os solventes polares, geram um *swelling* mais pronunciado que os meios não polares, já que a solvatação dos íons é menor em meios apolares. Porém, o *swelling* também pode ocorrer em meios apolares por interações de afinidade entre a matriz da resina e a cadeia de solvente, uma vez que ambos têm caráter apolar. Uma boa capacidade da resina é observada em solventes de hidrocarbonetos. As seletividades das resinas são diferentes em meio não aquoso ou em água.

Quanto à capacidade, em solventes apolares, os quais produzem baixo *swelling*, o equilíbrio de troca iônica pode ser tão lento que em condições normais de operação, grandes porções da resina permanecem inacessíveis para os contra-íons da solução. Logo a capacidade de operação será menor que a teórica.

As taxas de troca iônica em solventes polares e apolares diferem consideravelmente. Em sistemas de solvente orgânico a mobilidade dos contra-íons na resina é geralmente menor que em sistemas aquosos, já que o efeito de *swelling* é menos pronunciado nestes sistemas, acompanhado de um equilíbrio de troca iônica muito lento. Portanto, a difusão das partículas pelo trocador iônico é relativamente baixa, já que o interior da resina não se encontra suficientemente encharcado, sendo geralmente esta a etapa que oferece a maior resistência de velocidade para o processo. De uma forma geral, solventes que são bons agentes de *swelling* garantem alta velocidade de processo.

Para contra-íons que são considerados grupos iônicos grandes, a troca iônica geralmente limita-se à superfície do trocador iônico, dependendo da porosidade da resina relativa ao tamanho do contra-íon. Nestes casos, a capacidade da resina será pequena para estes íons. Para contra-íons muito

grandes a velocidade de troca, geralmente é controlada pela taxa de difusão na fase líquida.

A parcial substituição de solvente aquoso por solvente orgânico produz um grande número de mudanças no sistema de troca iônica, como, mudanças na estrutura da solução devido a interações entre água e solvente orgânico, mudanças na hidratação e solvatação dos íons envolvidos, mudanças da composição do solvente na fase resina, etc. Todas estas mudanças influenciam fortemente o processo de troca iônica em resina (KIM, BORN e LAGALLY, 1975).

Segundo GABLE e STROBEL (1956) e DORFNER (1991) há outros efeitos do uso de solventes não aquosos, como, por exemplo, no equilíbrio, já que a força de interação e solubilidade das espécies envolvidas geralmente depende da natureza do solvente. O equilíbrio e a cinética são muito afetados em sistemas com solventes orgânicos, quando a água se faz presente, esta água muitas vezes presente na resina por hidratação ou formada ao longo do processo de troca iônica. Geralmente a água é acumulada na resina, sendo que mesmo em pequenas quantidades esta já afeta muito o sistema (HELFERICH, 1962).

Quando a resina é colocada em contato com solventes sendo a água também presente, a resina adsorve ambos. Mas como regra, um é mais preferencialmente adsorvido que outro, e geralmente a água é preferida pela resina. A resina prefere o componente pelo qual ela tem mais afinidade, esta gerada por interações eletrostáticas entre os íons da resina e a água de caráter polar. Isso ocorre devido aos íons na resina possuírem tendência de formar pontes de hidratação. Desta forma o *swelling* da resina de certa forma é melhorado, em solventes aquosos.

Uma situação particular é verificada quando a troca iônica é realizada com solvente orgânico aquoso, assim o equilíbrio de adsorção pode ser considerado como uma distribuição do soluto entre 2 fases líquidas, pois a resina acumula água em seus poros. Logo a diferença de composição no solvente entre as 2 fases ocorre devido à preferência do soluto por 1 das fases (mais aquosa, interno a resina) ou (mais orgânica, externo a resina). Assim a mobilidade do contra-íon na resina pode ser relativamente alta, por causa da presença da água que garante

um moderado efeito de *swelling* e dissociação iônica. Em muitos casos a velocidade de troca iônica pode ser consideravelmente aumentada pela adição de água ao solvente orgânico. Sendo assim, uma modificação na composição do solvente nos poros e na fase líquida é obtida, sendo que um ambiente mais hidrofílico se forma nos poros. Mesmo assim, a água que fica na resina representa benefícios ao processo de troca iônica (HELFERICH, 1962). Isso se torna verdade quando a espécie a ser trocada é um íon propriamente dito ou um eletrólito, com alta solubilidade em água. Para espécies parcialmente solúveis em água, com caráter polar e apolar, a presença de água nos poros pode ser benéfica até um limite, quando a espécie ainda é solúvel e tem afinidade e preferência pelo meio que se forma no interior dos poros.

A possibilidade de reverter ou aumentar a seletividade das resinas por adição ou uso exclusivo de solvente orgânico tem recebido grande atenção. Acredita-se que pela adição de solvente orgânico pode-se conseguir a separação de componentes orgânicos na resina.

Trabalhos com o objetivo de estudar o comportamento de troca iônica de íons orgânicos e inorgânicos em meio não aquoso têm recebido grande atenção, atualmente (OKADA, 1997 e 1998; ANASTHAS e GAIKAR, 1999 e 2001; GAIKAR e MAITI, 1996; ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997a e 2001; MARCUS, 1973 citado por ANTONIO DE LUCAS, 1997b; IBA *et al.*, 1992; KAZUHIKO *et al.*, 1997, CREN e MEIRELLES, 2005). Todos os trabalhos citados sugerem a possibilidade da utilização de resina de troca iônica em meio não aquoso para promover uma nova separação para situações que são difíceis em meio aquoso.

Atualmente na literatura se encontra muitos trabalhos investigando a recuperação de substâncias orgânicas, mas em meio aquoso (TONG *et al.*, 2004, RODRIGUEZ *et al.*, 2008, HANCOCK *et al.*, 2008, COCA *et al.*, 2008 e LUZ 2008).

A adsorção ou eluição de íons em trocadores iônicos de mistura formada por solvente orgânico + água depende impreterivelmente do entendimento do complexo processo de interações que ocorrem entre o trocador iônico, solvente e a água.

Poucos estudos foram encontrados na literatura tratando do comportamento de solvatação da resina (KIM, BORN e LAGALLY, 1975, DABEK, 1989, MARTON, KOCSIS e INCZÉDY, 1983, SHERMAN, KATZ e EVENKO, 1986, CHRISTENSEN e THOMSEN, 2005). OKADA (1997) cita o efeito de cada uma destas interações num estudo de cromatografia de troca aniônica em meio não aquoso visando definir as regras de solvatação na resina.

O presente conhecimento de solvatação iônica e associação em vários solventes, é insuficiente para predizer sobre o efeito de *swelling* em resina de troca iônica. Logo, o conhecimento do comportamento de hidratação da resina de troca iônica parece ser fundamental para o entendimento do mecanismo de troca iônica em misturas contendo solvente orgânico e água.

As resinas de troca iônica são extensamente usadas em diversos processos industriais. Em aplicações práticas, geralmente os processos de troca iônica ocorrem na presença de sistemas complexos, multicomponentes.

Segundo HELFFERICH (1962), em um sistema que contenha mais de dois contra-íons, a habilidade do trocador iônico em distinguir entre as duas espécies é afetada pela presença uma da outra, logo interação e interferências entre os diferentes contra-íons podem ocorrer.

Além disso, a taxa de troca iônica pode ser diferente para os vários contra-íons, sendo possível que a concentração de certas espécies, tanto no trocador iônico como na solução, chegue a um máximo ou mínimo depois de atingido o equilíbrio.

Em presença de sistemas simplificados, onde se tem apenas uma espécie sendo adsorvida no trocador iônico, equacionamentos simplificados como os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, etc, são satisfatoriamente aplicáveis para descrever o equilíbrio de troca iônica. Porém, em presença de sistemas mais complexos, multicomponentes, as diferentes espécies envolvidas podem competir para adsorver no trocador iônico e como resultado, modelos mais sofisticados são necessários para descrever o equilíbrio de troca iônica. (MASEL, 1996, STREAT e CLOETE, 1987 e HELFFERICH, 1962).

Estudos envolvendo sistemas multicomponentes e resinas de troca iônica são escassos ainda. Estes estudos, porém, são de grande importância para o desenvolvimento, teste e validação de teorias e modelos envolvendo a descrição do equilíbrio de adsorção multicomponente das espécies envolvidas.

O presente trabalho, ao estudar o sistema multicomponente (óleo vegetal + ácido oléico + solvente orgânico), visa contribuir para o esclarecimento do comportamento de adsorção em resinas de troca iônica envolvendo sistemas multicomponentes. Além disso, ao estudar a hidratação da resina em misturas de solventes orgânicos + água, busca-se também esclarecer melhor o comportamento de solvatação e influência na troca iônica para estas misturas de solventes.

3.5.4 - O EMPREGO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Hoje em dia a utilização das resinas de troca iônica está bem estabelecida como uma operação unitária. As resinas vêm sendo cada vez mais utilizadas com aplicação em diferentes tipos de indústrias e áreas, expandindo-se para além da purificação e desmineralização de água, que foi uma das primeiras e mais importantes aplicações das resinas de troca iônica.

Os processos nos quais a resina de troca iônica é empregada na indústria, são diversos e podem ser classificados como (HARLAND, 1994):

- ✓ Purificação de íons;
- ✓ Separação;
- ✓ Recuperação.

Na indústria de alimentos, pode-se encontrar as resinas de troca iônica sendo utilizadas em diversos processos, em meios aquosos e não aquosos. É o caso da indústria de refino de açúcar, no qual a resina é utilizada na inversão de sacarose, descalcificação, desmineralização e descoloração do açúcar, além da separação cromatográfica da frutose e glicose, segundo CUNHA (2003), MIERS (1995) e UTSUNOMIYA (1995).

Com relação à descoloração de açúcares, sabe-se que os compostos coloridos presentes no açúcar são geralmente caramelos, melanóides, polifenóis, etc, que se originam ao longo do processo de produção. A extração dos pigmentos ocorre através da utilização de resinas aniônicas fortes de poliestireno, já que os compostos coloridos são na maioria aniônicos e com característica de ácido fraco, e sendo este tipo de resina hidrofóbica, os pigmentos tem maior afinidade pela resina (CUNHA, 2003).

Já na produção de açúcar de beterraba, devido ao alto teor de cálcio no açúcar, este pode incrustar nos evaporadores e diminuir a qualidade do produto. Resinas de troca iônica são utilizadas para substituir o cálcio por sódio, num processo chamado descalcificação do açúcar, utilizando geralmente resinas catiônicas fortes (CUNHA, 2003).

Há também estudos realizados nesta área de refino de açúcar, como o de OLIVEIRA (2000), que trabalhou no desenvolvimento de um sistema para descoloração de açúcar, RODRIGUES (1998) que estudou a inversão de açúcar utilizando resinas de troca iônica, RIBEIRO (1983) que estudou a imobilização da invertase em resinas de troca iônica para posterior utilização na inversão do açúcar em leito fixo, TAKEDA *et al.* (1995) estudaram a produção de açúcares utilizando-se resina de troca iônica e SCHÖCH *et al.* (2002) estudaram a recuperação de açúcares de melaço utilizando resinas. Também RODRIGUES *et al.* (2000) e KHAN (1996) estudaram a produção de xarope de açúcar invertido produzido a partir de resina de troca iônica. CARTIER *et al.* (1997) estudaram o refino de açúcar por floculação, utilizando resina de troca iônica e filtração em membrana. TIHOHEN (1999) estudou a separação de D – xilose em resina de troca iônica.

A imobilização de enzimas como lactase e lipase, desmineralização de ácido orgânico, extração e recuperação de aminoácidos, polifenóis etc, remoção de cor e estabilização de sucos, são outros exemplos de aplicação das resinas de troca iônica no processamento de alimentos (MIERS, 1995; UTSUNOMIYA, 1995).

No processo de produção de ácido cítrico, as resinas de troca iônica são utilizadas na desmineralização e descoloração, já que o ácido é produzido a partir

de açúcares de cana e milho que contém impurezas como ferro, sais orgânicos, etc, que conferem cor e diminuem a estabilidade do produto final. Na sua purificação resinas catiônicas fortes e resinas aniônicas fracas são utilizadas (CUNHA, 2003).

Resinas de adsorção são também muito utilizadas para remoção de cor e resíduos agrícolas de sucos, como, por exemplo, remoção de HMF (Hidroxi Metil Furfuraldeído) de suco de maçã (CUNHA, 2003). Muitos outros estudos foram feitos com relação à utilização de resinas de troca iônica na indústria de alimentos para desacidificação de suco de frutas (EDWIN *et al.*, 2003; EDWIN *et al.*, 2002).

Uma outra aplicação da resina, muito estudada na indústria de alimentos atualmente, é a purificação e recuperação de ácido orgânico utilizando separação cromatográfica em resina de troca iônica (NAMPOOTHIRI *et al.*, 1999; OHTA *et al.*, 2003; OHTA *et al.*, 2003; KAZUHIKO *et al.*, 1999; KLAMPFL *et al.*, 1997; TANAKA *et al.*, 1999). Outro exemplo mais específico deste tipo de uso da resina, é para separação de ácidos graxos (DEJARLAIS *et al.*, 1983; ADLOF e EMKEN, 1981; IBÁÑEZ GONZÁLEZ *et al.*, 2001).

A recuperação de ácidos orgânicos do caldo de fermentação utilizando resinas de troca iônica também é outra linha de estudo, como no caso do ácido láctico (CAO *et al.*, 2002; TONG *et al.*, 2004; MOLDES *et al.*, 2003) e do ácido cítrico (JIANLONG *et al.*, 2000).

As separações cromatográficas por resinas de troca iônica também vêm sendo estudadas para a purificação e recuperação de açúcares (MAEDA *et al.*, 2003; VIARD e LAMELOISE, 1992; GIACOBELLO *et al.*, 2000), purificação e recuperação de proteínas e enzimas (GERBERDING e BYERS, 1998; INDYK *et al.*, 1996; ANDREWS, 1976; NAVEH e TANG, 1996; WITT e SAUTER, 1996) e para determinação de cafeína, teobromina e teofilina (CHEN *et al.*, 1998).

Estudos de remoção de potássio de mel utilizando resinas de troca iônica foram conduzidos por AZEREDO *et al.* (1998). A separação de I – fenilalanina por resina de troca iônica, foi conduzida por TAKAC *et al.* (1998). A determinação de ácido ascórbico por resina de troca iônica foi estudada por BARRALES *et al.* (1998).

A separação e purificação de proteínas e enzimas utilizando-se resinas de troca iônica também vêm sendo estudada (DEMIR *et al.*, 2001 e LING *et al.*, 2000), como na deaminação de glúten de farinha de trigo (NORIMATSU *et al.*, 2002).

Estudos envolvendo a utilização de resinas de troca iônica para separação de diferentes proteínas do leite também foram feitos por YE *et al.* (2000) e a purificação de enzimas do leite por ANDREWS (1976).

As resinas de troca iônica também estão sendo muito estudadas e utilizadas para remoção de metais de vinhos (BENITEZ *et al.*, 2002; KARADJOVA *et al.*, 2002; PALÁCIOS *et al.*, 2001; OHZEKI *et al.*, 1994).

Com isso, uma idéia da grande gama de aplicações das resinas de troca iônica na indústria de alimentos pode ser apresentada, refletindo assim, a importância deste processo em diferentes áreas do setor alimentício.

3.6 – PROCESSOS DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA

A adsorção é a transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. A utilização de uma fase sólida do tipo estrutura iônica, envolve tanto processos de adsorção física, como processo de troca iônica propriamente dito, que não deixa de ser, de uma forma genérica, um processo de adsorção. No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase líquida, movem-se para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície da fase sólida. As forças envolvidas na adsorção incluem as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, que compreendem as interações de polarização, dipolo, etc. As forças de Van der Waals, estão sempre presentes no processo de adsorção, quer seja física ou de troca iônica, enquanto as forças eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes, como as resinas de troca iônica, que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um fenômeno de superfície, ocorrendo uma diminuição da energia livre superficial do sistema, sendo, portanto um processo espontâneo.

Inúmeras são as áreas onde se estudam novas aplicações da adsorção, como processo de separação. Porém, para que a aplicação da adsorção em um novo processo de separação torne-se viável, é necessário muito estudo, já que na prática industrial a aplicação de um processo de adsorção ocorre em leitos fixos e para chegar-se até o projeto de um adsorvedor em leito fixo, requer-se o conhecimento dos aspectos termodinâmicos (isotermas de adsorção) e de dados cinéticos do processo. Com isso, os estudos propostos no presente trabalho são de relevância para aplicações em desenvolvimento de um processo em coluna real.

Nos estudos geralmente desenvolvidos com resina de troca iônica, há a preocupação de se estudar o comportamento de equilíbrio e cinética de troca iônica das resinas, através da obtenção de isotermas e modelagem dos dados por equacionamento condizente. Deve-se mencionar que estas duas características contemplam o comportamento, e assim a teoria de troca iônica (HELFFERICH,1962).

3.6.1 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA, ISOTERMAS E MODELAGEM

Uma vez que este trabalho objetiva gerar um processo de refino de óleos por resina de troca iônica, o estudo de equilíbrio se faz de grande importância para definir informações relevantes da adsorção de equilíbrio, que é essencial para a análise e desenvolvimento de um processo de separação. Por isso é importante descrever o equilíbrio, não só qualitativamente, mas também quantitativamente, utilizando-se modelos matemáticos que representam o processo de equilíbrio em resina de troca iônica em termos de parâmetros.

O equilíbrio de troca iônica é alcançado quando um trocador iônico é colocado em uma solução eletrolítica contendo um contra-íon, o qual é diferente do íon presente no trocador iônico; o íon inicialmente presente no trocador iônico A é substituído pelo contra-íon da solução B.

A relação termodinâmica entre uma solução contendo espécies adsorvíveis e o adsorvente em contato com a solução, no equilíbrio, é a isoterma de adsorção. Esta relata as concentrações dos componentes na fase da solução, com as concentrações destes na fase adsorvente, quando o sistema encontra-se em equilíbrio, ou seja, quando a taxa de adsorção e de dessorção são iguais para todos os componentes. As isotermas de adsorção são geralmente apresentadas na forma de modelos matemáticos, que levam em conta a adsorção nas resinas, sem considerar interações e cujos parâmetros são obtidos por ajuste a dados experimentais, mas que também podem descrever o equilíbrio de troca iônica.

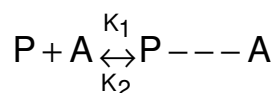
Vários modelos quantitativos para descrever o equilíbrio de troca iônica podem ser utilizados, segundo DORFNER (1991) e STREAT e CLOETE (1987). O modelo mais comumente utilizado são as *Isotermas de troca iônica*, mas modelos como Fator de separação e Coeficiente de distribuição também podem ser utilizados.

As isotermas de adsorção são uma das melhores formas de descrever o comportamento de adsorção em meios porosos. Segundo BRUNAUER *et al.* (1940), 5 classes diferentes do comportamento das isotermas de adsorção, quando em meio poroso, podem ser observados, as quais refletem características diferentes do mecanismo de adsorção do soluto ao meio poroso, como a adsorção química ou física, adsorção monocamada ou multicamada, etc.

Segundo PERRY E CHILTON (1973), as curvas de adsorção que são convexas para cima (segundo classificação de Brunauer) são as favoráveis à adsorção do soluto, e as que são côncavas para cima (segundo classificação de Brunauer) são as desfavoráveis à fixação do soluto. As denominações referem-se à etapa de adsorção. A denominação oposta vale para a etapa de dessorção.

Outros equacionamentos empíricos, levando em conta a adsorção nas resinas sem considerar interações, também podem descrever o equilíbrio de troca iônica, como é o caso da equação de Langmuir, que é aplicada, considerando as hipóteses de que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e que a superfície interna do sólido é homogênea e possui número de sítios ativos finitos, sendo que em cada sítio, apenas uma molécula pode ser adsorvida.

A equação de Langmuir é obtida considerando-se que entre os sítios ativos da resina e os íons trocáveis da solução ocorre uma reação de equilíbrio reversível. Assim assume-se uma reação como a indicada abaixo:



Onde P representa o íon trocável, A representa o sítio ativo da resina, P---A é o complexo íon trocável-resina, K_1 e K_2 são as constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente. Obtemos então para a taxa líquida de adsorção do íon trocável na resina a seguinte equação:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 W_{lg} (q_m - q) - K_2 q \quad (3.6.1.1)$$

Onde, q_m é a máxima capacidade de adsorção da resina (g soluto/ g resina seca), W_{lg} é a fração mássica de soluto a ser trocado na solução (g soluto/ g solução) e q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa da resina (g soluto/ g resina seca).

No equilíbrio, quando $\frac{dq}{dt} = 0$, obtemos a equação de Langmuir, dada por:

$$q^* = \frac{q_m W_{gjf}}{K_d + W_{gjf}} \quad (3.6.1.2)$$

$$K_d = \frac{K_2}{K_1} \quad (3.6.1.3)$$

Onde, W_{gjf} é a fração mássica de soluto no solvente j no equilíbrio (g soluto/ g solvente), q^* é a quantidade de soluto adsorvida em equilíbrio na fase sólida por

unidade de massa do adsorvente (g soluto/ g resina seca), q_m é a quantidade máxima que pode ser adsorvida na fase sólida e K_d é a constante de dissociação (g soluto/ g solvente). Para que a isoterma de adsorção de Langmuir descreva uma isoterma favorável à adsorção do soluto, é necessário que $0 < K_d < 1$.

Outras equações podem ser utilizadas para descrever o equilíbrio de troca iônica, e representam suposições diferentes daquelas condições de Langmuir, como a equação de Freundlich e Sips (HIESTER *et al.*, 1963). Porém, o modelo de Langmuir é o mais comumente encontrado na literatura para descrever o comportamento do equilíbrio de troca iônica (ANTONIO DE LUCAS *et al.* 1997b; ANASTHAS e GAIKAR 1999 e 2001; BARRETO JUNIOR *et al.* 2000; IBANEZ GONZALEZ *et al.*, 2001; CAO *et. al.*, 2002).

Em sistemas multicomponentes, o tratamento teórico da troca iônica multicomponente é mais complexo que para os sistemas simplificados com apenas um componente. Vários modelos quantitativos para descrever o equilíbrio de troca iônica podem ser utilizados. Assim como feito em sistemas mais simples, o modelo mais comumente utilizado são as *Isotermas de troca iônica*, mas modelos como Fator de separação e Coeficiente de distribuição também podem ser utilizados.

Existem vários métodos que vêm sendo propostos para prever o equilíbrio de adsorção de sistemas multicomponentes. Estes modelos podem ser geralmente divididos em 4 grupos, (MELIS *et al.*, 1996 e LUKEY, *et al.*, 2000):

- ✓ Modelos de troca iônica que se baseiam na estequiometria e fator de separação;
- ✓ Modelos que se baseiam na teoria da formação de complexos superficiais;
- ✓ Teoria e derivações das soluções adsorvidas ideais e
- ✓ Equacionamentos empíricos e semi-empíricos.

Um modelo muito utilizado para análise de adsorção multicomponente é o modelo de adsorção competitiva, no caso do qual é assumido que a adsorção de um componente é afetada pela presença de outros. O modelo é apresentado na equação 3.6.1.4, (MASEL, 1996 e BONOMO e SARAIVA, 2003).

$$q_k^* = \frac{q_{m,k} \cdot W_{k,jf}}{1 + \sum_{x=1}^n (K_{d,x} \cdot W_{x,jf})} \quad (3.6.1.4)$$

Onde, q_k^* é a quantidade do componente k no equilíbrio na fase sólida (g k/ g resina seca), $W_{k,jf}$ é a fração mássica do componente k no solvente j no equilíbrio (g k/ g solvente), $W_{x,jf}$ é a fração mássica do componente x no solvente j no equilíbrio (g x/ g solvente), $q_{m,k}$ é a quantidade máxima adsorvida na fase sólida do componente k e $K_{d,x}$ é a constante de dissociação de cada componente x, sendo estes últimos os parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir para sistemas multicomponentes competitivos.

O modelo apresentado acima assume características ideais, tratando a troca iônica como equilíbrio de fases. O modelo assume que:

- ✓ Todos os sítios são equivalentes;
- ✓ Cada sítio pode adsorver pelo menos uma das espécies, mas não mais que uma;
- ✓ Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios adjacentes.

O modelo descrito na equação 3.6.1.4 é conhecido como isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção competitiva. Apesar da grande simplicidade, o modelo de adsorção de Langmuir é o modelo mais utilizado para descrever o comportamento do equilíbrio de adsorção multicomponente (BAI e YANG, 2001).

Vale destacar que a abordagem do conceito de troca iônica é válida para o componente (ácido graxo) que realmente tem um comportamento de troca iônica frente à resina, já o óleo (componente que compete com o ácido graxo), por não ter nenhum sítio ionizável, tem um comportamento baseado na adsorção física. Ainda assim, tratamentos matemáticos como as isotermas de Langmuir podem ser empregadas sem modificações, para ambos os tipos de adsorção física ou química.

LISEC *et al.* (2001) utilizaram diferentes tipos de modelos que descrevem o comportamento do equilíbrio de adsorção multicomponente e verificaram que o

modelo de Langmuir para adsorção competitiva fornece uma boa correlação dos dados experimentais, sendo que a utilização de modelos mais complexos não gerou melhores resultados.

BONOMO e SARAIVA (2003), CHOY *et. al.* (2004), MIGLIORINI *et. al.* (2000), BAI e YANG (2001), VILLAESCUSA *et al.*, (2004), FIOL *et al.*, (2006), ZHANG *et al.*, (2006), CHERN e CHIEN (2003), também utilizaram o modelo de Langmuir para adsorção competitiva.

3.6.2 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA: DIFUSIVIDADE INTRAPARTÍCULA

O estudo da transferência de massa no processo de troca iônica se faz importante, uma vez que as taxas de adsorção e dessorção nos poros do adsorvente são geralmente controladas pelo transporte, definindo assim o comportamento cinético de adsorção. No processo de troca iônica existem diferentes resistências à transferência de massa que limitam a adsorção, e sem a análise detalhada deste comportamento, não fica claro onde está a resistência ao processo. Sendo assim, este estudo também é relevante pelo mesmo motivo descrito no estudo de equilíbrio, uma vez que a definição deste comportamento nos leva a um melhor desenvolvimento de processos de adsorção. Faz-se importante, descrever a cinética de adsorção por meio de estudos qualitativos, assim como quantitativos, através de utilização de modelagens pertinentes e que gerem parâmetros que caracterizam o desempenho do processo de adsorção.

O mecanismo de troca iônica é inerentemente um processo estequiométrico. Para que um contra-íon possa ser adsorvido, este tem que estar próximo aos sítios ativos da resina, de modo que as forças atrativas não compensadas dos sítios ativos da superfície da resina possam interagir com os contra-íons. Assim, qualquer contra-íon que deixa o trocador iônico deve ser repostado por uma quantidade equivalente de outro contra-íon. Isto é uma consequência do requerimento da eletroneutralidade. O percurso dos contra-íons, inicialmente no seio da fase líquida, até atingirem os sítios ativos contidos no

interior da resina, é composto por uma série de etapas de resistência à transferência de massa.

Para uma resina na forma de peletes, que possui uma distribuição de poros bimodal, isto é macroporos e microporos, pode-se identificar 5 passos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica:

- ✓ Difusão do contra-íon através da solução para a superfície do trocador iônico;
- ✓ Difusão do contra-íon dentro da fase sólida;
- ✓ Reação entre o contra-íon e o sítio ativo da resina;
- ✓ Difusão do contra-íon deslocado do trocador iônico dentro da fase sólida;
- ✓ Difusão do contra-íon deslocado da superfície do trocador para a solução.

Em todos os casos estudados até hoje, o passo determinante da velocidade do processo foi estabelecido como sendo a difusão do contra-íon. Considerando que não existe escoamento de fluido dentro da partícula e que todo fluxo de massa dentro da partícula é devido à difusão, um fluxo espontâneo surge causado pela diferença entre os potenciais químicos dos íons.

Segundo HELFFERICH (1962) e KUNIN e MYERS (1952), a porosidade da resina, o tamanho do contra-íon e o tipo de solvente utilizado são características, que influenciam muito na velocidade do processo de troca iônica, ou seja, na difusão do contra-íon e, portanto, na etapa de transferência de massa considerada limitante para o processo.

Em geral, quando a etapa mais lenta da difusão é a difusão do contra-íon na solução externa, então o processo de transferência de massa é conhecido como transferência de massa controlada pela difusão no filme. Já quando a etapa mais lenta da difusão é a difusão do contra-íon no interior dos poros da resina, o processo de transferência de massa é conhecido como transferência de massa controlada pela difusão no poro da partícula.

A relação que descreve o processo de transferência de massa, ou seja, a variação da concentração dos componentes da fase líquida com o tempo, é a

curva de cinética. As curvas de cinética podem ser descritas por modelos matemáticos diferentes, que podem considerar como etapa limitante à transferência de massa tanto a difusão do contra-íon no filme, como no poro da partícula, assim como, apenas uma destas sendo a etapa limitante à transferência de massa. Os parâmetros dos modelos matemáticos são obtidos por ajuste a dados experimentais.

A seguir um modelo matemático que descreve o comportamento de uma curva de cinética para sistemas com um componente adsorvido e que foi empregado no presente trabalho, é apresentado.

Modelo de transferência de massa, com a resistência à transferência controlada pela difusão nos poros do adsorvente

Quando a difusão no filme é muito mais rápida que a difusão no poro da partícula de trocador iônico, então diferenças de concentração na fase líquida são igualadas instantaneamente, e a difusão no poro é a etapa que confere resistência à transferência de massa, sendo, portanto a etapa que controla a velocidade do processo. Os aspectos quantitativos da difusão no poro da partícula são mais complexos, pois a fase sólida interna é apenas parcialmente disponível como um meio de difusão. Uma grande fração do interior da resina é ocupada pela matriz do trocador, isto acarreta em impedimento estérico e caminhos de difusão tortuosos. Além disso, a migração de contra-íons é restrita a grupos iônicos fixos na matriz do trocador. Assim, impedimento estérico e interações iônicas resultam em cinética de difusão mais lenta no poro da partícula.

O comportamento acima descrito pode ser representado pela solução apropriada da equação de difusão transiente, que para uma partícula de adsorvente esférico com difusividade efetiva constante pode ser escrita na seguinte forma (KARGER e RUTHVEN, 1992):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.6.2.1)$$

Sendo as condições iniciais e de contorno:

- ✓ $t = 0, \quad C = C_0, \quad q(r < R_c, t) = q_0 = 0;$
- ✓ $t \geq 0, \quad C_\infty \leq C(t), \quad q(R_c, t) = q_m;$
- ✓ $t \rightarrow \infty, \quad C(t) = C_\infty, \quad q(r, t) = q_m;$
- ✓ $\forall t, \quad \left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{r=0} = 0.$

Obtém-se a solução para a curva de cinética de adsorção transiente:

$$\frac{q(t)}{q_m} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R_c^2}\right) \quad (3.6.2.2)$$

Para um sistema com volume finito de solução e resina, os balanços de massa para o soluto entre a solução e o adsorvente, no tempo t qualquer e no $t = \infty$, são:

$$C(t) = C_o - \frac{m_r}{m_j} q(t) \quad (3.6.2.3)$$

$$C_\infty = C_o - \frac{m_r}{m_j} q_m \quad \text{ou} \quad \frac{m_r}{m_j} = \frac{C_o - C_\infty}{q_m} \quad (3.6.2.4)$$

Substituindo a equação 3.6.2.4 na equação 3.6.2.3, obtém-se:

$$\frac{C(t) - C_o}{C_\infty - C_o} = \frac{q(t)}{q_m} \quad (3.6.2.5)$$

Substituindo a equação 3.6.2.5 na equação 3.6.2.2 e rearranjando:

$$C_{adm}(t) = \frac{C(t) - C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{Rc^2}\right) \quad (3.6.2.6)$$

Onde, $C(t)$ é a concentração de soluto no solvente no instante t (g soluto/g solvente), C_{∞} é a concentração de soluto no solvente no tempo $t = \infty$ (g soluto/ g solução), C_0 é a concentração inicial de soluto no solvente (g soluto/g solvente), m_r a massa de resina seca (g resina seca), m_j massa de solvente j (g solvente), D_{ef} é a difusividade efetiva (m^2/s), Rc é o raio da partícula (m).

Sendo C_{∞} , estimada a partir do balanço de massa entre a solução e o adsorvente e a equação de equilíbrio de Langmuir no tempo $t = \infty$, em termos de base livre de soluto, conforme demonstrado abaixo:

$$C_{\infty} = C_0 - \frac{m_r}{m_j} q_{\infty} \quad (3.6.2.7)$$

$$q_{\infty} = \frac{q_m C_{\infty}}{K_d + C_{\infty}} \quad (3.6.2.8)$$

Substituindo a equação 3.6.2.8 na equação 3.6.2.7, obtém-se a equação 3.6.2.9 de onde pode-se estimar o valor de C_{∞} :

$$C_{\infty} = C_0 - \left(\frac{m_r}{m_j}\right) \frac{q_m C_{\infty}}{K_d + C_{\infty}} \quad (3.6.2.9)$$

Neste modelo, é considerado que não há resistência à adsorção nos sítios ativos da resina, o volume de solução é limitado (por isso ocorre à mudança na concentração da mesma com o tempo), a resistência à transferência de massa está no interior dos poros, não há resistência externa à transferência de massa (o sistema é suficientemente agitado), garantindo também a homogeneidade da

solução, e que a concentração da solução em qualquer tempo, inclusive a menor concentração medida (C_{∞}), permaneça em uma faixa que gere $q(R_c, t) = q_m$ (constante). Isso significa considerar que em qualquer tempo após o tempo zero a superfície da partícula de adsorvente se satura imediatamente após o contato com a solução e permanece saturada, sendo que desta forma a resistência à transferência de massa está na difusão interna, nos poros do adsorvente, do soluto a partir da superfície saturada. No desenvolvimento acima, assume-se também que a concentração inicial da solução, C_o , é selecionada de forma a garantir que o equilíbrio final ocorre com a completa saturação da resina.

A difusividade efetiva D_{ef} foi determinada pelo ajuste da equação 3.6.2.6 aos dados experimentais de cinética, empregando o procedimento NLIN do SAS[®] e truncando a Equação 3.6.2.6 no 5º termo da série. O truncamento da série no 5º termo para o ajuste do parâmetro foi definido após comparação feita entre os desvios das concentrações adimensionalizadas calculadas com diferentes valores de Fourier (Fo) quando o truncamento era feito no 1º, 3º, 5º e 7º termos da série, conforme mostra a Tabela 3.6.2.1 a seguir.

Tabela 3.6.2.1 – Estimativa de desvio no truncamento da serie.

	Truncamento no 1º termo	Truncamento no 3º termo	Truncamento no 5º termo	Truncamento no 7º termo	Desvio	Desvio
$Fo = \frac{D_{ef} t}{R_c^2}$	$E1 = \frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}}$	$E3 = \frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}}$	$E5 = \frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}}$	$E7 = \frac{C(t) - C_{\infty}}{C_o - C_{\infty}}$	$\left(\frac{E5 - E3}{E5} \right) \times 100$	$\left(\frac{E7 - E5}{E7} \right) \times 100$
0,001	0,602	0,809	0,861	0,881	5,97	2,21
0,005	0,579	0,747	0,771	0,775	3,16	0,51
0,01	0,551	0,681	0,691	0,691	1,43	$8,42 \times 10^{-2}$
0,05	0,371	0,393	0,393	0,393	$3,63 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^{-8}$
0,1	0,226	0,229	0,229	0,229	$2,3 \times 10^{-6}$	0
0,15	0,138	0,139	0,139	0,139	$1,41 \times 10^{-9}$	0
0,2	$8,44 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-13}$	0
0,5	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	0	0
1	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	0	0

Como pode ser observado na Tabela 3.6.2.1 acima, o desvio entre o truncamento feito no 7º e no 5º termo da série é no máximo de 2,21 %. Pode-se dizer que a série truncada no 5º termo representa de forma confiável o modelo anteriormente proposto, já que as presenças de termos de ordem maiores pouco modificam o valor calculado.

Assumido isso, o modelo acima proposto pode ser aplicado, sendo que a difusão do soluto nos poros do adsorvente é caracterizada pelo coeficiente de difusão efetivo, D_{ef} (m^2/s), que indica a mobilidade do soluto no meio, governada pela interação soluto-meio, correspondendo a constante de proporcionalidade entre o fluxo difusional de um soluto e seu potencial de difusão (gradiente de concentração ou potencial químico). Em sistemas não ideais, a difusividade é comumente dependente da concentração (RUTHVEN, 1984). O conceito de difusividade efetiva surge pelo fato de se estar trabalhando em um meio sólido heterogêneo, devido à presença dos poros do adsorvente por onde ocorre a difusão.

Muitos trabalhos na literatura foram encontrados fazendo uso de modelos cinéticos similares ao acima descrito para descrever a cinética de adsorção em materiais adsorventes e resinas de troca iônica, podendo ser citados RUTHVEN e KAUL (1993); NOLL *et al.* (1983); LIU e RUTHVEN (1996); RUTHVEN (2000); BOUDY *et al.* (2002); ANTONIO DE LUCAS *et al.* (1997b); ANASTHAS e GAIKAR (1999); GAIKAR e MAITI (1996). Estes modelos, assumindo somente resistência interna à partícula, foram resolvidos para o caso de um coeficiente de distribuição constante do soluto entre as fases sólida e líquida, isto é, para a parte linear da isoterma de equilíbrio. HAMDOUNI (2008) usa uma mesma abordagem para descrever a cinética.

No caso da presente tese optou-se por trabalhar na região horizontal ($q(R_c, t) = q_m$) da isoterma, seguindo sugestão de TOBINAGA *et al.* (1991).

Alguns outros trabalhos, como os de AREVALO *et al.* (2000), CRUZ (1997) e ARAUJO (1996) trataram o processo de transferência de massa de forma mais detalhada, considerando, por exemplo, a resistência externa à partícula de adsorvente.

3.6.3 – ADSORÇÃO E TROCA IÔNICA EM LEITO FIXO: CURVAS DE RUPTURA E MODELAGEM

Na indústria os processos de adsorção são geralmente realizados escoando o fluido continuamente pela coluna empacotada com o adsorvente. Deste modo é importante o estudo da dinâmica de colunas de adsorção em leito fixo, pois variáveis como tamanho de partícula, velocidade do fluido, dimensões do leito, possuem um importante impacto no sucesso econômico do processo, já que afetam os mecanismos de transporte e a extensão da mistura axial. Neste caso a adsorção do soluto no adsorvente pode ser descrita pelas curvas de ruptura, obtidas experimentalmente. Para se projetar uma coluna, é necessário conhecer os dados de equilíbrio, para que possa complementar os dados dinâmicos. Daí a importância do estudo do equilíbrio e cinética, os quais podem descrever o mecanismo de troca iônica no interior da fase sólida.

A técnica de adsorção em leito fixo consiste da percolação de um leito empacotado em uma coluna vertical, por um fluido contendo o soluto que se deseja adsorver. O comportamento de troca iônica em leito fixo pode ser representado pelas zonas de transferência de massa. Este conceito corresponde a uma macro aproximação estruturada do movimento da zona de transferência de massa durante a operação da coluna. No início da operação, todo o soluto é adsorvido, com sua concentração na saída sendo praticamente nula (formação da zona estável de transferência de massa, sendo a taxa de troca muito rápida). A saturação da resina inicia-se no topo do leito, exatamente por onde a corrente líquida é alimentada; a frente de saturação (zona de transferência de massa) migra com o tempo e a uma taxa constante em direção ao fundo da coluna, por onde o líquido é retirado. A partir de um dado tempo a resina começa a se aproximar de sua capacidade máxima e o soluto que não foi adsorvido começa a sair no efluente (início da ruptura), sendo que a adsorção na coluna a partir deste ponto vai tornando-se menos eficiente. Quando o ponto de ruptura é atingido, o fundo do leito ainda não chegou à saturação completa, sendo algum soluto adsorvido pela resina. Assim que a resina atinge sua capacidade máxima

(saturação), o soluto passa diretamente através do leito e a concentração de soluto na saída torna-se igual à da entrada.

Segundo HELFFERICH (1962) e GEANKOPLIS (1993), a composição do efluente e sua mudança com o tempo dependem das propriedades do trocador iônico (forma iônica, capacidade, grau de *crosslinking*, etc), da concentração da solução de alimentação e das condições de operação da coluna (vazão de alimentação, temperatura, etc), assim como do comportamento do equilíbrio e cinético, sendo estes últimos parâmetros, muito importantes, pois influenciam o sucesso de troca iônica em coluna.

O acompanhamento da forma da zona de transferência de massa é realizado através da monitoração da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A chamada curva de ruptura representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito. A Figura 3.6.3.1 abaixo representa o comportamento descrito.

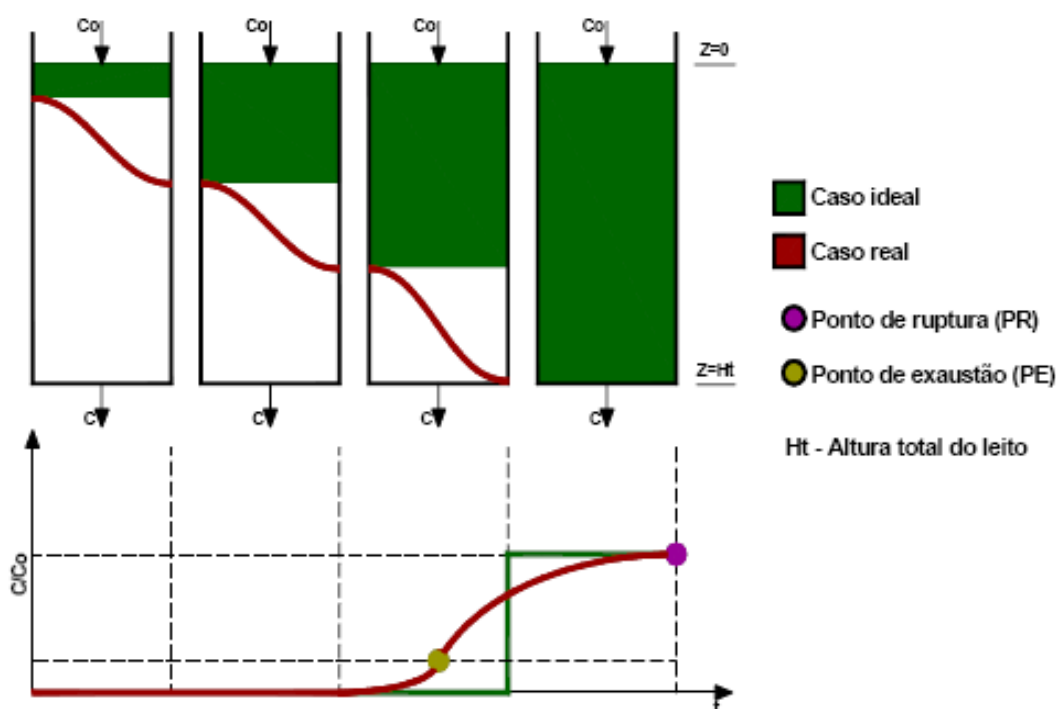


Figura 3.6.3.1 - Curva de ruptura conforme movimento da zona de transferência de massa pelo leito (SANHUEZA, 2003).

Para caracterizar a curva de ruptura, geralmente escolhem-se duas concentrações, a concentração de ruptura e a concentração de exaustão (saturação). Estas duas concentrações são arbitrárias e normalmente considera-se que a concentração de ruptura seja 10 % da concentração de alimentação e a concentração de exaustão 90 % ou 100 % da concentração de alimentação, ou seja, o completo esgotamento da coluna (BELTER *et al.*, 1988). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a troca iônica. Esta região é definida como a zona de transferência de massa, ou seja, é a extensão do leito no qual a concentração passa de ponto de ruptura para ponto de exaustão. Quanto menor for o comprimento da zona de transferência de massa, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca. A zona de transferência de massa depende da isoterma de equilíbrio, da vazão e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula.

A capacidade de ruptura ou capacidade utilizada eficientemente da coluna, caracterizada como a quantidade de soluto adsorvido até o ponto de ruptura, é menor que a capacidade total da coluna. A capacidade total da coluna é dada pela capacidade de troca iônica do trocador iônico e pelo volume do leito. Já a capacidade de ruptura, em contraste, depende da natureza do processo e das condições de operação. A capacidade efetiva utilizada da coluna, caracterizada como a quantidade de soluto efetivamente adsorvido na coluna, até a saturação, pode ser menor ou até igual à capacidade total da coluna, uma vez que esta capacidade é dependente tanto das características do trocador iônico e do leito, quanto das condições de operação e processo.

Assim, da análise de uma curva de ruptura típica, como a apresentada na Figura 3.6.3.2, podem ser obtidas informações quanto ao desempenho de operação da coluna, como, a capacidade efetiva utilizada da coluna, que para uma dada concentração de entrada é igual à área acima da curva de ruptura ($A_1 + A_3$), a quantidade de soluto remanescente no efluente, que é igual à área abaixo da curva (A_2) e a capacidade de ruptura da coluna que é representada pela área A_1 , hachurada na Figura 3.6.3.2. A partir da curva de ruptura, SRIDHAR *et al.* (1994) também definem 2 eficiências, com propósito de comparação:

✓ Eficiência de recuperação do soluto, $E_r = A1 / (A1 + A2)$

✓ Eficiência de utilização do leito, $E_f = A1 / (A1 + A3)$

Sendo

$A1$ = a capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura definido como o instante t_b para o qual $\frac{C(t_b)}{C_0} = 0,10$).

$A2$ = quantidade de soluto que sai no efluente (área abaixo da curva até o ponto de ruptura)

$A3$ = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura, até o instante t_f , correspondendo a $\frac{C(t_f)}{C_0} \cong 1$)

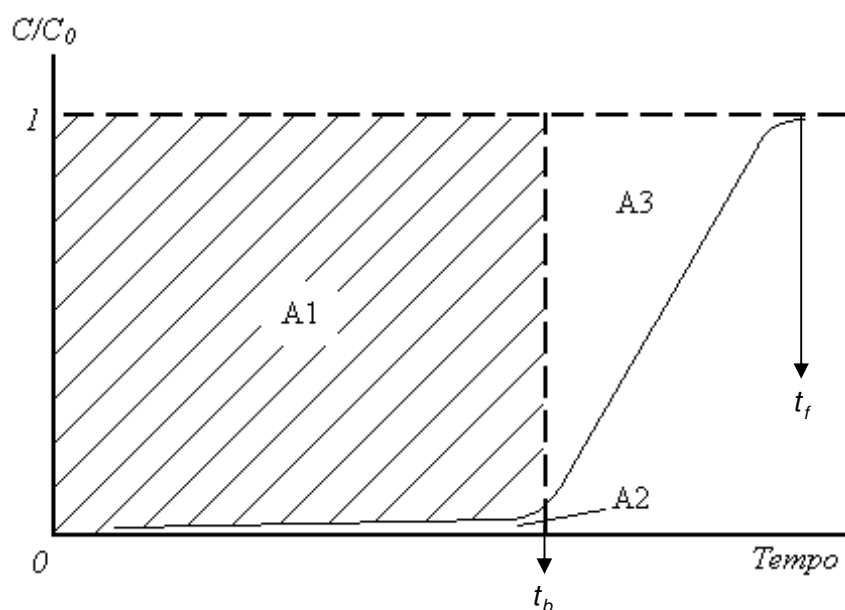


Figura 3.6.3.2 – Curva de ruptura com as áreas para cálculos das eficiências

Assim a partir da integração da curva de ruptura, sabendo a concentração inicial da solução (C_0 g ácido/g solvente) e a V_j vazão mássica de solvente (g /min), podemos calcular as eficiências conforme equacionamento abaixo:

$$Er = \frac{V_j \cdot C_o \cdot \left(t_b - \int_0^{t_b} \frac{C(t)}{C_o} dt \right)}{V_j \cdot C_o \cdot t_b} = \frac{A1}{A1 + A2} \quad (3.6.3.1)$$

$$Ef = \frac{V_j \cdot C_o \cdot \left(t_b - \int_0^{t_b} \frac{C(t)}{C_o} dt \right)}{V_j \cdot C_o \cdot \left(t_f - \int_0^{t_f} \frac{C(t)}{C_o} dt \right)} = \frac{A1}{A1 + A3} \quad (3.6.3.2)$$

Deve-se mencionar que no caso do presente trabalho as vazões mássicas de solvente foram obtidas para cada ensaio a partir das vazões volumétricas totais e considerando as densidades das soluções conforme cálculo apresentado na equação 3.6.3.14 deste item, sendo obtidas as vazões de solvente (V_j) a partir da equação 3.6.3.3, abaixo.

$$V_j = (vz.p.(1 - \sum_{g=1}^n W_{gl})) \quad (3.6.3.3)$$

Sendo vz a vazão de solução em mL/min, p a densidade da solução em g/ml e W_{gl} é a fração mássica dos solutos na solução (g soluto/ g solução).

Desta forma, uma máxima capacidade da coluna utilizada eficientemente é obtida quando a curva na região de ruptura é vertical, pois nesta situação a máxima capacidade da coluna utilizada eficientemente obtida é igual à capacidade efetiva utilizada da coluna. Sendo que apenas nesta situação tanto a eficiência de recuperação quanto à de utilização serão de 100 % ao longo de todo o processo de operação da coluna. É importante mencionar que geralmente em sistemas reais esta situação não ocorre, já que o processo de operação em coluna sofre influência de fatores diversos, que normalmente impedem que se alcance eficiência de 100 %.

Além das eficiências, as curvas de ruptura também podem ser caracterizadas segundo sua capacidade total, ou seja, a capacidade total de remoção da resina em coluna.

Assim, a capacidade da coluna de resina (g ácido/ g resina seca), pode ser obtida a partir das áreas A1+A3 e da massa de resina seca (m_r) utilizada na coluna, conforme equação abaixo:

$$\text{Capacidade} = \frac{A1 + A3}{m_r} \quad (3.6.3.4)$$

Área A1+A3 é obtida por:

$$A1 + A3 = V_j \cdot C_o \cdot \left(t_f - \int_0^{t_f} \frac{C(t)}{C_o} dt \right) \quad (3.6.3.5)$$

A massa de resina seca utilizada (m_r) é obtida a partir do volume do leito de resina (V_{su}), conforme:

$$m_r = m_{su} \cdot (1 - X_u) \quad (3.6.3.6)$$

onde

$$m_{su} = V_{su} \cdot \rho_{su} \quad (3.6.3.7)$$

Sendo V_{su} o volume de resina úmida utilizado (ml resina úmida), m_{su} , massa de resina úmida (g), ρ_{su} densidade do leito com resina úmida (g/ml), X_u umidade em base úmida de resina úmida.

Segundo HELFFERICH (1962), a forma da curva na região de ruptura, depende do equilíbrio, velocidade de troca iônica e das condições de operação. Assim, quanto maior for a preferência do trocador iônico pelo íon da solução de alimentação, mais vertical será a curva. Pois se a afinidade é grande, poucas

“camadas” de resina para troca são requeridas. Segundo FOUST (1982), o coeficiente angular da curva também é uma função da velocidade de adsorção, sendo que um soluto que é adsorvido muito rápido, ou seja, que possui um processo de troca iônica rápida, resulta em uma curva quase vertical. Neste caso o equilíbrio local é atingido em cada instante, ou seja, há tempo para que ocorra a troca iônica, ao mesmo tempo em que ocorre a mudança de concentração na solução e a frente de saturação na coluna propaga-se pelas camadas de resina. O processo de troca iônica pode ser aumentado se trocadores com tamanhos de partícula pequenos, que resultam em alta resistência de escoamento pela resina, forem utilizados, assim como trocadores com baixo grau de *crosslinking*, que resultam em efeitos de *swelling* mais pronunciados e tornam, portanto, a difusão e acesso ao interior dos poros mais fáceis. No entanto, devido este efeito uma capacidade menor da resina é obtida e uma maior movimentação da frente de saturação é observada. A operação a elevadas temperaturas, também pode promover o aumento da troca iônica, no entanto, pode também diminuir a seletividade ou promover reações químicas indesejáveis.

Quanto menor for a velocidade de movimentação da frente de saturação na coluna, mais vertical é a curva. Menores velocidades de movimentação da frente de saturação na coluna são obtidas se a vazão de alimentação e a concentração da solução forem diminuídas. Um aumento na altura da coluna (para um mesmo diâmetro), pode aumentar tanto a capacidade de ruptura como a capacidade total utilizada de troca iônica. Uma maior razão entre altura e raio da coluna, para um mesmo volume de leito e vazão, pode melhorar a utilização da coluna, porém a resistência ao fluxo é grande neste caso. Colunas com diâmetros pequenos geram pior distribuição de fluxo devido a efeitos da parede. Tamanhos de partículas uniformes, assim como empacotamento regular auxiliam na obtenção de boas curvas de ruptura.

Nos sistemas reais em coluna, a resposta de saída é geralmente dispersa como resultado de efeitos combinados de dispersão axial e resistência à transferência de massa. Desta forma, o comportamento de equilíbrio assim como da cinética, também influenciam na forma da curva de ruptura. Segundo

RUTHVEN (1984), quanto mais favorável é o equilíbrio de remoção de um componente ou menor é o efeito combinado da resistência externa à transferência de massa e da dispersão axial (sendo que para curvas mais verticais o efeito da resistência à transferência de massa predomina e nas menos verticais o efeito da dispersão axial predomina), menor é o tempo requerido para alcance da saturação (região da curva constante), maior é o tempo requerido para alcance do ponto de ruptura e mais vertical é a curva de ruptura.

Foram encontrados diversos trabalhos na literatura que estudaram o comportamento de resinas em coluna através da obtenção de curvas de ruptura. CRUZ (1997) realizou um estudo comparativo entre coluna de leito fixo e leito expandido. Já ARAÚJO (1998) realizou um estudo comparativo entre coluna de leito fixo e fluidizado, sendo que nos dois casos tanto a variação da altura do leito como a concentração inicial de alimentação exerceu influência na capacidade de adsorção pela resina (alcance do tempo de ruptura e saturação). Estes autores concluíram que para determinadas condições o leito fixo mostrou-se melhor e para outras o leito fluidizado.

ANTONIO DE LUCAS *et al.* (1997a) estudaram o efeito da variação da vazão e altura do leito na capacidade de remoção de potássio de sistemas com água – metanol – poliol. GAIKAR e MAITI (1996) também estudaram os efeitos da vazão e concentração de alimentação na remoção de ácido naftalênico por resina em coluna, verificando grande influência destes dois parâmetros na capacidade da coluna remover o soluto. CAO (2002) estudou o efeito do pH e da concentração inicial de ácido láctico no mosto de fermentação sobre a recuperação de ácido láctico por resina em coluna.

Alguns outros autores estudaram o comportamento em coluna de troca iônica, avaliando efeitos como vazão e concentração inicial em parâmetros modelados, como a dispersão axial, sendo verificado que conforme se aumenta a vazão maior o efeito da dispersão e quanto maior a concentração menor este efeito (SINGH e PANT, 2006; SILVA *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2004; VAZQUEZ *et al.*, 2006; JUANG *et al.*, 2004; HAMD AOUI, 2008).

Na indústria, os processos de adsorção são geralmente realizados escoando o fluido continuamente pela coluna empacotada com o adsorvente. Deste modo é importante o estudo da dinâmica de colunas de adsorção em leito fixo. Desta forma, torna-se importante para a definição e estabelecimento de um processo, não só a investigação experimental, mas a interpretação dos dados de uma forma coerente e embasada em parâmetros teóricos, para análise quantitativa do processo. A modelagem dos dados é útil para representar o escoamento, para aumento de escala e otimização do processo em coluna e para diagnosticar um escoamento ruim pelo leito. Neste trabalho, os ensaios em colunas foram modelados utilizando-se o software ASPEN®, com o pacote CHROMATOGRAPHY. A seguir serão apresentadas as equações de balanço de massa que embasaram a modelagem do processo de troca iônica pelo CHROMATOGRAPHY.

Cada espécie iônica na fase líquida, que é alimentada à coluna de troca iônica, é governada pelo balanço material na forma abaixo descrita:

$$-\varepsilon_i E z \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + v_l \frac{\partial C_k}{\partial z} + \varepsilon_i \frac{\partial C_k}{\partial t} + (1 + \varepsilon_i) J_k = 0 \quad (3.6.3.8)$$

Onde t é o tempo (s), z é a distância axial (m), Ez a dispersão axial (m^2/s), ε_i a porosidade do leito, C_k a concentração do componente k na solução, v_l a velocidade superficial (m/s).

O primeiro termo da equação 3.6.3.8, se refere à dispersão axial, o segundo a convecção, o terceiro termo é de acúmulo na fase líquida e o quarto, a taxa de adsorção (fluxo de transferência de massa do líquido para a resina). LUZ *et al.* (2008) utilizaram abordagem semelhante à discutida.

Sendo que o fluxo de transferência de massa é dado por:

$$J_k = \frac{\partial q_k}{\partial t} \quad (3.6.3.9)$$

Onde a taxa de adsorção $\frac{\partial q_k}{\partial t}$ é determinada por uma relação que admite dependência linear com a diferença de concentração na fase sólida.

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} = \text{MTC}(q_k^* - q_k) \quad (3.6.3.10)$$

Onde q_k^* é a concentração de k na fase sólida no equilíbrio, e q_k é a concentração de k na fase sólida e MTC é o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para o componente k.

O número de contra-íons sendo deixado da resina e entrando na fase líquida é determinado pela quantidade de íons trocados da fase líquida, sendo que a carga total de ambas as fases líquida e resina deve permanecer neutra.

$$J_b = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq b}}^{nc} J_k \quad (3.6.3.11)$$

A equação acima representa o fluxo de transferência de massa entre íon e o contra-íon.

Sendo assim, o pacote CHROMATOGRAPHY do ASPEN[®], assume algumas condições para seu uso:

- ✓ Balanço material global e por componentes é aplicado para fase líquida;
- ✓ A condição isotérmica é aplicada;
- ✓ Fluxo pistonado ou com dispersão axial são aplicados (dispersão axial constante);
- ✓ A pressão é assumida constante ao longo da coluna;
- ✓ A velocidade superficial e a vazão são constantes;
- ✓ Mistura ideal ocorre na fase líquida, desde que o componente iônico seja muito diluído e o volume molar global permaneça constante;

- ✓ A capacidade total da resina no leito é constante;
- ✓ Taxa de transferência de massa é aplicada com a resistência no filme sólido, esta resistência é linear.
- ✓ Modelos de equilíbrio para descrever o equilíbrio de troca iônica podem ser usados (Langmuir).

Sendo assim, para a configuração da coluna no programa de modelagem, o balanço material, o modelo cinético e a isoterma foram definidos conforme abaixo:

Balanço material

No balanço material especificou-se para a fase líquida convecção com dispersão axial constante. Assim, neste caso é incluído o termo da dispersão no balanço material, e geralmente o valor de E_z (coeficiente de dispersão) deve ser fixo e fornecido pelo usuário.

Dispersão axial

A dispersão ou mistura axiais, comumente ocorre quando um fluido escoar por uma coluna empacotada, como ocorre no processo de troca iônica em coluna. O escoamento na prática situa-se entre o tipo pistonado (sem nenhum efeito da dispersão) e o tipo mistura perfeita (efeito infinito da dispersão). A dispersão axial é causada pelo escoamento turbulento (convecção), a difusão e um gradiente local grande de porosidade, que é uma consequência da alta estruturação da matriz da resina. Esta dispersão é comparada ao movimento das moléculas no líquido. Este é apenas mais um mecanismo responsável pela formação do perfil de concentração em leitos fixos. Pois no escoamento em coluna tem-se um líquido que escoar e molha as paredes da resina, deixando um filme laminar na superfície das esferas de resina, através da qual ocorre a transferência de massa no líquido (difusão) até chegar ao sólido no qual ocorre a transferência de massa para o interior das partículas (difusão intrapartícula). Porém tem-se também um

escoamento em leito empacotado, que gera perturbação, caracterizando a dispersão axial.

A dispersão ou mistura reduz a eficiência de separação, pois dificulta a transferência de massa do líquido para os poros. Desta forma a minimização da dispersão é sempre um objetivo em desenvolvimento de processos em leitos (RUTHVEN, 1984 e SOUZA, 1997).

Muitos são os motivos para a dispersão axial em processos de troca iônica:

- ✓ *holdup* (retenção) de líquido na camada limite laminar ao redor da partícula, combinada com a baixa flutuação randômica do escoamento.
- ✓ *splitting* (separação/divisão) e recombinação do escoamento ao redor da partícula.

As difusividades moleculares no líquido, geralmente são muito pequenas para contribuir significativamente para a dispersão axial. Em geral, efeitos de mistura são aditivos e podem ser agrupados em um único coeficiente de dispersão efetivo (E_z), que é um parâmetro que mede a intensidade com que ocorre a mistura.

Geralmente a dispersão axial é representada em termos de um adimensional, o número de Peclet (Pe), que representa a relação entre o efeito convectivo e difusivo no escoamento, quantificando assim, o grau de dispersão introduzido no sistema. O número de Peclet pode ser definido como:

$$Pe = \frac{v_l H}{E_z} \quad (3.6.3.12)$$

Onde, v_l é a velocidade superficial do líquido, H a altura do leito.

Sabendo-se o número de Peclet, pode-se caracterizar o efeito da dispersão axial na performance do leito. A Tabela abaixo classifica o comportamento do leito em termos do número de Peclet (LEVENSPIEL, 2000).

Tabela 3.6.3.1 – Efeito da dispersão no leito em função de Peclet.

Número de Peclet	Efeito da dispersão no leito
0	Infinito: o líquido é perfeitamente misturado, logo a composição do líquido é homogênea através da coluna
< 30	Muito significativo
> 100	Muito pequeno: o leito opera próximo à condição de escoamento pistonado.
∞	Zero: o leito opera como escoamento pistonado

Vale mencionar que Pe e, conseqüentemente, Ez dependem principalmente da vazão, sendo assim se Peclet tem um valor menor que 100, o efeito da dispersão no leito pode ser considerado significativo, a quantificação da dispersão será maior ou menor, dependendo da relação entre o valor de Peclet e a vazão.

Deste modo, a forma como uma coluna é utilizada, de forma melhor ou pior, é muito dependente do escoamento no leito, sendo muito influenciado pela vazão de escoamento, tamanho das partículas, afinidade (equilíbrio favorável), concentração da solução (viscosidade, densidade), etc.

Segundo CUSSLER (1997), em escoamentos com altas velocidades, o número de Peclet pode ser considerado constante, ou seja, para Reynolds acima de 10, o valor de $\frac{Ez}{dv_l}$ é constante e situa-se por volta de $0,6 \pm 0,3$ (sendo d o

diâmetro da partícula, pois num leito empacotado, este diâmetro é igual ao diâmetro do canal de escoamento). Desta forma o valor da dispersão axial varia linearmente com a velocidade, sendo assim vazões baixas são preferidas, pois o valor da dispersão será baixo, tendo o comportamento em coluna menor efeito da dispersão. Já em escoamento com baixa velocidade (Reynolds menor que 10), a dispersão não varia mais só com a velocidade, mas torna-se uma função do número de Schmidt (Sc) também. O número de Schmidt é dado por $\frac{\mu}{\rho D_m}$, e

relaciona as propriedades de transporte de movimento e de massa. Logo a dispersão em escoamento com baixo Reynolds, é muito influenciada pela difusão,

pois nesta região tanto o escoamento quanto a difusão molecular são importantes, ou seja, a diferença de concentração (difusão) mais o escoamento, geram o efeito de dispersão na transferência de massa.

Isso ocorre devido ao efeito grande de *hold-up* de líquido na camada limite laminar em torno da partícula, que combinada com a baixa flutuação randômica no escoamento, pode levar a altas misturas. Para pequena difusividade (D_m), o efeito de escoamento pela coluna tende a distorcer mais o perfil de concentração, com isso resultando em maior dispersão. Se a difusividade é alta, o efeito de dispersão é menor na coluna, pois uma mistura originada pela difusão inibe a distorção causada pelo escoamento no perfil de concentração. Nestes casos se a vazão é muito baixa, Peclet também será muito baixo, sendo o efeito da dispersão axial dependente da combinação de Peclet, velocidade e difusão molecular. Desta forma, vazões muito baixas também não são favoráveis, já que a dispersão poderá ser alta. A Figura 3.6.3.3 abaixo ilustra o comportamento.

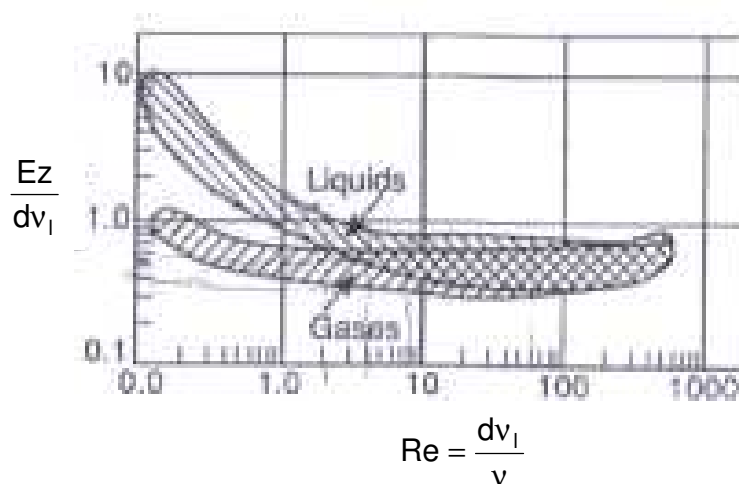


Figura 3.6.3.3 - Gráfico de estimativa de E_z . Em escoamentos altos, Pe é constante e E_z varia linearmente com vazão. Para escoamentos lentos, Pe é influenciado pela difusão (CUSSLER, 1997).

A Figura 3.6.3.3 é útil para estimar a dispersão axial a partir do escoamento (número de Reynolds). LUZ *et al.* (2008) também estima o valor de E_z a partir de Pe e Re .

A vazão, como já mencionado, é uma das variáveis mais importantes no estudo da dispersão axial, pois a mistura é obtida por agentes internos que proporcionam uma alta movimentação. A velocidade superficial de escoamento também é muito importante já que está ligada à vazão. Geralmente em maiores vazões obtêm-se maiores dispersões. Por isso normalmente vazões baixas de operação são melhores, mas se muito baixas também podem gerar uma dispersão alta, pois a dispersão é proporcional ao tempo de residência e mobilidade dos íons (difusão) neste caso (uma velocidade de migração muito baixa da frente pela resina, gera efeito maior da dispersão). Logo, tanto altas vazões, como muito baixas vazões são desfavoráveis, pois geram alta dispersão. Desta forma o estudo em colunas se torna importante do ponto de vista de se determinar um ponto de equilíbrio, onde temos condições de operação da coluna ótimas, gerando baixo efeito de dispersão e melhor utilização do leito.

Muitos trabalhos na literatura são encontrados dando uma abordagem mais quantitativa aos estudos em coluna, do mesmo modo como proposto neste trabalho (SINGH E PANT, 2005; SILVA *et al.*, 2002 e VASQUEZ 2005).

Modelo cinético

No modelo cinético, especificaram-se as resistências à transferência de massa do componente iônico entre as fases líquida e resina. Podemos ter dois tipos de resistência, a resistência a transferência de massa pela camada de filme líquido ao redor da partícula e a resistência no interior da partícula.

O modelo PMB (Particle Mass Balance) foi selecionado, no qual os perfis de adsorção dentro da partícula são determinados por resolução rigorosa do balanço material na partícula. Sendo assim algumas considerações são feitas:

- ✓ Todos os componentes iônicos são adsorvidos, não há inerte;
- ✓ O adsorvente tem uma estrutura de poro uniforme;

✓ Pode-se admitir, resistência à transferência de massa apenas para a fase adsorvida. Caso contrário pode-se obter o coeficiente de difusividade efetiva e combinar a resistência difusional no líquido e na fase adsorvida.

✓ A difusividade efetiva é independente do local dentro da partícula;

Esta modelagem considera 2 resistências à transferência de massa:

✓ intrapartícula = resistência difusional dentro do poro da partícula;

✓ interpartícula = resistência difusional na camada entre a superfície da partícula e o líquido.

O balanço material na partícula é expresso pela equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} - D_{ef} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial q_k}{\partial r} + \frac{\partial^2 q_k}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (3.6.3.13)$$

Onde, D_{ef} é a difusividade efetiva.

A difusividade efetiva é considerada constante.

As condições de contorno para esta equação são as condições de simetria em $r=0$:

$$\left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.6.3.14)$$

e o fluxo material ao longo da camada limite $r=r_p$:

$$D_{ef} \left. \frac{\partial q_k}{\partial r} \right|_{r=r_p} = k_{fk} (C_k - C_k^*) \quad (3.6.3.15)$$

Onde:

k_{fk} = coeficiente de transferência de massa na camada limite

C_k = concentração no líquido

C_k^* = concentração na fase líquida no equilíbrio

Logo a partir deste modelo podemos obter a difusividade efetiva.

Isotermas

Aqui foi especificado o equilíbrio de troca iônica usado no processo em coluna. As isotermas de equilíbrio são dados importantes no desenvolvimento do processo de troca iônica, porque a força envolvida em um processo de separação por troca iônica é a partida do equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e adsorvente. A isoterma assumida neste caso, foi a isoterma de Langmuir.

O programa CHROMATOGRAPHY exige uma série de parâmetros de entrada, sendo que o parâmetro a ser ajustado foi a D_{ef} , como forma de comparação aos dados cinéticos, uma vez que os demais parâmetros puderam ser fixados e determinados por equacionamentos pertinentes. A seguir serão demonstrados os cálculos para obter os parâmetros fixados no programa.

Cálculo da porosidade intrapartícula (E_p) e interpartícula (E_i)

A porosidade intrapartícula refere-se à resistência difusional dentro do poro da partícula. A porosidade interpartícula refere-se à resistência a transferência de massa na camada limite entre as partículas e o meio líquido.

Segundo SCHWEITZER (1997) em leitos esféricos de resina, a porosidade interpartícula gira em torno de 38 a 40 %, do volume do leito.

SILVA (2006) propõe o equacionamento abaixo para estimar estes valores:

$$E_t = 0,45 + 0,55.(E_i) \quad (3.6.3.16)$$

$$E_t = E_i + (1 + E_i).E_p \quad (3.6.3.17)$$

Logo a partir da estimativa de E_t (porosidade total), e sabendo que E_i é 0,38, podemos obter E_p da equação acima.

Os valores foram:

$$E_i = 0,38 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ de leito}$$

$$E_p = 0,28 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ de leito}$$

Raio da partícula de adsorvente e densidade do leito de adsorvente

O tamanho de partícula foi obtido experimentalmente, conforme metodologia descrita por SOUZA (2007) e apresentado no item 5.2.6.8, sendo obtido um diâmetro médio de partícula de $D_p = 0,70 \text{ mm}$. A densidade do leito de resina original foi obtida a partir de dados fornecidos pela Rohm and Hass, fabricante da resina, porém o valor foi confirmado experimentalmente, empregando-se uma proveta para medição do volume, seguido de pesagem (valor obtido 657 kg/m^3).

Densidade e viscosidade do eluente (solvente)

Estes valores foram obtidos a partir de um banco de dados de propriedades físicas e termodinâmicas de substâncias puras (DIPPR – student chemical database, 2005).

A Tabela 3.6.3.2 abaixo ilustra os valores obtidos para os solventes e ácido oléico, utilizados a 25°C .

Tabela 3.6.3.2 – Propriedades dos solventes.

Substância	Viscosidade (mPa.s) X 10 ³	Densidade (kg/m ³) X 10 ⁻³	Mm (kg/kgmol)
Etanol	1,082	0,786	46,06
Butanol	2,570	0,805	74,12
Hexano	0,297	0,654	86,17
Ácido oléico	29,730	0,882	278,32

Cálculo da dispersão axial

Para o cálculo de E_z , foi utilizado o gráfico apresentado na Figura 3.6.3.3, a partir do qual pode ser obtido o valor para $\frac{E_z}{d.v_l}$ do valor de Reynolds $\frac{d.v_l}{\nu}$, sendo

$\nu = \frac{\mu}{\rho}$ (viscosidade cinemática), onde μ é a viscosidade (mPa.s) e ρ a densidade (kg/m³).

Desta forma foi necessário para cada ensaio calcular a viscosidade e densidade da solução em função da concentração de ácido, óleo e solvente, além das velocidades superficiais de escoamento (v_l) a partir das vazões (GEANKOPLIS, 1993), sabendo que o leito tinha um diâmetro (d) de 2,95 cm.

Sendo assim, a velocidade superficial é dada por:

$$v_l = v_i \cdot E_i = \frac{v_z}{(\pi d^2 / 4)} \quad (3.6.3.18)$$

Onde v_i é a velocidade intersticial, E_i a porosidade do leito, v_z a vazão na coluna (m³/s).

As viscosidades e densidades para as soluções foram obtidas a partir de regra de misturas (AMORIM *et al.*, 2005, NÓBREGA *et al.*, 2007):

$$\rho = \frac{\sum_i x_i M m_i}{\sum_j x_j \frac{M m_j}{\rho_j}} \quad (3.6.3.19)$$

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i \quad (3.6.3.20)$$

A viscosidade para o óleo (52×10^{-3}) mPa.s foi estimada de CERIANI *et al.* (2007), baseando-se na composição em ácido graxos, e a densidade estimada por SADRAMELI *et al.* (2008), sendo para o óleo de (900 kg/m^3).

Desta forma pode-se calcular para cada solução o número de Reynolds e assim obter o valor de Ez pelo gráfico.

Cálculo de D_m (difusividade no líquido)

Este dado foi estimado a partir da equação de estimativa da difusão em líquidos dada pela equação modificada de Wilke-Chang abaixo (KOCHERGINSKY e GRISHCHENKO, 2000):

$$D_m = \frac{7,4 \times 10^{-8} \cdot (\Phi M m)^{0,5} \cdot T}{\eta \cdot \nu_m^{0,6}} \quad (3.6.3.21)$$

Sendo, Φ o fator de associação do solvente (para etanol 1,5, 2 para o ácido oléico e demais solventes 1), $M m$ a massa molar do solvente (g/gmol), T a temperatura (K), η a viscosidade da solução (cp) e ν_m volume molar do soluto no ponto de ebulição (cm^3/mol), este último valor foi obtido a partir do banco de dados (DIPPR), tendo um valor de 452,31.

Para soluções com ácido graxo temos:

$$\Phi M_m = \sum_{j=1}^n x_j \Phi_j M_{m_j} \quad (3.6.3.22)$$

Onde x_j é a fração molar de j .

Capacidade do leito de resina e parâmetros de equilíbrio

A capacidade da resina utilizada foi determinada a partir dos ensaios de capacidade feitos com a resina em meio orgânico e foi aproximadamente de 0,8 eq/l de resina, conforme demonstrado no item 5.2.

Quanto a parâmetros de equilíbrio dados pela isoterma de Langmuir q_m e K_d , foram utilizados os valores obtidos em ensaios de equilíbrio, conforme os tipos de sistema. Estes valores estão demonstrados no item 5.3.2.

Vale mencionar que as concentrações, assim como as vazões no programa de ajuste, foram fornecidas em base livre do soluto, ou seja, em termos de vazões e concentrações no solvente.

Desta forma com as vazões de entrada, a concentração de ácido na entrada, a altura do leito e diâmetro do leito, empregando-se o pacote CHROMATOGRAPHY do ASPEN®, pode-se realizar o ajuste das curvas de ruptura com estimativa do valor de difusividade efetiva (D_{ef}). Tais ajustes serão discutidos e demonstrados no item 5.5.4.

CAPÍTULO 4

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – MATERIAIS

4.1.1 – SOLVENTES E REAGENTES

Ácido oléico Merck (Alemanha), óleo soja degomado Campestre (Brasil), óleo de farelo de arroz Irgovel (Brasil), etanol anidro e hidratado Ecibra (Brasil), butanol Synth (Brasil) e Ecibra (Brasil), hexano Synth (Brasil) e Ecibra (Brasil), resina aniônica forte Amberlite FPA 98 CL (Brasil) e Amberlyst A26 OH (Brasil), propanol e isopropanol Synth (Brasil) e Ecibra (Brasil).

4.1.2 – EQUIPAMENTOS

Banho termostático digital (COLE PARMER, modelo 1201-15, Alemanha), Balança analítica eletrônica (SARTORIUS, modelo A200 S, Brasil), Balança semi-analítica eletrônica (MARTE, modelo AS 2000, Brasil), Termômetro padrão com precisão 0,1° C (INCOTERM, Brasil), Bureta automática (METROHM, modelo Dosimat 715, Suíça), titulador automático (METROHM, modelo Titrand 801, Suíça e software Tiamo.), Karl Fisher (METROHM, modelo 701 Kf Titrino e 703 Ti Stand e Termoprep, Suíça), pHmetro (COLE PARMER, modelo 5986-50, Alemanha), agitador magnético (IKA-WERKE, modelo D 79219), bombas peristálticas (COLE PARMER MASTERFLEX, modelos 7521-40 e 7553-60, Alemanha), estufa à vácuo (NAPCO, modelo 5831) e estufa com circulação de ar (MARCONI, modelo MA 035).

Células de equilíbrio encamisadas de 50 e 200 mL, foram utilizadas para os ensaios de equilíbrio. Colunas de vidro (dimensões 66,5 cm x 4,5 cm, ACE GLASS INC.), foram utilizadas para os ensaios em coluna e béqueres de 1 L para os ensaios cinéticos. Béqueres de diferentes volumes, placas de Petri, erlenmeyers, balões volumétricos, também foram utilizados nos ensaios.

4.2 – MÉTODOS

Uma metodologia adequada e específica para a realização, assim como para a análise dos ensaios, foi formulada para cada etapa de estudo.

4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E ÁCIDOS GRAXOS

ÁCIDO OLÉICO

O ácido oléico utilizado neste trabalho foi o ácido oléico comercial da Merck, Alemanha. Este ácido oléico foi caracterizado por cromatografia gasosa de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com procedimento oficial da AOCS (método oficial AOCS ce 1-62, 1988), em duplicata, no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP. A composição do ácido oléico obtido é apresentada na Tabela 4.2.1.1.1, a seguir.

Tabela 4.2.1.1.1 – Composição do ácido oléico comercial utilizado.

Símbolo	Ácido graxo	Mm ^b (g.mol ⁻¹)	% molar	% massa	
M	Mirístico	C14:0 ^a	228,38	0,55	0,45
P	Palmítico	C16:0	256,43	4,75	4,37
S	Esteárico	C18:0	284,48	2,37	2,42
O	Oléico	C18:1	282,47	78,72	79,05
Li	Linoléico	C18:2	280,45	13,61	13,71

^a em C_x : y, x = número de carbonos, e y = número de duplas ligações, ^b Mm = massa molecular

A massa molar média calculada a partir da composição acima obtida, foi de 278,32 g/ gmol, sendo este valor utilizado nos cálculos de acidez. O ácido oléico utilizado foi mantido acondicionado em freezer.

Este ácido graxo foi escolhido para compor os sistemas graxos modelo, por ser um dos ácidos graxos presente em maior quantidade nos óleos vegetais mais comuns (canola, arroz, oliva, soja, milho), juntamente com o ácido linoléico.

O ácido oléico puro possui fórmula molecular $C_{18}H_{34}O_2$, com uma insaturação e sua estrutura é representada na Figura 4.2.1.1.1.

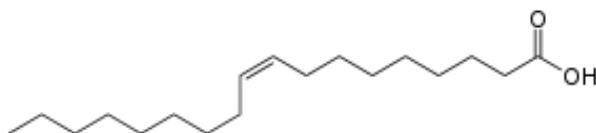


Figura 4.2.1.1.1 – Estrutura química do ácido oléico (LUNDGREN *et al.*, 2008).

ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

O óleo de farelo de arroz empregado neste trabalho foi o óleo da marca Irgovel, Brasil. O óleo utilizado foi mantido acondicionado em freezer. Optou-se pelo óleo de farelo de arroz em função das dificuldades já mencionadas sobre o seu refino pelos métodos usuais e por possuir várias propriedades funcionais.

Este óleo foi caracterizado por cromatografia gasosa de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com procedimento oficial da AOCS (método oficial AOCS ce 1-62, 1988), no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP. A composição do óleo de arroz em termos dos principais ácidos que compõem o triglicerídeo é apresentada na Tabela 4.2.1.1.2 a seguir.

Tabela 4.2.1.1.2 – Composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz utilizado.

símbolo	Ácido graxo		Mm ^b (g.mol ⁻¹)	% molar	% massa
P	Palmitico	C16:0	256,43	17,86	17,06
S	Esteárico	C18:0	284,48	1,66	1,76
O	Oléico	C18:1	282,47	41,98	44,17
Li	Linoléico	C18:2	280,45	34,29	35,82
Lin	Linolênico	C18:3	278,00	1,15	1,19

^a em C_x : y, x = número de carbonos, e y = número de duplas ligações, ^b Mm = massa molecular

Sendo a massa molar média deste óleo de 867,78 g/gmol.

A Figura 4.2.1.1.2 representa uma estrutura de um tipo de triacilglicerol presente no óleo de arroz (C₅₅H₉₈O₆).

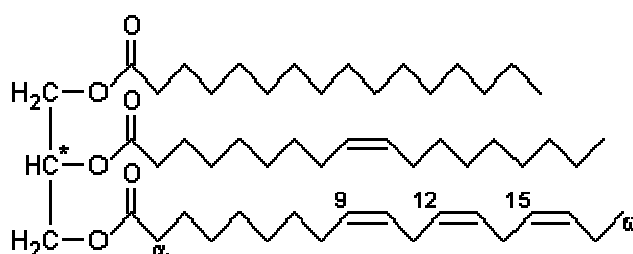


Figura 4.2.1.1.2 – Estrutura representativa do triacilglicerol α - linolenina – oleina – palmitina.

ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

O óleo de soja empregado neste trabalho foi o óleo degomado, mas não completamente refinado, e fornecido pela Campestre, Brasil. O óleo utilizado foi mantido acondicionado em freezer.

Este óleo foi empregado no ensaio de sistema real em coluna, uma vez que se trata do óleo em maior escala.

O óleo foi caracterizado por cromatografia gasosa de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com procedimento oficial da AOCS (método oficial AOCS ce 1-62, 1988), no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP. A composição do óleo de soja, em termos dos principais ácidos que compõe as cadeias dos triacilgliceróis, é apresentada na Tabela 4.2.1.1.3, a seguir.

Tabela 4.2.1.1.3 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja degomado utilizado.

símbolo	Ácido graxo		Mm ^b (g.mol ⁻¹)	% molar	% massa
P	Palmítico	C16:0	256,43	10,91	10,05
S	Estearico	C18:0	284,48	3,30	3,37
O	Oléico	C18:1	282,47	24,90	25,27
Li	Linoléico	C18:2	280,45	54,32	54,75
Le	Linolênico	C18:3	278,45	6,57	6,56

^a em C_x:y, x = número de carbonos, e y = número de duplas ligações, ^b Mm = massa molecular

A composição do óleo em relação à composição triglicerídica também foi feita seguindo procedimento oficial da AOCS (método oficial AOCS ce 5b-89, 1997), no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA/UNICAMP. A composição do óleo de soja em termo dos principais triacilglicerois que compõe o óleo é apresentada na Tabela 4.2.1.1.4, a seguir.

Tabela 4.2.1.1.4 – Composição em triacilglicerol para o óleo degomado de soja antes do processo de desacidificação.

Grupo	Triacilglicerol	Mm ^b (g.mol ⁻¹)	(% molar)	(% massa)
50:2	PLP	831,35	3,29	3,13
52:2	POO	859,40	3,25	3,21
52:3	PLO	857,39	9,17	9,02
52:4	PLL	855,37	15,31	15,02
52:5	PLnL	853,37	3,19	3,12
54:3	OOO	885,44	3,20	3,25
54:3	SLO	885,44	1,05	1,07
54:4	OLO	883,43	12,72	12,89
54:4	SLL	883,43	0,98	0,99
54:5	OLL	881,41	21,20	21,44
54:6	LLL	879,43	21,45	21,63
54:7	LLLn	877,38	5,19	5,23

A massa molar média para este óleo é 871,78 g/ gmol.

Observa-se que o óleo de soja é um óleo rico em ácido linoléico (C₁₈H₃₂O₂), com 2 insaturações, com massa molar de 280,45 g/gmol e cuja estrutura é apresentada na Figura 4.2.1.1.3.

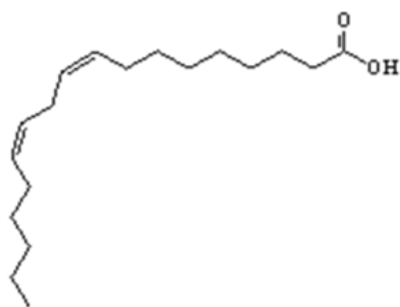


Figura 4.2.1.1.3 – Estrutura química do ácido linoléico (LUNDGREN *et al.*, 2008)

4.2.1.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES

O solvente empregado neste trabalho foi o etanol (Merck, Alemanha; Ecibra, Brasil; Synth, Brasil), isopropanol (Ecibra, Brasil), propanol (Ecibra, Brasil), butanol (Ecibra, Brasil; Synth, Brasil) e hexano (Ecibra, Brasil; Synth, Brasil).

Todos os solventes utilizados tiveram sua umidade determinada por titulação Karl Fisher, segundo metodologia descrita em 4.2.2.2.

Os teores de água nos solventes estão apresentados na Tabela 4.2.1.2.1 abaixo.

Tabela 4.2.1.2.1 – Teores de água nos solventes

Solvente	Teor de água (%)
Etanol anidro	0,57 ± 0,01
Etanol hidratado	5,72 ± 0,06
Propanol	0,22 ± 0,02
Isopropanol	0,28 ± 0,02
Butanol	0,20 ± 0,10
Hexano	0,08 ± 0,05

4.2.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA

Dois tipos de resinas de troca iônica foram testados neste trabalho, a fim de realizar comparação quanto a sua capacidade de remover acidez na presença de óleo. As resinas utilizadas foram obtidas da Rohm & Haas, Brasil. A Tabela 4.2.1.3.1 apresenta os tipos de resinas testadas, segundo suas características.

Tabela 4.2.1.3.1 – Características das resinas testadas^a.

Adsorvente	Tipo	Grupo funcional	Matriz	densidade (g/l)	Tamanho de poro (A)	Tamanho de partícula (mm)	Concentração de sítios ativos (eq/L)
Amberlyst A 26 OH	Aniônica forte	amônio quaternário $\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$	Macroreticular de estireno-divinilbenzeno	657	290	0,56-0,70	> 0,80
Amberlite FPA98 CL	Aniônica forte	amônio quaternário $\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$	Macroreticular de acrílico	720	ND ^b	0,63–0,85	> 0,80

^a Dados fornecidos pelo fabricante. ^b Informação não disponível.

Vale mencionar que a resina teve sua densidade confirmada experimentalmente. A densidade apresentada na Tabela 4.2.1.3.1 se refere à forma original da resina, conforme o valor indicado pelo fabricante. A densidade em solvente (conforme acondicionamento) foi realizada medindo-se o volume em proveta, seguindo-se pesagem. O valor obtido foi de (800 ± 50) g/L.

Para comparação também com o dado da Tabela 4.2.1.3.1, para o tamanho da partícula, o tamanho médio foi determinado experimentalmente segundo metodologia descrita por SOUZA (2007), sendo obtido um tamanho de partícula médio de 0,706 mm para a resina Amberlyst A 26OH.

A Figura 4.2.1.3.1, demonstra a distribuição das partículas quanto seu diâmetro, cerca de 82,5 % das partículas tiveram diâmetro de 0,725 mm.

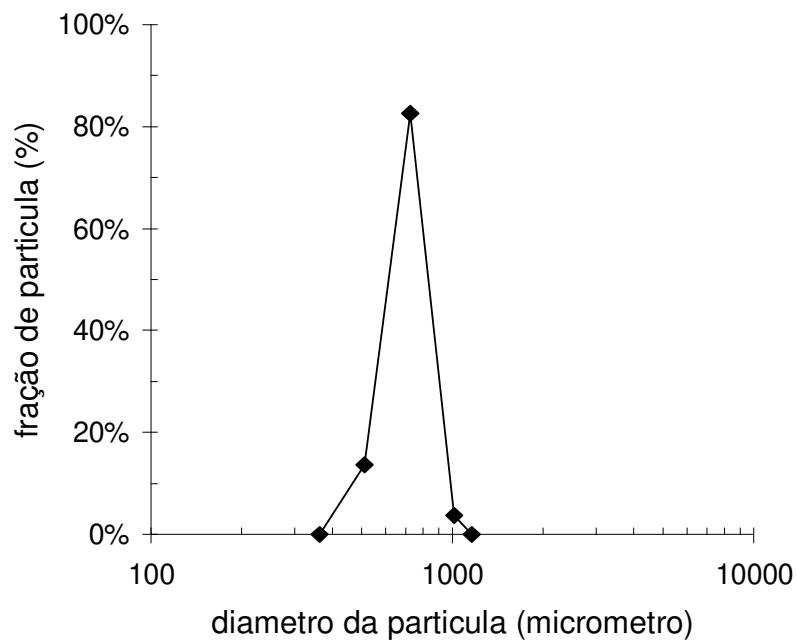


Figura 4.2.1.3.1 – Distribuição do diâmetro das partículas de resina.

A Figura 4.2.1.3.2, ilustra a parte da população de partículas analisadas para determinação do diâmetro médio de partícula.

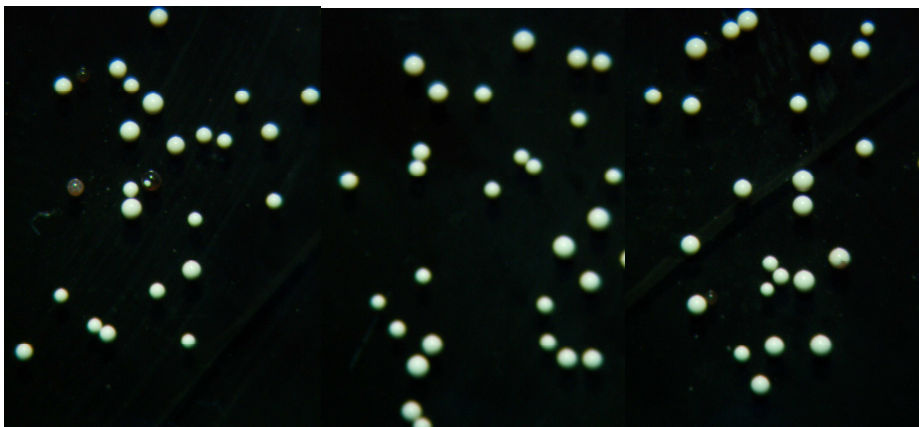


Figura 4.2.1.3.2 – Amostra das partículas de resina analisadas na determinação de diâmetro (zoom de 5X).

As resinas também tiveram suas umidades na forma original e condicionada determinada segundo metodologia descrita em 4.2.2.4.

4.2.2 – MÉTODOS DE ANÁLISE

4.2.2.1 – TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Para todos os estudos, o teor de ácidos graxos livres nas amostras, foi determinado por titulação com hidróxido de sódio (NaOH), a partir da metodologia da AOCS (Método oficial da AOCS Ca 5a-40, 1988) adaptada para a determinação de ácidos graxos livres nas soluções. Este teor foi expresso em termos de teor de ácido oléico considerando a massa molar média do ácido comercial utilizado neste trabalho. A metodologia empregada nos estudos cinéticos e em coluna, é descrita a seguir.

Cerca de 1,0 a 2,5 g de amostra foi pesada e dissolvida em cerca de 50 mL de etanol azeotrópico. Em casos onde a amostra possuía óleo, a diluição foi feita com uma proporção de 1:1 de éter e etanol, segundo metodologia da IUPAC (Método oficial 2201, 1979) titulação à frio. Esta solução foi titulada com solução alcoólica e padronizada de NaOH, sob agitação constante, até a obtenção do ponto de viragem potenciométrico, que é o ponto de inflexão da curva de titulação. Soluções de NaOH de 0,1 N ou 0,01 N foram utilizadas, dependendo da concentração da amostra. O NaOH utilizado nas determinações foi preparado segundo metodologia descrita em MORITA e ASSUMPÇÃO (1972) e padronizado sempre antes de cada determinação com biftalato de potássio.

A titulação foi feita utilizando-se um titulador automático (METROHM, modelo Titrand 801), acoplado a um software (TIAMO) que demonstra potenciometricamente o andamento da titulação. Foi estimado um limite de detecção para o aparelho, sob condições extremas, de até 50 mg/kg.

A concentração mássica de ácido graxo livre (W_{gl}) presente na solução foi calculada segundo a equação:

$$100.W_{gl} = \frac{V_{NaOH} (ml) \cdot N_{NaOH} (N) \cdot Mm_g (g/gmol)}{10.m_{amostra} (g)} \quad (4.2.2.1.1)$$

Onde Mm_g é a massa molar média do ácido oléico comercial da Merck utilizado nos estudos, calculado como 278,32 g/gmol. Todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata. Em alguns casos a determinação ocorreu em termos de ácido linoléico, que implica apenas em uma diferença no valor da massa molar na fórmula acima, para 280,45 g/gmol.

Para os estudos de equilíbrio, uma metodologia semelhante à descrita acima, porém com algumas particularidades, foi desenvolvida. Esta metodologia é descrita a seguir, na Tabela 4.2.2.1.1, com as condições apropriadas para a titulação de cada amostra dos ensaios de equilíbrio.

Tabela 4.2.2.1.1 - Condições das análises

Teor inicial de ácido (%)	Volume da célula de equilíbrio (mL)	NaOH (N)	Diluição (mL)	Massa amostra (g)
6 a 7,8*	200	0,01	Nenhuma	37
8 a 13**	52	0,01	40	2

* intervalos de 0,2 % no teor de ácidos graxos livres.

** intervalos de 0,5 % no teor de ácidos graxos livres.

As amostras dos ensaios de equilíbrio foram então tituladas conforme especificações descritas na Tabela 4.2.2.1.1, segundo os mesmos cuidados e procedimentos da metodologia anteriormente descrita para os ensaios cinéticos e em coluna. A concentração de ácido oléico foi determinada pela equação 4.2.2.1.1, conforme descrito anteriormente.

4.2.2.2 – TEOR DE ÁGUA

A determinação do teor de água no solvente foi feita segundo o método Karl Fisher. A partir da metodologia oficial da AOCS (Método oficial AOCS Ca 2e-84, 1988) para determinação de água em óleos vegetais, adaptou-se um procedimento para a determinação de água dos solventes utilizados. Para estas determinações utilizou-se um titulador Karl Fisher automático da Metrohm (modelo 701 Kf Titrino e 703 Ti Stand).

Para a medida do teor de água na resina, foi utilizado a mesma metodologia, porém com o equipamento da Metrohm, Termoprep, acoplado ao titulador Karl Fisher. Este é capaz de determinar teor de água em amostras sólidas. A temperatura utilizada no forno Termoprep foi de 150° C, por no mínimo 7 minutos, sendo a umidade da resina evaporada e borbulhada no vaso de titulação do Karl Fisher. A vazão de gás nitrogênio (gás de arraste) utilizada foi de 7 mL/min. As medidas foram realizadas no mínimo em triplicata.

Os teores de água nas resinas obtidos segundo esta metodologia estão apresentados na Tabela 4.2.2.2.1, a seguir:

Tabela 4.2.2.2.1 - Teores de água na resina.

Resina	Teor de água (%)
Resina como recebida	72,72
Resina em água	82,92
Resina condicionada*	6,00 a 19,00
Resina em etanol	26,00
Resina seca	5,62

*Resina condicionada em butanol e misturas (butanol + hexano)

Observa-se uma variação no teor de água na resina condicionada, pois o tempo de acondicionamento em cada etapa, além da agitação proporcionada ao longo do acondicionamento, influi no teor de água final presente na resina.

4.2.2.3 – TEOR DE ÓLEO

Esta determinação nos mostra se o óleo também foi adsorvido na resina. O teste de teor de óleo foi feito no mínimo em triplicata, com a solução inicial e as alíquotas recolhidas nos ensaios. Comparando-se o teor de óleo inicial e os finais pode-se ter a porcentagem de óleo adsorvido pela resina.

Para se contabilizar o teor de solvente presente nas amostras, pesou-se cerca de 1 a 2 g de cada amostra em placas de petri. Estas foram levadas à estufa sob vácuo a cerca de 60° C por no mínimo 24 h até peso constante.

O teor de solvente total ($W_{al} + W_{jl}$) foi determinado pela equação abaixo. Este teor inclui água e solvente orgânico (etanol, butanol ou hexano).

$$100.(W_{al} + W_{jl}) = \frac{m_{amostra\ i} - m_{amostra\ f}}{m_{amostra\ i}} \quad (4.2.2.3.1)$$

Assim, com a análise de teor total de solvente nas amostras e de ácidos graxos livres, pode-se, por diferença, obter a quantidade de óleo (W_{ol}) nas amostras:

$$100.W_{ol} = 100 - (100.(W_{al} + W_{jl}) + 100.W_{gl}) \quad (4.2.2.3.2)$$

4.2.2.4 – TEOR DE UMIDADE E TEOR DE ÁLCOOL ADERIDO À RESINA

Para a determinação do teor de umidade original da resina (antes do acondicionamento) e do teor total de solvente aderido à resina (após o acondicionamento), utilizou-se o método sugerido pelo manual de laboratório da Rohm & Haas (1993), descrito a seguir. Cerca de 3 a 5 gramas de resina foram pesados em placas de petri previamente taradas. As amostras foram então levadas para estufa a 110° C por pelo menos 8 horas. As determinações foram feitas em triplicata. Após este tempo as amostras foram pesadas novamente e o teor total de solvente (solvente + água) na resina pode ser determinado por diferença:

$$X_u = \frac{m_{js}}{m_s} \quad (4.2.2.4.1)$$

Este valor representa a umidade da resina (X_u) em base úmida, sendo m_{js} a massa do solvente j adsorvido na resina, e m_s a massa de resina úmida. A umidade da resina foi utilizada no balanço de massa para determinação da massa de resina seca utilizada nos ensaios, assim como nos cálculos de capacidade.

O teor de solvente aderido em base úmida determinado após o acondicionamento girou em torno de $(83,0 \pm 0,3) \%$ para o etanol como solvente, $(78,27 \pm 0,3) \%$ para o butanol como solvente, $(75,34 \pm 0,3) \%$ para a mistura (80 % butanol e 20 % hexano ou 60 % butanol e 40 % hexano) como solvente e $(66,52 \pm 0,5) \%$ para a mistura (20 % butanol e 80 % hexano) e para hexano puro como solvente.

Da mesma forma como descrito acima, o teor de umidade da resina original sem nenhum acondicionamento, também foi determinada em triplicata, sendo obtido o valor de $72,72 \pm 0,12 \%$ de umidade em base úmida (em massa).

4.2.3 – MÉTODOS DE ENSAIO

4.2.3.1 – ENSAIOS DE HIDRATAÇÃO

Nos ensaios de hidratação foram obtidas isotermas de hidratação, capazes de descrever o comportamento da água com relação à resina de troca iônica e à solução.

Os dados experimentais do estudo de solvatação da resina de troca iônica foram obtidos a partir de metodologia descrita a seguir, empregando soluções de etanol com diferentes teores de água (0,5 % a 80 %) e de butanol, com teores de água entre 0,5 % a 12 %.

Para obtenção dos dados experimentais, resina previamente hidratada com água destilada foi seca em estufa a vácuo a 60° C, por no mínimo 24 h, sendo esta resina utilizada nos ensaios. O teor residual de água nesta resina seca foi determinado segundo metodologia para determinação do teor de água em meio sólido, empregando o método Karl Fisher, segundo metodologia oficial da AOCS (método oficial AOCS Ca 2e-84, 1988). Para as determinações foi utilizado um titulador Karl Fisher automático da Metrohm, geralmente utilizado para determinação do teor de água em solventes, acoplado ao acessório que determina o teor de água em meios sólidos, o Termoprep da Metrohm. A amostra sólida úmida foi pesada e colocada em um pequeno recipiente de vidro que é aquecido a 150° C por 7 minutos no mínimo, todo volátil presente no sólido é evaporado e arrastado com uma corrente de N₂ que é borbulhada no titulador Karl Fisher, o qual titula este volátil e determina o teor de água no sólido. Para o teor de água no solvente, a mesma metodologia foi utilizada, porém sem o uso do acessório. As metodologias de análise descritas acima são detalhadas no item 4.2.2.2.

Soluções contendo solvente orgânico + água, com composições bem definidas, foram preparadas por gravimetria e colocadas em contato com a resina seca em células de equilíbrio, com temperatura de 25° C, numa proporção de resina/solução de 1/3 (CREN e MEIRELLES, 2005). Nestes ensaios, os parâmetros que foram variados foram o grau de hidratação do solvente e tipo de solvente (etanol e butanol).

A suspensão resina + solução foi agitada, a célula foi bem vedada para assegurar nenhuma perda de solvente. Após o equilíbrio atingido (5h) (CREN e MEIRELLES, 2005), amostras da solução e de resina foram retiradas para análise do teor de água, por titulação Karl Fisher. O teor de água inicial do solvente e na resina também foi analisado pela mesma metodologia (teor de água no etanol inicial 0,47 %, teor de água no butanol inicial 0,15 %, teor de água na resina seca inicial variando de 5,62 % a 7,22 %).

A quantidade de água adsorvida pela resina pode ser obtida de duas formas, por balanço de massa ou por medida direta em forno de Karl Fisher, segundo método já descrito acima.

A fração mássica de água adsorvida na resina com relação à solução adsorvida ($W_{asf}^* \times 100 \%$) pode ser obtida por balanço de massa entre a fração mássica de água adsorvida com relação à composição inicial e final na solução, que é dado por:

$$W_{asf} = \frac{W_{asi} \cdot m_{si} + W_{ali} \cdot m_{li} - W_{alf} \cdot m_{lf}}{m_{sf}} \quad (4.2.3.1.1)$$

Sendo

$$W_{rf} = 1 - W_{asf} - W_{jsf} \quad (4.2.3.1.2)$$

$$W_{asf}^* = \frac{W_{asf}}{1 - W_{rf}} \quad (4.2.3.1.3)$$

Onde W_{ali} é a fração mássica de água inicial na solução (g água/ g solução), W_{alf} é a fração mássica de água final na solução (g água/ g solução), m_{li} é a massa de solução inicial presente na célula (g solução), m_{lf} é a massa de solução final presente na célula (g solução), m_{si} é a massa de resina úmida inicial (g resina), m_{sf} é a massa de resina úmida no final (g resina), W_{asi} é a fração mássica de água na resina úmida inicial (g água/ g resina úmida), W_{asf} é a fração

mássica de água na resina úmida no final (g água/ g resina úmida), W_{jsf} é a fração mássica de solvente j na resina no final (g solvente/ g resina), W_{rf} é a fração mássica de resina seca no final (g resina seca), W_{asf}^* é a fração mássica de água na resina no final por solução adsorvida (g água/g solução).

As umidades iniciais e finais da resina foram determinadas segundo metodologia descrita em 4.2.2.4.

Desta forma um gráfico entre a água adsorvida pela resina versus a água na solução pode ser obtido, podendo ser avaliada a distribuição da água entre as fases sólida e líquida.

4.2.3.2 – ENSAIOS DE CAPACIDADE

Os ensaios de capacidade foram conduzidos em colunas, conforme metodologia descrita a seguir. Para a determinação da capacidade da resina realiza-se a substituição dos íons originalmente presentes nos sítios ativos da resina por outros íons semelhantes, a fim de se ter o íon original na resina em solução passível de ser analisada. No caso da resina utilizada, o procedimento foi o seguinte. Mediu-se um volume de resina com aproximadamente 20 mL, e empacotou-se a mesma em coluna. A vazão foi ajustada para 16 mL/min. Foi passada uma solução de 0,1 N de HCL (excesso de HCL) pelo leito, sendo monitorado o pH de tempos em tempos. Coletou-se toda a solução de saída. Por fim, analisou-se o excesso de HCL na solução coletada por titulação com NaOH, 0,1 N.

Assim, por balanço de massa das quantidades de HCL na solução inicial e na final coletada, obtém-se a capacidade da resina.

Os resultados de capacidade das resinas testadas são apresentados no item 5.2.

4.2.3.3 – ENSAIOS DE EQUILÍBRIO

Nos ensaios de equilíbrio, as isothermas obtidas são capazes de descrever a afinidade da troca iônica. Os ensaios de equilíbrio para obtenção de isothermas em sistemas binários e ternários foram conduzidos em células de equilíbrio hermeticamente vedadas e encamisadas de 52 mL (para os ensaios de composição inicial em ácido de 8 a 13 % (m/m) na solução) ou 200 mL (para os ensaios de composição inicial em ácido de 6 a 7,8 % (m/m) na solução) de volume.

A metodologia experimental empregada é descrita a seguir.

Para os ensaios de equilíbrio, as soluções modelos com composições bem definidas foram preparadas por gravimetria e colocadas em contato com a resina na célula de equilíbrio. A resina utilizada foi condicionada segundo metodologia descrita em 4.2.4.

As quantidades de solução e resina adicionadas à célula tiveram uma proporção fixa (3/1) e definida em massa adicionada de cada um. A temperatura foi controlada por um banho termostático. A agitação do sistema foi realizada por meio de recirculação da solução com bomba peristáltica. As células possuíam tampas e foram bem vedadas para garantir a não perda de solvente por evaporação durante o ensaio. Cada ensaio durou 5 horas, tempo de equilíbrio determinado em trabalho anterior (CREN e MEIRELLES, 2005). Após este tempo toda solução foi removida da célula e armazenada para análise posterior de teor e ácido, teor de óleo e teor de água, métodos descritos nos itens 4.2.2.1, 4.2.2.3 e 4.2.2.2, respectivamente.

Nestes ensaios os parâmetros que foram variados são: o teor de ácido graxo livre inicial na solução, variando de 6 % a 13 % (m/m), a temperatura do sistema, de 25° C e 50° C, e tipo de solvente, dependendo do ensaio. O teor de óleo inicial (quando este estava presente nos ensaios) na solução sempre foi constante e no valor de 34 % (m/m), valor este que assegura a não separação de fases na quantidade de água presente no ensaio.

No total, cerca de 15 ensaios (pontos da isoterma) foram realizados para cada condição estudada. O emprego de diferentes composições iniciais em ácido na solução tem por objetivo variar as composições finais de equilíbrio nas fases líquidas e sólida.

4.2.3.4 – ENSAIOS DE CINÉTICA E DIFUSÃO

Nos estudos cinéticos foram obtidas curvas, capazes de descrever o comportamento de transferência de massa com o uso de resina de troca iônica. Para os estudos de cinética, a metodologia empregada será descrita a seguir.

Os ensaios foram conduzidos em batelada (células de 1L). Soluções modelo com composições bem definidas, foram preparadas por gravimetria, como feito nos ensaios de equilíbrio. A resina utilizada também passou pelo mesmo tratamento de condicionamento descrito no item 4.2.4. A quantidade de resina a ser utilizada foi pesada previamente na célula (cerca de 113 g) e a quantidade de solução (cerca de 341 g) a ser utilizada foi adicionada à célula rapidamente sob agitação a fim de que o sistema não sofresse influência externa já no tempo zero de ensaio, definido como sendo o tempo inicial de contato da resina com a solução. A partir do tempo zero, de tempos em tempos, pequenas amostras foram tomadas da solução e analisadas com relação ao teor de ácido, através de titulação, e/ou teor de óleo, por diferença de massa, dependendo do sistema estudado, segundo metodologias descritas em 4.2.2.1 e 4.2.2.3, respectivamente.

A proporção de resina e solução utilizada foi fixa em 1/3 e definida em massa, pela pesagem de cada um. Os ensaios de cinética foram conduzidos em volumes suficientemente grandes para garantir que a retirada de amostras não influenciasse significativamente o sistema. A agitação pôde ser provida por meio magnético. É necessário garantir agitação suficientemente boa para considerar que a resistência externa à transferência de massa seja desprezível, sendo esta uma condição imprescindível para a aplicação do modelo cinético de transferência de massa proposto em 3.6.2. Em ensaios prévios, assim como na literatura, foi possível determinar que no grau de agitação entre 760 e 922 rpm, além de não

gerar quebra da resina, o meio externo pode ser considerado com resistência à transferência de massa desprezível (CREN E MEIRELLES, 2005; ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997a,b; ANASTHAS e GAIKAR, 1999; TONG *et.al.*, 2004; BONCUKCUOLU *et.al.*, 2004).

4.2.3.5 – ENSAIOS DE RUPTURA

Nos ensaios de coluna, podem ser obtidas curvas de ruptura que são capazes de descrever o comportamento de troca iônica quanto à transferência de massa e afinidade (equilíbrio) em sistema contínuo.

Para a realização dos ensaios em coluna de resina de troca iônica, o procedimento abaixo descrito foi utilizado:

Para os ensaios de obtenção de curvas de ruptura, a coluna foi lavada com água destilada e então empacotada com a resina previamente condicionada da mesma forma como descrito no item 4.2.4 e com o solvente a ser utilizado no ensaio (cerca de 100 mL de resina). A adição de resina deve ser feita lentamente para que espaços vazios não se formem na coluna. Em seguida, a calibração da bomba peristáltica foi feita, para ajustar exatamente as vazões desejadas no ensaio. Em seguida montou-se o sistema contínuo de remoção de soluto.

A Figura 4.2.3.5.1 abaixo ilustra o esquema utilizado para os ensaios em coluna.

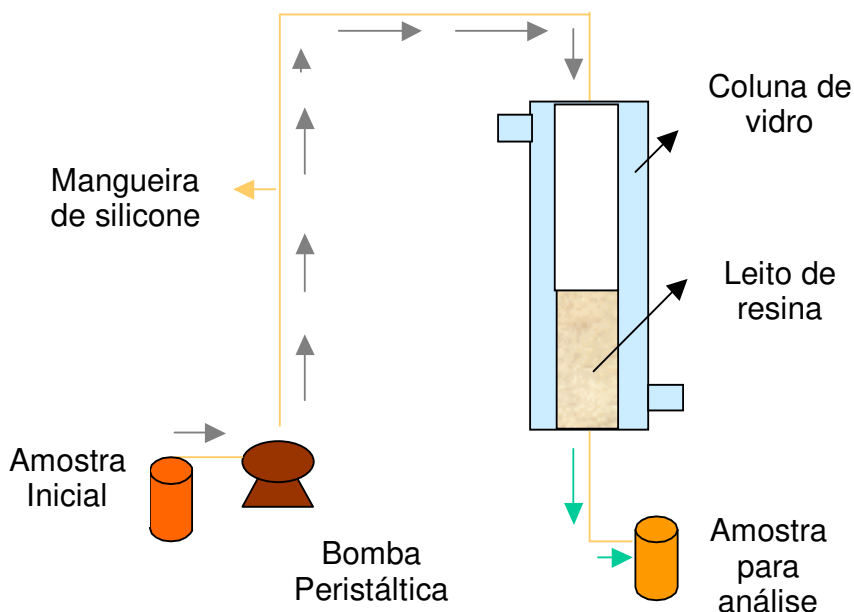


Figura 4.2.3.5.1 – Esquema do ensaio em coluna.

Ensaio para verificar o comportamento de remoção de ácido em coluna de resina foram realizados com sistemas contendo três tipos de componentes (ácido oléico + solvente + óleo vegetal), retirando-se amostras da saída da coluna de tempos em tempos até a saturação da mesma. A solução inicial teve sua concentração bem definida, sendo preparada por gravimetria e teve sua composição previamente determinada em termos de teor de óleo, de ácidos graxos livres, e de água, assim como as amostras coletadas na saída, segundo metodologias descritas em 4.2.2.3, 4.2.2.1 e 4.2.2.2, respectivamente.

4.2.4 – SELEÇÃO DE SOLVENTES ALCOÓLICOS E PRÉ-TRATAMENTO DA RESINA DE TROCA IÔNICA

OBTENÇÃO DE CURVAS DE SOLUBILIDADE (BINODAIS)

Conforme já mencionado, o meio reacional em estudo envolve presença de óleo vegetal, o qual geralmente é pouco solúvel em solventes orgânicos polares, além de sua solubilidade em solvente ser muito afetada pela presença de água. Sabe-se que os sistemas estudados também possuem presença de água, tanto a formada pela troca iônica quanto a originalmente presente na resina condicionada, mesmo em pequenas quantidades. Sendo assim, para seleção do solvente adequado para os ensaios, dados de solubilidade foram obtidos segundo metodologia desenvolvida e descrita abaixo para obtenção de curva de solubilidade para os sistemas contendo óleo + solvente + água, através de técnica de gotejamento. Desta forma, pode-se ter o comportamento do meio, com relação à miscibilidade em diferentes teores de óleo + solvente + água.

A metodologia fez uso de células de equilíbrio com aproximadamente 50 mL, iguais às utilizadas nos experimentos de equilíbrio, conectadas em um banho termostático para controle da temperatura (25 °C). As células são encamisadas para garantir um controle mais efetivo da temperatura e vedadas com tampa de teflon, a qual possui duas entradas; uma para a colocação de termômetro no centro da mistura e outra para a conexão com a haste da bureta automática, que faz o gotejamento e contém o solvente (propanol, isopropanol ou butanol).

Inicialmente prepararam-se células contendo óleo vegetal + água em concentrações mássicas globais de 100 % a 50 % do óleo, variando de 1 % em 1 % até 95 % e de 5 em 5 % até 50 % e concentrações mássicas de água de 0 % a 50 %, com a mesma variação descrita para o óleo. Nestas circunstâncias temos normalmente duas fases, com miscibilidade parcial de óleo e água. As concentrações escolhidas para óleo e água cobrem toda a faixa de valores nos sistemas que seriam estudados, no equilíbrio, cinética e coluna.

Utilizando uma bureta automática, o solvente (isopropanol, propanol ou butanol) foi adicionado lentamente dentro da célula de vidro contendo a mistura óleo + água previamente preparada, sob forte agitação até o aparecimento de uma única fase líquida homogênea. Com a densidade do solvente calculou-se a quantidade de massa introduzida e com a quantidade inicialmente adicionada dos componentes restantes, pode-se calcular e determinar a curva de solubilidade do sistema em estudo.

Para o ponto da linha de base, onde se tem apenas óleo vegetal, o procedimento consiste em gotejar o solvente, com o auxílio da bureta automática, diretamente no óleo colocado dentro da célula de vidro, com temperatura controlada e sob forte agitação, até ocorrer a turbidez do sistema ou região bifásica. Uma pequena correção é realizada descontando no volume adicionado a quantidade de uma gota, a qual representa, teoricamente, o excesso de solvente.

TRATAMENTOS DA RESINA

As resinas de troca iônica, para ter seus sítios ativados, necessitam ser embebidas em água destilada. Porém, conforme já discutido o meio reacional em estudo apresenta peculiaridades, de forma que, a resina a ser utilizada nos ensaios deve ter uma quantidade de água que não seja capaz de gerar separação de fases ao longo do processo de troca iônica, quando soluções contendo óleo são colocadas em contato e tratadas com a resina. As duas resinas testadas (Amberlite FPA 98 CL e Amberlyst A 26 OH) foram submetidas a tratamentos para redução do teor de água original nas mesmas. Diferentes tratamentos foram testados a fim de verificar a influência dos tratamentos na eficiência de remoção da água inicialmente presente na resina, assim com uma eventual influência em sua capacidade.

Os acondicionamentos realizados e testados foram:

1) Resina foi previamente embebida em água destilada e seca a 60 °C por 24 horas e posteriormente re-hidratada com água ou solvente orgânico (butanol),

2) Resina originalmente obtida sem ser embebida em água destilada também foi diretamente posta em contato com solvente orgânico (butanol).

3) Também foi testada uma resina embebida primeiramente em água destilada, lavada então com etanol anidro (4 vezes o volume de resina) por 2 vezes, sendo deixada a resina em contato com o etanol por 24 horas, para cada lavagem. Posteriormente esta mesma resina foi lavada com butanol (3 vezes o volume de resina) por 1 vez, sendo deixada em contato com butanol por 24 horas com eventual agitação. Por fim a resina ficou acondicionada no solvente butanol até sua utilização. Este processo de lavagem da resina serviu para remover o excesso de água presente na mesma inicialmente.

Todos os tratamentos descritos de 1 a 3 foram realizados com a resina Amberlyst a 26OH.

4) A resina hidrofílica (Amberlite FPA 98 CL) teve originalmente seus sítios convertidos para OH em meio aquoso, sendo sua capacidade determinada em meio aquoso e também posteriormente lavada com etanol e butanol, da mesma forma como descrito acima, para determinação da capacidade desta resina em meio orgânico.

Estes tratamentos da resina visaram definir o melhor condicionamento a que esta poderia ser submetida sem perder capacidade, mas que permitisse um teor de água mínimo retido na mesma.

A melhor condição de condicionamento será discutida no item 5.2.

CAPÍTULO 5

5 – RESULTADOS

5.1 – SOLVENTES SELECIONADOS E SOLUBILIDADE

Uma vez que o presente trabalho propõe o estudo tanto de uma alternativa para tratamento da corrente de extrato da extração líquido-líquido, recuperando o solvente utilizado no processo, assim como o estudo de um novo processo para desacidificação direta de óleo vegetal empregando resina de troca iônica, é necessário selecionar solventes com características diferentes, levando em conta a característica de cada processo a ser estudado, extração líquido-líquido ou desacidificação direta de óleos vegetais. Sendo assim, a escolha adequada do meio reacional (solvente) é de extrema importância para se obter sucesso em todas as etapas dos processos.

No processo de extração líquido-líquido uma gama de solventes podem ser empregados, principalmente alcoóis de cadeia curta hidratados (etanol, metanol, isopropanol) (BATISTA *et al.*, 1999a,b). Estes solventes permitem a separação de fases com o óleo vegetal, sendo este o objetivo do processo para que o óleo seja desacidificado (extração dos ácidos graxos pelo solvente). A corrente de extrato gerada possui além do solvente utilizado na extração, muito mais ácido graxo que óleo, já que o ácido de caráter mais polar, é bem mais solúvel nestes solventes do que o óleo.

Já no estudo da desacidificação direta de óleos vegetais empregando resina de troca iônica, solventes com caráter mais apolar e que solubilizem bem uma maior quantidade de óleo do que de ácido (oposto ao caso da extração líquido-líquido) devem ser empregados e selecionados, como, por exemplo, o butanol e hexano.

Os solventes empregados na extração líquido-líquido já estão bem definidos e estabelecidos pela literatura, porém os solventes que podem ser

utilizados para uma possível desacidificação direta do óleo vegetal utilizando resina de troca iônica devem ainda ser selecionados.

Foram obtidos dados de solubilidade para solventes orgânicos na presença de água e óleo a 25° C, os solventes testados foram (isopropanol, propanol ou butanol). Com estes dados pode-se avaliar o comportamento do sistema multicomponente (ácido oléico + solvente orgânico + óleo vegetal + água gerada da troca iônica), sistema este semelhante aos que ocorrem nos estudos de equilíbrio, cinética e ruptura propostos no presente trabalho. Desta forma, avaliaram-se os diferentes solventes testados com relação a sua maior capacidade de solubilizar óleo vegetal na presença de água. Trata-se de uma questão extremamente importante, uma vez que a troca iônica gera água no sistema, pois a resina aniônica utilizada é uma resina com grupos ativos amino-quaternários, com íons a serem trocados do tipo OH⁻. Sendo os íons originais em solução do tipo ROO⁻, resta na solução, ao final da troca iônica, íons H⁺ e íons OH⁻, formando água. A presença de água pode gerar separação de fases, o que provavelmente é a principal razão para o processo de adsorção do ácido graxo não ter funcionado adequadamente na presença de óleo vegetal, como se observou em trabalho anterior (CREN, 2005).

De fato, como alguns sistemas a serem estudados contém óleo vegetal, a geração de água pode ser prejudicial ao processo já que diminui a solubilidade do óleo no solvente e pode conduzir à formação de duas fases, o que não é desejável no processo de desacidificação direta utilizando resina de troca iônica.

Os dados de solubilidade a 25° C para os 3 solventes testados, na presença de óleo de farelo de arroz e água, são apresentados a seguir, na Figura 5.1.1. Sendo W_j a fração mássica do solvente j (propanol, isopropanol ou butanol) e W_a a fração mássica de água.

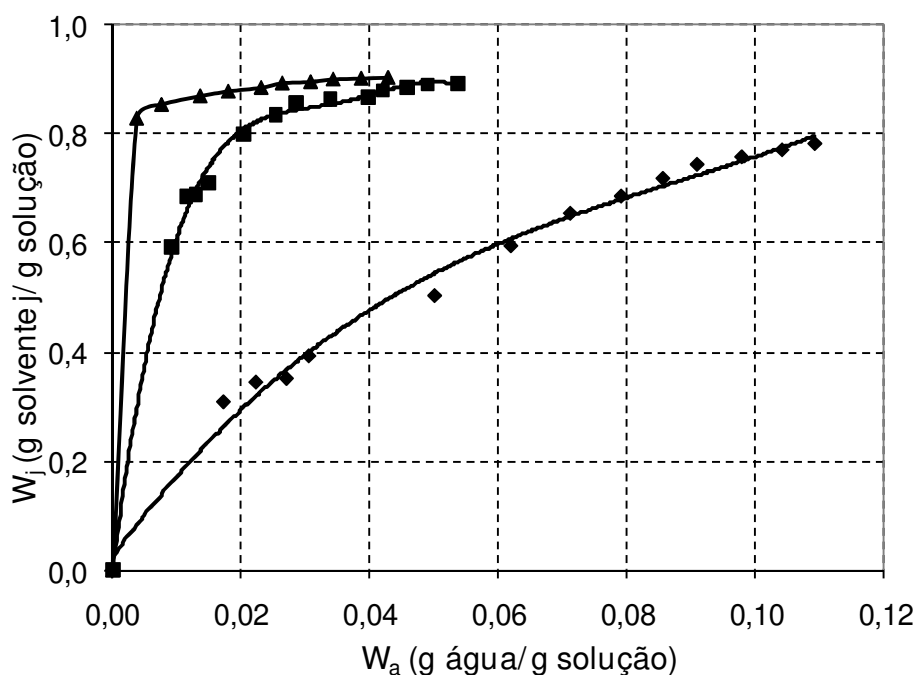


Figura 5.1.1 – Curvas experimentais de solubilidade para solvente orgânico, óleo de farelo de arroz e água. ((◆) butanol, (■) propanol, (▲) isopropanol).

Como se pode notar, na Figura 5.1.1, uma faixa considerável, de teor de óleo vegetal no sistema multicomponente foi varrida. Os dados refletem concentrações limites de cada componente do sistema nas quais o sistema ainda apresenta uma única fase.

Pode-se notar que o solvente com maior capacidade de solubilizar óleo na presença de água foi o butanol. Desta forma este solvente foi escolhido como principal solvente de estudo na obtenção dos dados de equilíbrio, cinética e ruptura, na presença de óleo.

5.2 – TRATAMENTO E CAPACIDADE DA RESINA

Para concluir os estudos preliminares que definiram condições adequadas para os estudos posteriores, foi realizado estudo de condicionamento da resina que previamente é embebida em água destilada para ativação dos sítios, mas que, como já discutido, deve ter o teor de água reduzido para garantir a não separação de fases em sistemas nos quais soluções contendo óleo vegetal sejam tratadas pela resina.

Sendo assim, buscou-se testar a capacidade da resina a ser utilizada, resina aniônica forte (AMBERLYST A26 OH) da Rohm & Haas, frente a diferentes tratamentos, além desta resina, foi testada também uma resina com matriz de caráter hidrofílico (AMBERLISTE FPA 98 CL) com o objetivo de comparação quanto à capacidade em meio orgânico. Note que o tipo de matriz da resina pode ser um outro fator a afetar a adsorção de ácido na presença de óleo. De fato, uma matriz hidrofóbica (e, portanto, lipofílica) pode permitir a adsorção física de óleo vegetal e ser um dos fatos que prejudique a adsorção por troca iônica de ácido graxo na presença de óleo, fato constatado em trabalho anterior (CREN, 2005).

Como quantidades pequenas de água, presente no sistema, exercem grande influência na homogeneidade de sistemas contendo óleo vegetal + solvente, diferentes tratamentos da resina foram testados visando diminuir a água presente inicialmente na mesma, a fim de evitar o problema de formação de duas fases durante os experimentos de troca iônica. Como forma de avaliar as diferentes possibilidades de tratamento a que a resina foi submetida foram realizados testes de capacidade, procurando-se avaliar se a resina perdia capacidade de troca iônica no caso de algum dos tratamentos testados. Assim foi possível determinar qual tratamento seria mais adequado à resina antes do início dos estudos propostos.

A Tabela 4.2.1.3.1, já apresentada no capítulo anterior, mostra as principais características das resinas de matriz hidrofílica (AMBERLITE FPA 98 CL) ou hidrofóbica (AMBERLYST A26 OH) testadas.

Os ensaios de capacidade servem não só para determinar e confirmar a capacidade da resina, especificada pelo fabricante Rohm & Haas em $\geq 0,8$ eq/L, mas também para verificar a influência de diferentes tratamentos impostos à resina na sua capacidade final. Além da capacidade, também foi objetivo nos diferentes testes de tratamento da resina, verificar o teor de água remanescente na resina, uma vez que o objetivo principal dos tratamentos é reduzir o teor de água sem perda de capacidade. A capacidade da resina nada mais é que definir sua capacidade de troca iônica em equivalentes por litro da resina. Foram conduzidos 7 ensaios de capacidade, com diferentes tratamentos dados às resinas. Os tratamentos a que foram submetidas às resinas são descritos no item 4.2.4.

Na Tabela 5.2.1 abaixo são apresentados os resultados das capacidades e teores de água na resina após os diferentes tratamentos.

Tabela 5.2.1 – Capacidades das resinas em diferentes condições e respectivos teores de água após tratamento.

Tratamento	Solução de HCL	Capacidade (eq/L)	Teor de água na resina (%)
Resina original embebida em água**	0,1 N em água	0,87	$82,95 \pm 0,04$
Resina original embebida em butanol**	0,1 N em butanol	0,85	$71,50 \pm 1,26$
Resina embebida em água e lavada em etanol e butanol**	0,1 N em butanol	0,81	$8,05 \pm 0,18$
Resina seca e re-hidratada em água**	0,1 N em água	0,83	$80,19 \pm 0,72$
Resina seca e re-hidratada em butanol**	0,1 N em butanol	0,81	$6,35 \pm 0,20$
Resina Amberlite FPA Cl, lavada em etanol e butanol	0,1 N em butano	0,87	ND*
Resina Amberlite FPA Cl, em água	0,1 N em água	0,85	ND*

*ND – Não determinado.

** Dados para a resina Amberlyst A26 OH.

O intuito de determinar a capacidade da resina em diferentes tratamentos e testar outro tipo de resina que não a hidrofóbica, foi de verificar se haveria alguma alteração na capacidade da resina quando esta estivesse em presença de meio aquoso e meio orgânico, além de checar se a secagem e a necessidade de inicialmente embeber a resina em água para ativar os sítios, poderia exercer alguma influência na capacidade final de troca. Como pode ser visto na Tabela 5.2.1, todos os valores para capacidade ficaram próximos e dentro do especificado pelo fabricante ($\geq 0,8$ eq/L), o que prova que qualquer um dos tratamentos poderia ser utilizado já que não há perda aparentemente significativa na capacidade. Além disso, pode-se dizer que a secagem, assim como o condicionamento em meio orgânico, não fizeram com que a resina sofresse danos e tivesse sua capacidade reduzida. Também se nota que a resina hidrofílica teve desempenho semelhante ao da resina hidrofóbica para os diferentes tratamentos. Por fim, este estudo mostrou-se importante para verificar e selecionar o melhor condicionamento pelo qual a resina pode ser submetida, uma vez que sua capacidade não é afetada por nenhum tratamento. No entanto, quanto à remoção de água da resina, o condicionamento que se mostrou melhor, no sentido de remover o excesso de água da resina e mesmo assim garantir a homogeneidade umidificada do sólido, foi a resina tratada com lavagens de etanol e butanol, apesar de não ser a que remove a maior quantidade de água. Já a resina que passou por secagem, e que teve o melhor resultado de remoção de água, necessitou de um tempo longo em contato com o solvente na re-hidratação, para assegurar que toda a matriz da resina e poros fossem totalmente reumidecidos. Mesmo assim corre-se algum risco de não se ter a matriz totalmente reumidecida, o que pode influenciar na capacidade da resina, devido à acessibilidade aos seus poros.

Sendo assim, de forma a garantir uma maior retirada de água da resina para os ensaios posteriores, no condicionamento com lavagens de etanol e butanol, uma lavagem adicional com etanol e outra com butanol foi incluída no método testado de condicionamento da resina, e apresentado no item 4.2.4.

Logo, em todos os ensaios, a resina passou pelo seguinte condicionamento: foi inicialmente colocada em água destilada, depois lavada com

etanol anidro, com um volume de 4 vezes o volume de resina, por três a quatro vezes, sendo que em cada vez permaneceu imersa naquele volume de etanol anidro por 24 horas, com agitação eventual. A seguir, a resina foi lavada por uma a duas vezes com butanol empregando-se um volume igual ao triplo de resina, sendo deixada em solvente por 24 horas, a cada lavagem. Após este tratamento ela foi armazenada na solução alcoólica de composição igual ao do solvente a ser utilizado no ensaio, até sua utilização.

Além disso, como não houve diferença entre o uso da resina hidrofílica e hidrofóbica, com relação à capacidade, e sabendo que a resina hidrofílica precisa de tratamento de ativação para converter seus sítios em OH, a resina aniônica forte AMBERLYST A26 OH foi selecionada para os estudos, já que não precisa do tratamento mencionado.

5.3 – INVESTIGAÇÃO DO EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA

5.3.1 – CURVAS DE HIDRATAÇÃO DA RESINA

A resina utilizada nos ensaios para desenvolvimento do processo de tratamento da corrente de extrato da extração líquido-líquido e para o processo de desacidificação de óleo vegetal direta via resina de troca iônica, tem a necessidade de ser ativada em água destilada. Porém, como já mencionado no item 5.1 deste capítulo, muitos dos sistemas estudados neste trabalho tem a presença de óleo vegetal, sendo assim, torna-se importante não só o estudo de solubilidade do óleo em solvente em presença de água, como o estudo para determinar a afinidade da água pela resina e pelo solvente, a fim de elucidar a distribuição da água na resina e no solvente, possibilitando assim mapear em que local do sistema pode ser crítica a presença de água a ponto de causar separação de fases. Este estudo auxiliou no desenvolvimento de uma metodologia adequada para o condicionamento da resina depois de embebida em água, para remoção da mesma a níveis suficientemente baixos e que não gerassem separação de fases nem mesmo no interior dos poros da resina, ao longo de todo o processo.

Nesta parte do trabalho serão apresentados dados de isoterma de hidratação da resina. Esta parte do trabalho foi inspirada em estudos como os de DABEK (1989) e SHERMAN *et al.* (1986) que investigaram o comportamento de solvatação da resina. Desta forma, foram organizados ensaios com o intuito de verificar o quanto de água uma resina previamente seca poderia adsorver quando em contato com solvente contendo diferentes teores de água. Segundo HELFERICH (1962), a adsorção de água por uma resina inicialmente seca, envolve 2 tipos de água, a água ligada de hidratação da resina e a água livre. Sabe-se que no início pontes de hidratação são formadas com os sítios havendo uma contração total do sistema (devido a interações de vizinhança), depois água adicional é adsorvida como água livre.

Os solventes escolhidos para estudo foram o butanol e o etanol. O etanol porque é o solvente principalmente utilizado no processo de extração líquido-líquido, no qual a resina pode ser utilizada para tratar a corrente de extrato (efluente do processo). O butanol foi escolhido também, pois se trata do solvente com melhor desempenho na solubilização do óleo, como apresentado no item 5.1 deste capítulo, sendo empregado nos ensaios com presença de óleo.

Um gráfico de quantidade de água adsorvida na resina versus quantidade de água na solução pôde ser obtido. Desta forma, pode-se verificar o comportamento de hidratação da resina (preferência ou afinidade da água) quando em contato com solventes orgânicos + água, característica importante para o sucesso da utilização da resina na troca iônica. A metodologia para descrever as curvas de hidratação foi apresentada no item 4.2.3.1.

Os dados apresentados na Figura 5.3.1.1, a seguir, representam ($W_{asf}^* \times 100$) a fração mássica de água final adsorvida na resina versus ($W_{alf} \times 100$) a fração mássica de água na solução final.

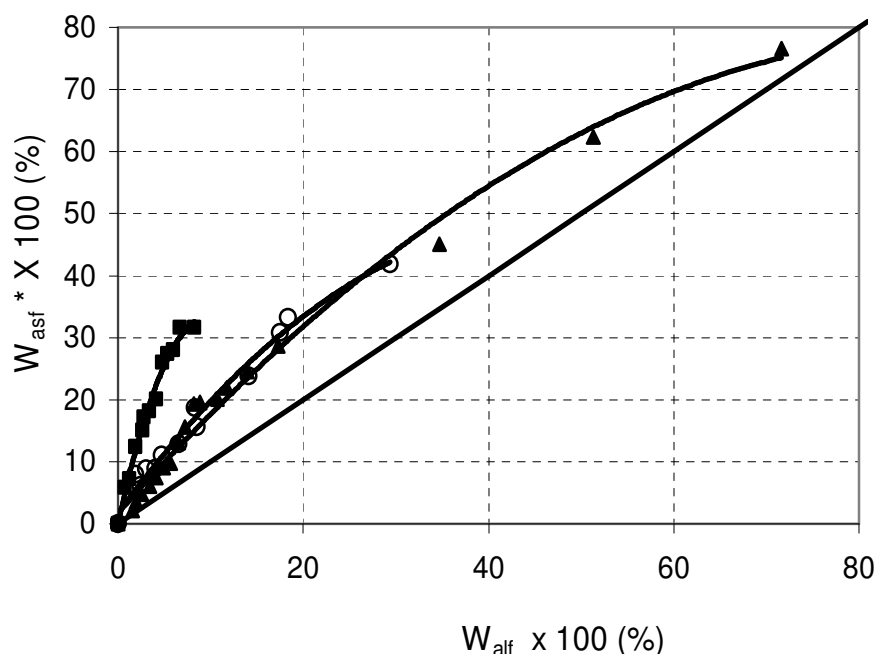


Figura 5.3.1.1 – Curva de hidratação da resina para butanol (■), curva de hidratação da resina para etanol por balanço (O), curva de hidratação da resina para etanol (▲).

Neste gráfico, pode-se observar que a linha de tendência traçada pelos dados experimentais encontra-se acima da linha diagonal em todos os casos, isso indica que a água prefere estar na fase sólida, adsorvida na resina, do que na fase líquida, tendo assim mais afinidade com a resina que com o solvente.

Vale destacar que as curvas de hidratação da resina, obtidas seja por balanço de massa ou por medida direta de água na resina, tiveram o mesmo comportamento. Pode-se afirmar que ambos os métodos são válidos para obter a curva de hidratação.

Pode-se observar ainda, que a curva para butanol encontra-se bem acima da linha diagonal e da curva para etanol. Isso sugere que a água prefere ficar mais na resina quando este solvente é empregado do que quando o etanol está embebendo a resina. Indicando que a água tem mais afinidade e prefere ficar mais próxima aos sítios ativos da resina quanto menor a polaridade do solvente. Isto

ocorre, pois em misturas de solventes em água, a resina sempre prefere o componente mais polar, no caso a água, devido à forte tendência dos íons na resina em formar pontes de hidratação (HELFERICH, 1962).

Outra forma de representar a distribuição de água no sistema é obter a quantidade de moles de água na resina por número de sítios ativos (N_h) na presença de etanol e butanol. Assim, em um gráfico de valores de N_h versus a fração molar de água na solução no equilíbrio (x_{af}), podemos representar a hidratação dos sítios da resina no equilíbrio em diferentes teores de água na solução no equilíbrio. Desta forma, obtém-se N_h (moles de água na resina/ número de sítios) do equacionamento abaixo:

$$N_h = \frac{\left(\frac{W_{asf}^* \cdot X_s \cdot m_r}{Mm_a} \right)}{C_s \cdot V_s} \quad (5.3.1.1)$$

Sendo, W_{asf}^* a fração mássica de água adsorvida na resina no final (g água/ g solução aderida), X_s a umidade em base seca da resina, m_r a massa de resina seca (g resina seca), Mm_a a massa molar da água (18 g/gmol), V_s o volume de resina (l), C_s a capacidade da resina em eq/L.

Assim, a partir do gráfico de N_h versus x_{af} (fração molar de água na solução), pode ser observada, a preferência da água com relação à fase resina ou solução. Podendo ser estimado os moles de água presente nos sítios da resina, na forma de água de hidratação dos sítios. A Figura 5.3.1.2 abaixo ilustra o comportamento.

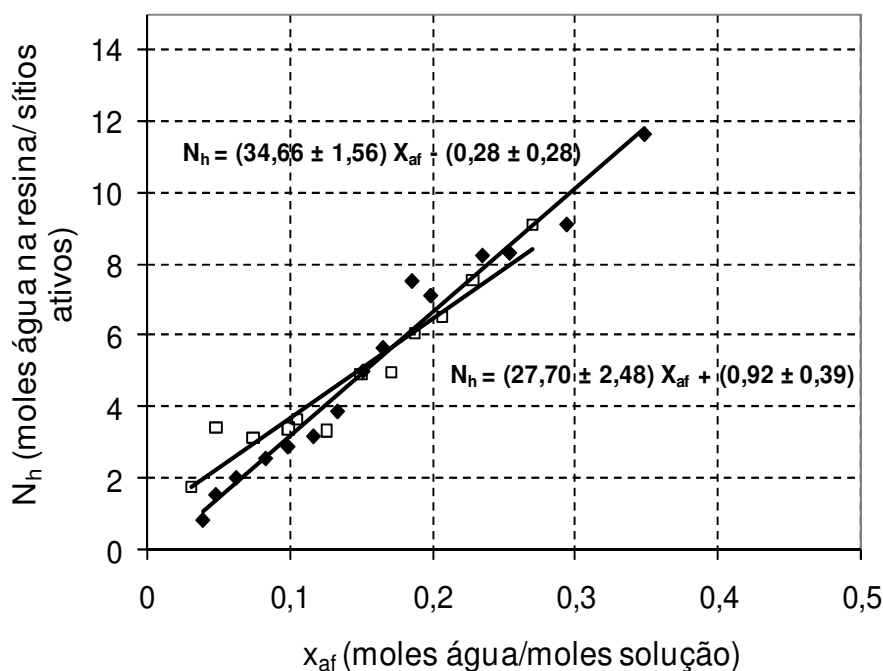


Figura 5.3.1.2 – Curvas de hidratação da resina ($\blacklozenge$) curva para solvente etanol, ($\square$) curva para solvente butanol.

Conforme se pode notar na Figura 5.3.1.2, a curva para etanol cruza o eixo y em um valor para N_h em torno de $0,28 \pm 0,28$, já a curva de butanol cruza o eixo y um pouco mais em cima, em um valor de N_h de $0,92 \pm 0,39$. Assim, pode-se dizer que para uma situação de equilíbrio, mesmo com praticamente ausência de água na solução, os sítios ativos da resina tendem a não estarem hidratados no caso de solvente etanol, ou seja, parece não haver uma forte preferência da água pelos sítios da resina com relação à solução. Já para o caso com butanol, os sítios da resina tendem a estar levemente hidratados, mesmo na quase total ausência de água na solução de equilíbrio. Isso sugere que neste solvente mais apolar a água tem maior preferência pela fase resina, hidratando os seus sítios. Assim, pode-se dizer, confirmando observações feitas anteriormente, que quanto mais apolar o solvente, maior é a tendência da água em permanecer hidratando os sítios da resina (região polar) do que estar presente na solução.

Como forma ilustrativa, segundo ACHARD *et al.* (1994), o número de hidratação para o íon NH_4^+ , em soluções aquosas, é de 1,50. Comparando-se este valor com os obtidos (N_h) para o mesmo íon presente como sítio ativo na resina, pode-se notar que para ambos os solventes o valor de N_h foi menor que 1,50. Porém, para o solvente mais apolar o valor foi maior que zero mesmo considerando a margem de erro. As curvas da Figura 5.3.1.1, já indicaram esta maior tendência de presença de água no interior da resina, e o novo tipo de cálculo de N_h reforça os resultados anteriores.

Sendo assim, a partir deste estudo, pode-se verificar o comportamento da resina quando em contato com solventes hidratados, característica importante para o sucesso da utilização da resina de troca iônica, uma vez que a adsorção ou eluição de íons em trocadores iônicos de mistura formada por solvente orgânico e água depende do entendimento do processo de interação que ocorre entre a resina de troca iônica, solvente, soluto e a água. Além disso, a preferência da água em permanecer na fase resina ou na solução em comparação com o solvente orgânico, também pode nos indicar a facilidade de ionização dos grupos ativos, do transporte de íons entre solução e resina, afinidade ou repulsão entre íons da solução e íons ativos na resina, além da hidratação dos sítios ativos. O estudo aqui apresentado, mostrou-se importante para o entendimento e conhecimento da solvatação que ocorre na resina em presença de solvente orgânico hidratado, um aspecto relevante para prever muitos efeitos observados ao longo do processo de troca iônica, assim como indicar os riscos de separação de fases no trocador iônico.

5.3.2 – EQUILÍBRIO DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

Neste item, serão discutidos e apresentados os resultados obtidos para o estudo de equilíbrio. Para este estudo concentrou-se a atenção em dados de equilíbrio para soluções binárias contendo solvente orgânico + ácido oléico e soluções ternárias com solvente orgânico + ácido oléico + óleo de farelo de arroz.

Uma vez que o objetivo do estudo é esclarecer o comportamento de remoção da acidez pela resina na presença de óleo vegetal, visando também o desenvolvimento de um processo de desacidificação diretamente empregando-se resina de troca iônica, os ensaios foram conduzidos utilizando-se como solvente orgânico, o butanol e mistura de butanol + hexano. Uma vez que o novo processo de desacidificação, sugere a remoção de acidez empregando-se diretamente a resina, e como o hexano é normalmente utilizado para extrair óleo da semente (ou farelo, no caso do óleo de arroz), acredita-se que no novo processo, o sistema binário óleo vegetal + hexano possa vir diretamente da extração de óleo, para o processo de desacidificação por resina, sendo este sistema eventualmente diluído com um pouco de butanol para garantir a não separação de fases no processo.

Vale mencionar que dados de equilíbrio com sistema etanol + ácido oléico já foram obtidos em trabalho prévio (CREN e MEIRELLES, 2005), o qual embasa o possível processo para tratamento da corrente de extrato da extração líquido-líquido, que é um efluente do processo e que é rico em solvente, contendo geralmente etanol e ácido graxo, além de pequenas quantidades de óleo.

5.3.2.1 – VALIDAÇÃO DE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NA RESINA POR BALANÇO DE MASSA

Como a concentração de soluto adsorvido à fase sólida nos experimentos de equilíbrio é normalmente obtida por balanço de massa, procurou-se checar a validade deste procedimento realizando um pequeno conjunto de experimentos nos quais se determinou experimentalmente a quantidade de ácido captada pela resina.

O procedimento para a medida direta do teor de ácidos graxos livres adsorvidos na resina consiste na realização de um ensaio de equilíbrio convencional e ao fim proceder sucessivas lavagens da resina com o ácido graxo já adsorvido, no mesmo solvente puro utilizado para o ensaio de equilíbrio (usar na lavagem cerca de 30 g de solvente por 4 a 5 vezes, deixar sob agitação cerca de 30 minutos cada lavagem). As lavagens ocorreram até nenhuma acidez na

solução de lavagem ser detectada. Este procedimento visa remover o ácido adsorvido fisicamente na resina. Logo após, cerca de 6 g de resina lavada foi colocado em contato com um excesso conhecido de solução de NaOH (0,1 eq/L), cerca de 60 g, como num ensaio de equilíbrio, para promover a regeneração da resina. Após o equilíbrio atingido (5 h) (CREN e MEIRELLES, 2005) uma alíquota de solução sobrenadante conhecida (5 mL) foi analisada por titulação com HCl (0,1 eq/L). Desta quantidade determinada de NaOH utilizada para regeneração da resina, pode ser determinada a concentração de ácido oléico que sofreu troca iônica com a resina, podendo então este valor ser comparado com o resultado obtido do balanço de massa.

Os cálculos estão descritos a seguir:

$$n_{i_{\text{NaOH}}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \quad (5.3.2.1.1)$$

$$n_{f_{\text{NaOH}}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \quad (5.3.2.1.2)$$

$$n_g = n_{i_{\text{NaOH}}} - \left(V_{\text{NaOH}} + \frac{V_{\text{bs}}}{V_{\text{al}}} \right) \cdot n_{f_{\text{NaOH}}} \quad (5.3.2.1.3)$$

$$q^* = \frac{W_{\text{gr}}}{(1 - W_{\text{gr}})} \quad (5.3.2.1.4)$$

Sendo, $n_{i_{\text{NaOH}}}$, o número inicial de moles de NaOH (moles), N_{NaOH} , a normalidade do NaOH utilizado (eq/L), V_{NaOH} , o volume de NaOH utilizado na regeneração (mL), $n_{f_{\text{NaOH}}}$ o número de moles de NaOH final após regeneração (moles), N_{HCl} a normalidade do HCl para titulação da alíquota final (eq/L), V_{HCl} , o volume de HCl utilizado na titulação (mL), V_{bs} volume de solvente adsorvido na resina inicial (mL), V_{al} o volume de alíquota titulada da solução após regeneração

(mL), n_g o número de moles de ácido adsorvido na resina (moles), W_{gr} fração mássica de ácido na resina seca com ácido (g/g) e q^* fração mássica de ácido adsorvido na resina seca com base livre de ácido (g ácido/g resina seca).

Foi feita a conferência de balanço para ensaios em butanol e com 8,7 % e 9,5 % de teor de ácido graxo livre inicial. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.3.2.1.1 a seguir:

Tabela 5.3.2.1.1 – Valores de q^* para balanço de massa e experimental.

Composição inicial de ácido (%)	q^* por balanço de massa (g/g)	q^* por determinação experimental (g/g)
8,7	0,9572	0,9523
9,5	0,9132	0,9065

Como pode ser visto na Tabela 5.3.2.1.1, a diferença entre o valor de q^* , teor de ácido na fase sólida no equilíbrio, pelo balanço de massa e medido experimentalmente tem no máximo 0,7 % de desvio, mostrando que o balanço de massa reflete bem a quantidade de ácido realmente presente na fase sólida, a partir da medida da concentração na fase líquida. Note que os valores obtidos por determinação experimental da quantidade adsorvida, são um pouco menores do que os obtidos pelo balanço, indicando que uma quantidade muito pequena de acidez ou foi adsorvida fisicamente ou então estava dissolvida na solução aderida à resina, a qual foi retirada pelas sucessivas lavagens com o solvente antes da regeneração.

Para estudar o comportamento do óleo no equilíbrio de troca iônica, realizaram-se ensaios semelhantes aos de equilíbrio na presença de óleo e solvente, com e sem acidez. Nestes ensaios, o objetivo foi determinar como o óleo se particionava entre as duas fases. A metodologia empregada nos ensaios é descrita a seguir.

Todos os ensaios foram semelhantes aos ensaios descritos para o equilíbrio, e foram realizados a 25° C. Os ensaios realizados estão descritos na Tabela 5.3.2.1.2.

Tabela 5.3.2.1.2 – Ensaios para balanço de óleo.

Ensaio	Solvente	Teor de óleo (%)	Teor de ácido (%)
1	Butanol	10	0
2	Butanol	20	0
3	Butanol	30	0
4	Butanol	40	0
5	10% hexano e 90% butanol	10	0
6	10% hexano e 90% butanol	20	0
7	10% hexano e 90% butanol	30	0
8	10% hexano e 90% butanol	40	0
9	Butanol	34	10
10	Butanol	34	0
11	Butanol	34	0

Nestes ensaios, em todos os casos, após o equilíbrio, a quantidade de solução final foi totalmente removida da célula e pesada. Desta forma, o teor de óleo na solução inicial e final após o ensaio de equilíbrio pôde ser medido conforme metodologia descrita em 4.2.2.3.

No ensaio 9, da Tabela 5.3.2.1.2 acima apresentada, o qual foi feito na presença de acidez, o objetivo foi verificar se a remoção de ácido era prejudicada pela presença de óleo, ou seja, se havia competição para adsorção do ácido e óleo. Neste caso, o teor de acidez final foi também determinado. Assim pode-se verificar se a quantidade de ácido adsorvida na resina foi próxima à massa de ácido inicial presente na solução.

Para todos os ensaios, realizaram-se balanços de massa para verificar a relação entre o teor de óleo retido na fase sólida e aquele remanescente na fase líquida.

O balanço proposto é descrito a seguir:

$$W_{os}^* = \frac{W_{oil} \cdot m_{li} - W_{olf} \cdot m_{lf}}{m_{lsf}} \quad (5.3.2.1.5)$$

Sendo, W_{os}^* fração mássica de óleo na resina em base livre de resina (g óleo/g solução adsorvida), W_{oil} fração mássica de óleo inicial na solução (g óleo/g solução), m_{li} massa de solução inicial (g solução), W_{olf} fração mássica final de óleo na solução (equilíbrio) (g óleo/g solução), m_{lf} massa de solução final (g solução), m_{lsf} é a massa de solução na resina no equilíbrio (g solução),

Se o valor de W_{os}^* for igual ao valor de W_{olf} , então se pode concluir que o óleo se distribui igualmente entre as duas fases, não ocorrendo qualquer adsorção preferencial.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.3.2.1.1 a seguir, em termos de W_{os}^* versus W_{olf} .

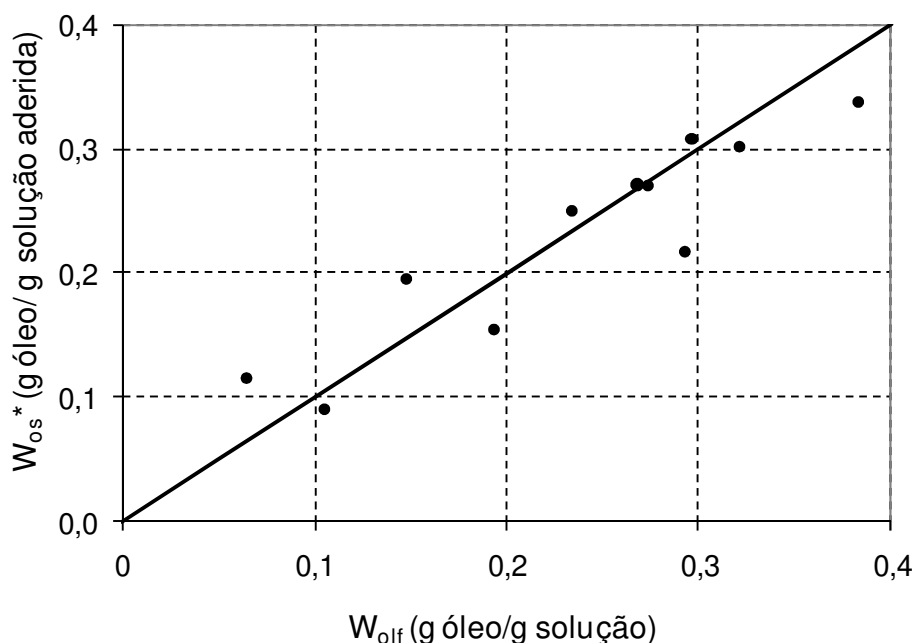


Figura 5.3.2.1.1 – Distribuição do óleo entre a fase sólida (resina) e fase líquida (solução).

Pode-se notar na Figura 5.3.2.1.1 que, apesar de certa dispersão dos dados experimentais para os 11 ensaios realizados, os valores ficaram em torno da diagonal, o que sugere que o óleo não tem preferência definida nem pela fase resina, nem pela fase solução. Para alguns experimentos cujos resultados ficaram pouco acima da diagonal, pode-se admitir a existência de uma leve preferência do óleo pela fase sólida, no entanto esta seria uma adsorção física associada à certa afinidade do triacilglicerol com a estrutura apolar e hidrofóbica da matriz da resina (divil-benzeno) (HELFERICH, 1962).

Para o ensaio 9, da Tabela 5.3.2.1.2, conduzido na presença de ácido, o valor da massa de ácido utilizada inicialmente foi de 3,09 g ácido, sendo obtido na fase resina adsorvido após o equilíbrio o valor de 3,04 g ácido, por balanço de massa. Este valor mostra que a remoção de ácido não foi afetada pela presença de óleo, uma vez que quase todo o ácido foi removido da solução e ficou adsorvido na resina, aparentemente não havendo competição pela adsorção de

ácido e óleo pela resina, sendo o óleo adsorvido fisicamente e o ácido adsorvido preferencialmente por troca iônica.

Os ensaios apresentados na Tabela 5.3.2.1.2, que compreendem o conjunto de dados dos ensaios de 1 a 4 e de 5 a 8, também foram utilizados para obter 2 isotermas de equilíbrio para o óleo, em butanol e em mistura de (10 % hexano + 90 % butanol). Estes dados também foram utilizados para ajuste dos dados de equilíbrio para os sistemas multicomponentes dos ensaios propostos no item 5.3.2.2 a seguir.

5.3.2.2 – ISOTERMAS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

Neste item serão apresentados os resultados obtidos dos ensaios de equilíbrio, para obter as isotermas.

A Tabela 5.3.2.2.1 a seguir mostra as condições dos ensaios de equilíbrio realizados.

Tabela 5.3.2.2.1 – Ensaio de equilíbrio.

Conjunto de ensaios	Teor de óleo (%)	Solvente	Temperatura (°C)
1	0	100 % butanol	25
2	0	100 % butanol	50
3	0	80 % butanol +20 % hexano	25
4	0	60 % butanol +40 % hexano	25
5	34	100 % butanol	25
6	34	80 % butanol +20 % hexano	25

- Em todos os casos a acidez na solução variou de 6 % a 13 %.
- O teor de água na resina em butanol ficou em torno de 8,80 a 11,50 %, e em butanol + hexano em torno de 6,20 a 9,50 %.

O objetivo dos ensaios apresentados na Tabela 5.3.2.2.1 foi obter isoterma de equilíbrio para o ácido, uma vez que o teor de óleo foi fixo (quando este estava presente), não sendo possível destes ensaios obter uma isoterma propriamente dita para o óleo. No entanto, os teores de óleo no equilíbrio destes ensaios, também compuseram as isotermas para o óleo, obtidas dos ensaios realizados no item 5.3.2.1 anterior.

Com estes estudos, pôde ser avaliada a influência dos parâmetros (tipo de solvente, presença de óleo e temperatura) no comportamento de adsorção de ácidos graxos e/ou óleo em resina de troca iônica, tanto para os sistemas binários como para os ternários. Os ensaios de equilíbrio foram conduzidos até que um tempo mínimo de 5 horas fosse atingido (CREN e MEIRELLES, 2005), para posterior coleta de amostras, não causando assim nenhuma perturbação ao sistema ao longo do ensaio. Então, a composição na fase resina em termos de ácido pôde ser determinada por um balanço de massa para o soluto adsorvido com relação à composição inicial e no equilíbrio da fase líquida. Sendo o balanço de massa representado pela equação a seguir:

$$q^* = \frac{m_j}{m_{ri}} (W_{gji} - W_{gjf}) \quad (5.3.2.2.1)$$

Onde m_j é a massa de solvente j (butanol ou butanol + hexano) total presente na célula, (g solvente), m_{ri} é a massa de resina seca na célula no início (g resina seca), W_{gji} é a fração mássica de ácido (ou óleo (W_{oji})) no solvente j inicialmente (g ácido/g solvente), W_{gjf} é a fração mássica de ácido (ou óleo (W_{ojf})) no solvente j no final (equilíbrio) (g ácido/g solvente) e q^* é a fração mássica de ácido (ou óleo) na resina seca (g ácido/g resina seca).

Vale mencionar que para este balanço, as frações mássicas de ácido e/ou óleo iniciais (W_{gji} , W_{oji}) e a massa de solvente total (m_j), foram obtidas considerando a quantidade inicial de solvente aderido à resina utilizada. Logo, os

valores de W_{gji} ou W_{oji} e m_j referem-se às quantidades já corrigidas pela umidade, inicialmente introduzida no sistema pela resina úmida.

O balanço de massa acima foi formulado empregando-se as concentrações em base livre do composto que se transfere, no caso o ácido e/ou óleo, e considerando toda a massa de solvente (solvente + água), pois como se está trabalhando com transferência de íons e contra-íons entre solução e resina, os quais apresentam massas molares muito diferentes, neste caso a hipótese de constância da massa da solução para fins de balanço de massa pode não ser sempre adequada. Além disso, como a resina utilizada nos ensaios de equilíbrio e cinética é úmida, então a massa de solvente presente na resina úmida deve ser contabilizada tanto na massa de solução inicial, como na concentração da solução inicial, já que a presença deste álcool dilui a solução inicial. O teor de solvente aderido inicialmente à resina é determinado pelo método descrito em 4.2.2.4.

O balanço de massa para o óleo, a fim de obter a isoterma de óleo, seguiu o mesmo raciocínio que fundamenta a equação 5.3.2.2.1, porém pode ser feita em termos da massa de solução, uma vez que estas foram pesadas ao início e ao fim dos ensaios.

Sendo estes balanços já discutidos e validados no item 5.3.2.1 deste capítulo, e considerando tudo o que foi posto, os ensaios de equilíbrio propostos (Tabela 5.3.2.2.1) puderam ser realizados.

Para o estudo de equilíbrio, uma isoterma de equilíbrio (q^* versus W_{gjf} ou W_{ojf}) para cada componente do sistema óleo e/ou ácido oléico pode ser construída para cada variação feita no sistema.

Para cada condição diferente estudada de temperatura, as concentrações iniciais de ácido graxo na solução variaram de 6 a 7,8 % em intervalos de 0,2 % e para as concentrações de 8 a 13 % em intervalos de 0,5 %, totalizando assim até 15 ensaios para cada condição experimental estudada (isoterma). O emprego de diferentes teores iniciais de ácido graxo da solução tem por objetivo variar as composições finais de ácido graxo no equilíbrio das fases líquida e sólida, a fim de se obter o perfil do equilíbrio de adsorção entre resina e ácido oléico.

Cuidados especiais foram tomados na análise das amostras, em particular para aqueles experimentos com as concentrações iniciais menores, pois nestes casos as concentrações finais em solução eram muito pequenas. Os cuidados associados à quantidade de amostra utilizada e à normalidade do NaOH (sempre em meio alcoólico) encontram-se descrito no item 4.2.2.1. O titulador automático (METROHM, modelo Titrand 801) foi utilizado, com auxílio de um *software* com parâmetros acurados de detecção, podendo ser identificadas concentrações de até 50 mg/kg.

Foi verificado que teores iniciais de ácidos graxos abaixo de 6 % possuíam, na sua solução remanescente após o ensaio, concentrações de acidez que não eram possíveis de serem determinadas com confiabilidade, sendo estas menores que 50 mg/kg, limite este de detecção do aparelho de titulação.

Para a obtenção dos teores de óleo, as mesmas amostras coletadas e usadas para fazer a determinação de acidez, foram utilizadas para determinar o teor de óleo tanto nas amostras iniciais e finais, conforme metodologia descrita em 4.2.2.3.

Desta forma, com os valores das concentrações iniciais e finais da solução em termos de acidez e/ou teor de óleo, as massas de resina e solução utilizadas, pôde-se, a partir da equação de balanço de massa, obter o teor de ácido e óleo adsorvido na fase resina, e assim a partir dos dados experimentais (W_{gjf} ou W_{ojf} e q^*) pôde-se obter a isoterma de equilíbrio.

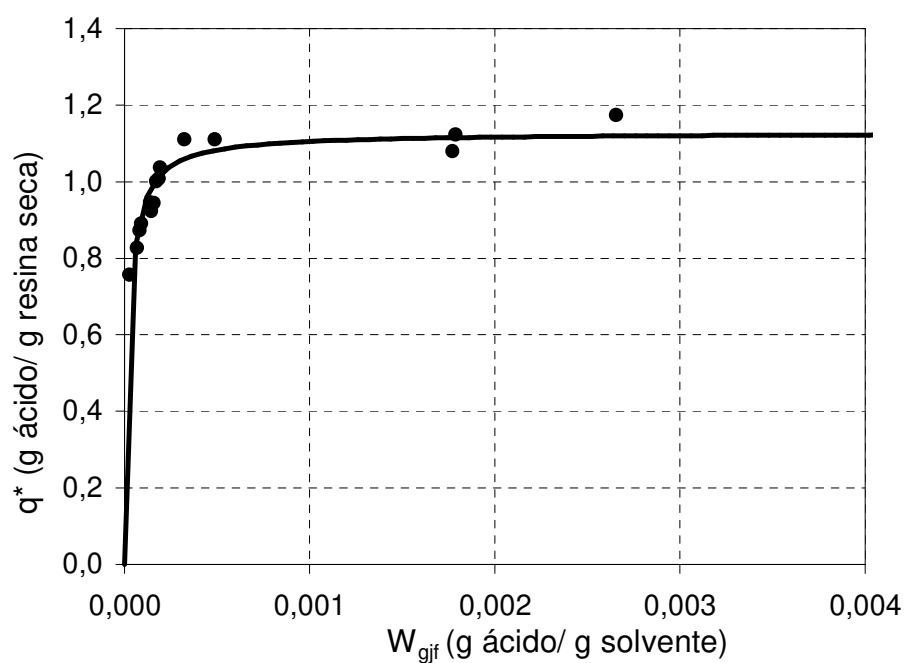
O ajuste das isotermas pôde ser feito utilizando-se o modelo de Langmuir simples (equação 3.6.1.2) para os sistemas binários, onde K_d e q_m são os parâmetros de ajuste ou o modelo de Langmuir competitivo (equação 3.6.1.4) para os sistemas ternários, onde $K_{d,x}$ e $q_{m,k}$ são os parâmetros de ajuste. Para tal ajuste foi empregado o procedimento NLIN do SAS[®]. Foram utilizados para cada ajuste no mínimo 15 pontos experimentais.

No entanto, notou-se que fazendo o ajuste com ambos os modelos citados para os ensaios com sistemas ternários, o valor dos parâmetros obtidos para o ácido foram os mesmos. Os erros observados entre os valores calculados pelos dois modelos e os dados experimentais também foram muito próximos ficando

entre $1,5 \times 10^{-4}$ para o ensaio com butanol + óleo e $1,2 \times 10^{-3}$ para o ensaio com (20 % de hexano + 80 % de butanol) + óleo. Demonstra-se assim que não há diferença entre ambos os modelos.

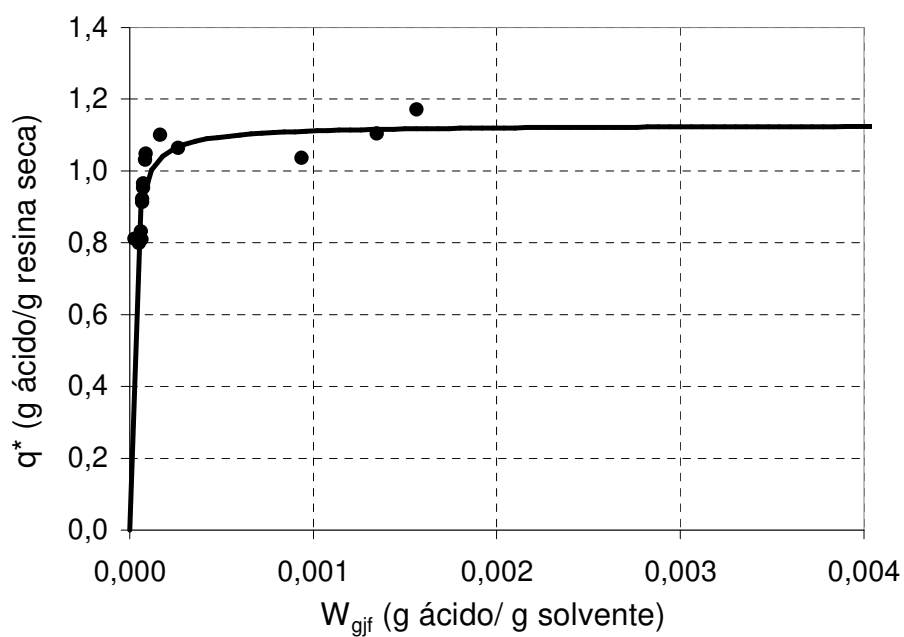
Este estudo é compatível com a conclusão anterior (item 5.3.2.1), referente aos ensaios mencionados na Tabela 5.3.2.1.2, que o óleo no máximo tem leve adsorção preferencial na fase sólida e que ele não compete com o ácido pelos sítios ativos da resina, não prejudicando desta forma a troca iônica ácido graxo – resina. Podendo o modelo de Langmuir simples ser aplicado também para o sistema com óleo.

A seguir são apresentadas nas Figuras de 5.3.2.2.1 a 5.3.2.2.6 as isotermas de equilíbrio para o ácido dos ensaios de equilíbrio realizados (Tabela 5.3.2.2.1), juntamente com os respectivos ajustes.



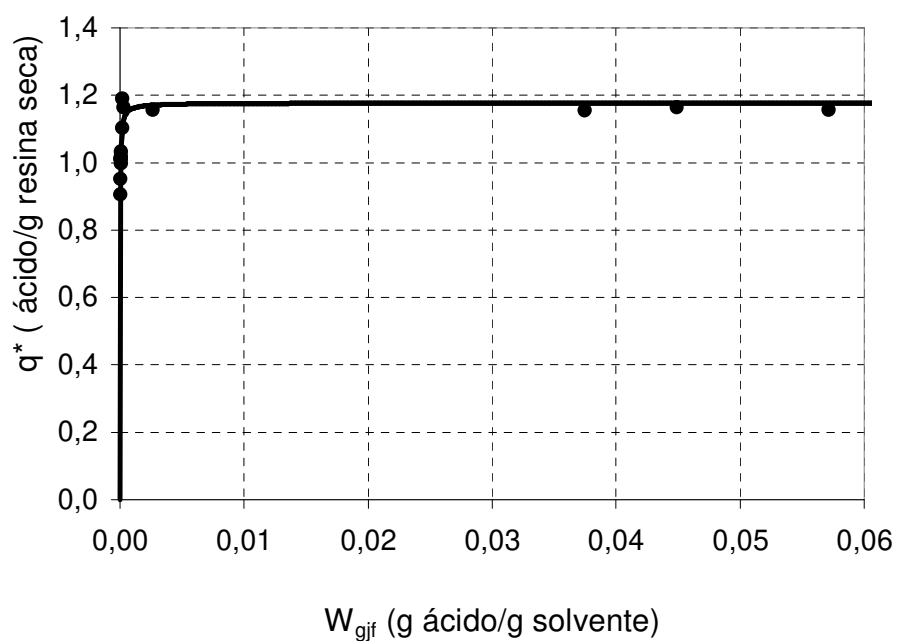
q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,13 \pm 0,02$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	4 %

Figura 5.3.2.2.1 – Isoterma de equilíbrio para o ácido e modelagem de Langmuir simples para o ensaio com butanol + ácido oléico, a 25° C.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,13 \pm 0,03$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	5,5 %

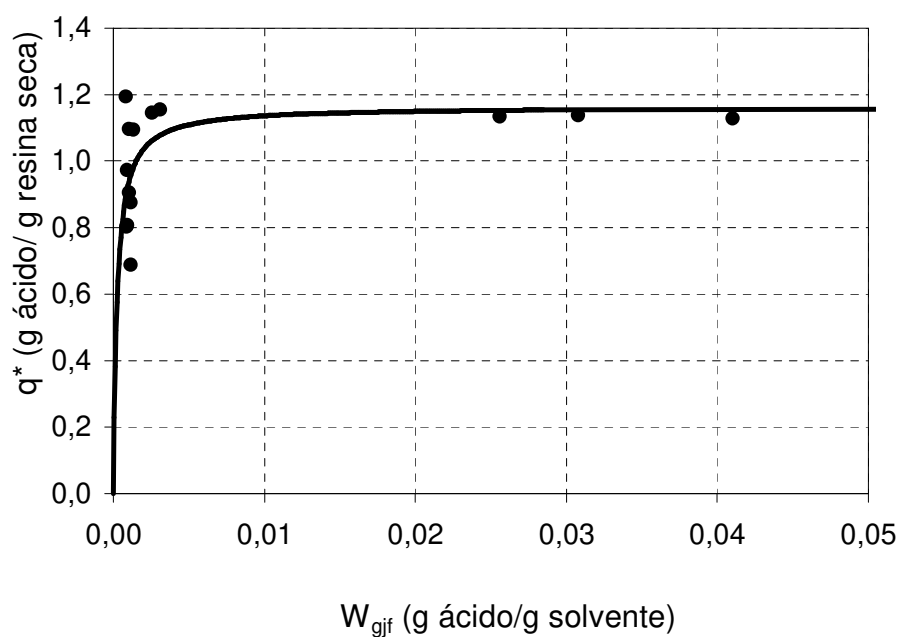
Figura 5.3.2.2.2 – Isotherma de equilíbrio para o ácido e modelagem de Langmuir simples para o ensaio com butanol + ácido oléico, a 50° C.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,18 \pm 0,02$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	2,2 %

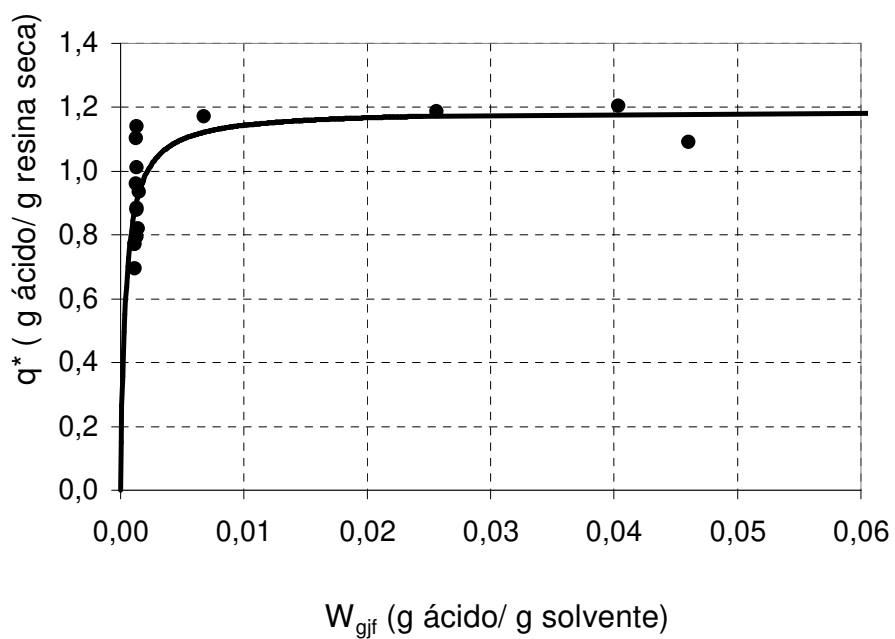
* resultado obtido para ambos ajuste de Langmuir.

Figura 5.3.2.2.3 – Isoterma de equilíbrio para o ácido e modelagem Langmuir simples e competitivo para o ensaio com butanol + ácido oléico + óleo, a 25° C.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,16 \pm 0,08$	$(2,5 \pm 1,1) \times 10^{-4}$	11 %

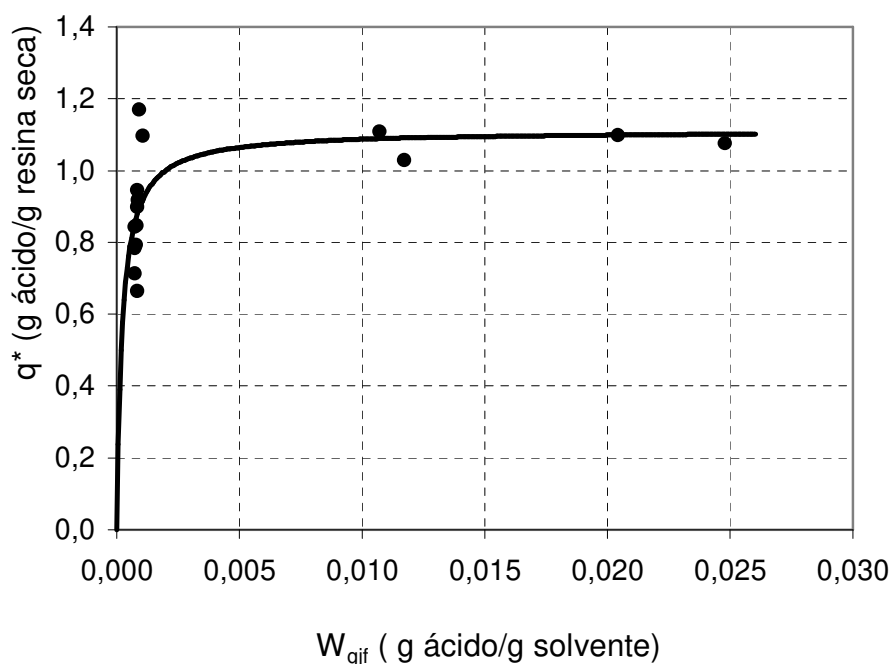
Figura 5.3.2.2.4 – Isoterma de equilíbrio para o ácido e modelagem Langmuir simples para o ensaio com 80% butanol + 20% hexano + ácido oléico, a 25° C.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,19 \pm 0,07$	$(4,2 \pm 1,2) \times 10^{-4}$	9,8 %

*resultado obtido para ambos ajuste de Langmuir.

Figura 5.3.2.2.5 – Isoterma de equilíbrio para o ácido e modelagem de Langmuir simples e competitiva para o ensaio com 80 % butanol + 20 % de hexano + ácido oléico + óleo, a 25° C.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,11 \pm 0,06$	$(2,2 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	8,8 %

Figura 5.3.2.2.6 – Isotherma de equilíbrio para o ácido e modelagem de Langmuir simples para o ensaio com 60 % butanol + 40 % de hexano + ácido oléico, a 25° C.

Como pode ser visto nas Figuras 5.3.2.2.1 a 5.3.2.2.6, as curvas apresentam um comportamento padrão, sendo que mesmo em temperatura diferentes, como mostram as Figuras 5.3.2.2.1 e 5.3.2.2.2, o comportamento permaneceu inalterado. As curvas apresentadas possuem comportamento bem similar ao das isotermas de Langmuir, mas com a especificidade de apresentar uma inclinação bem elevada nas regiões de baixa concentração. Este tipo de isoterma também é denominada de isoterma retangular. Esta tendência se confirma também em outros trabalhos, nos quais foi empregada a resina de troca

iônica, como os de CRUZ (1997); ARAÚJO (1998); BARRETO JUNIOR *et al.* (2000); CAO *et al.* (2002), GAIKAR e MAITI (1996); ANASTHAS e GAIKAR (1999); ANTONIO de LUCAS *et al.* (1997a), ZHANG *et al.* (2006) e BONOMO *et al.* (2003).

Pode-se notar que o ajuste do modelo aos dados foi bom, tendo um erro máximo de ajuste de 11 %. Ressalta-se ainda que, mesmo nos casos dos sistemas com presença de óleo, tanto o modelo de Langmuir simples quanto o competitivo tiveram o mesmo desempenho (vide Figuras 5.3.2.2.3 e 5.3.2.2.5), gerando os mesmos valores para os parâmetros ajustados. Isto sugere que o óleo não compete com o ácido pela adsorção na resina.

Segundo ATKINS (1986), a isoterma de Langmuir ignora a possibilidade de que a camada inicial de material adsorvido possa agir como adsorvente. Caso contrário, seria esperada que a curva aumentasse indefinidamente, não tendendo à saturação, comportamento não observado nas curvas anteriormente apresentadas, já que todas tendem a um valor máximo (q_m).

Nota-se também que a realização dos ensaios empregando-se uma metodologia analítica adequada, permitiu obter dados de boa qualidade, com baixa dispersão dos pontos experimentais, alinhados em torno de uma tendência bem definida.

Nota-se ainda, a partir da observação das curvas apresentadas nas Figuras anteriores, que estas são curvas convexas para cima, ou seja, curvas de tipo I na classificação Brunauer (PERRY e CHILTON, 1973), que são curvas típicas favoráveis à adsorção do soluto. Desta forma, nota-se que o ácido oléico possui uma grande afinidade pela resina.

Também se pode notar, nos valores ajustados dos parâmetros, que o valor de q_m foi praticamente o mesmo para todos os casos, enquanto que o valor de K_d aumentou, quando o solvente era uma mistura de butanol + hexano.

Sendo assim podemos dizer que, independente da presença de óleo e do tipo de solvente, a capacidade de remover acidez pela resina foi à mesma, já que o parâmetro q_m refere-se à máxima capacidade de adsorção da resina. Já quanto à afinidade do ácido pela resina, podemos dizer que o tipo de solvente exerceu

alguma influência sobre a mesma, uma vez que na presença da mistura butanol + hexano, o valor de K_d aumentou, sugerindo que o ácido fica com menor afinidade com relação aos sítios ativos da resina se comparado com butanol puro, já que o parâmetro K_d refere-se à razão entre as constantes de dessorção e de adsorção. Isto ocorre porque o hexano é um solvente mais apolar, e sabemos que o ácido oléico, ainda que tenha uma extremidade polar, esta é muito pequena se comparada à parte apolar, fazendo com que o solvente concorra com a resina pela presença do ácido graxo. No entanto, de uma forma geral pode-se dizer que a tendência de adsorção do ácido na resina é bem maior que a tendência de dessorção, mostrando que o ácido possui uma grande afinidade pelos sítios ativos da resina, e indicando que o processo de troca iônica para adsorção de ácido oléico em resina aniônica forte é muito favorável.

Nas Figuras 5.3.2.2.7 e 5.3.2.2.8 apresentam-se os valores de q_m e K_d para os diferentes experimentos.

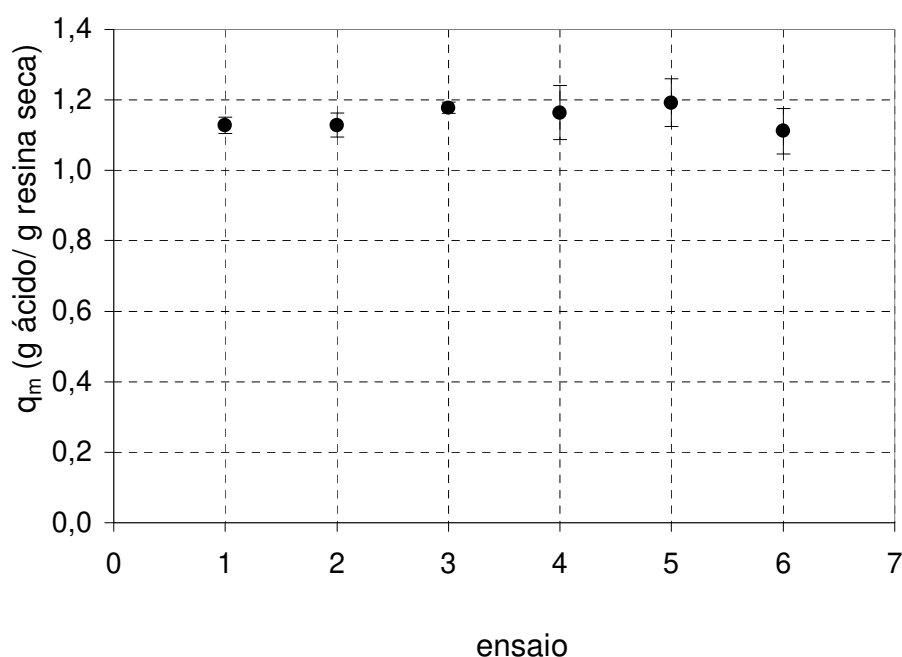


Figura 5.3.2.2.7 – Valores de q_m dos diversos ensaios.

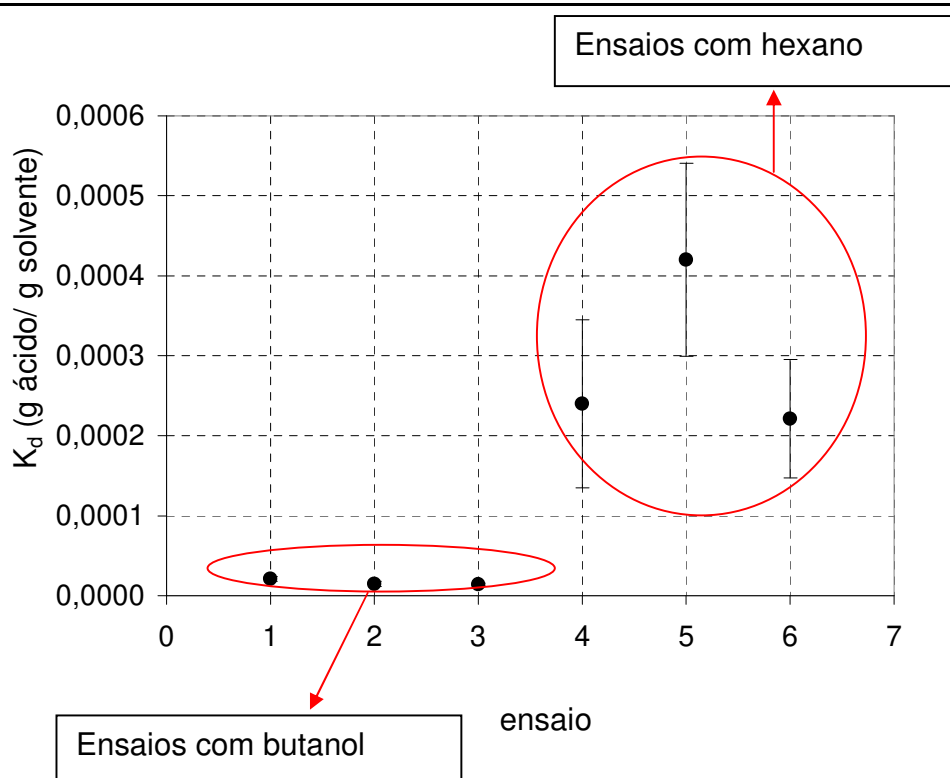


Figura 5.3.2.2.8 – Valores de K_d dos diversos ensaios.

Com base nas Figuras 5.3.2.2.7 e 5.3.2.2.8 pode-se concluir, que os valores de q_m variaram em uma faixa muito estreita de valores para os diversos ensaios, enquanto os valores de K_d se agruparam em dois conjuntos, aqueles nos quais se usou exclusivamente butanol como solvente, e outro conjunto incluindo os experimentos com solvente misto contendo hexano. Desta forma, os dados experimentais de cada grupo, juntamente com os dados para sistemas contendo exclusivamente óleo, foram organizados em dois conjuntos, com base nos quais se ajustou os modelos de Langmuir simples e competitivo. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.3.2.2.11 a 5.3.2.2.16 para os dois tipos de solvente empregado.

As isotermas obtidas para o óleo são apresentadas nas Figuras 5.3.2.2.9 e 5.3.2.2.10 que compreendem os dados obtidos dos ensaios de 1 a 4 e 5 a 8 descritos na Tabela 5.3.2.1.2. Nestas Figuras ainda incluem-se dados para o

equilíbrio do óleo dos ensaios descritos na Tabela 5.3.2.2.1, nos quais o teor inicial de óleo foi fixo em alguns dos casos.

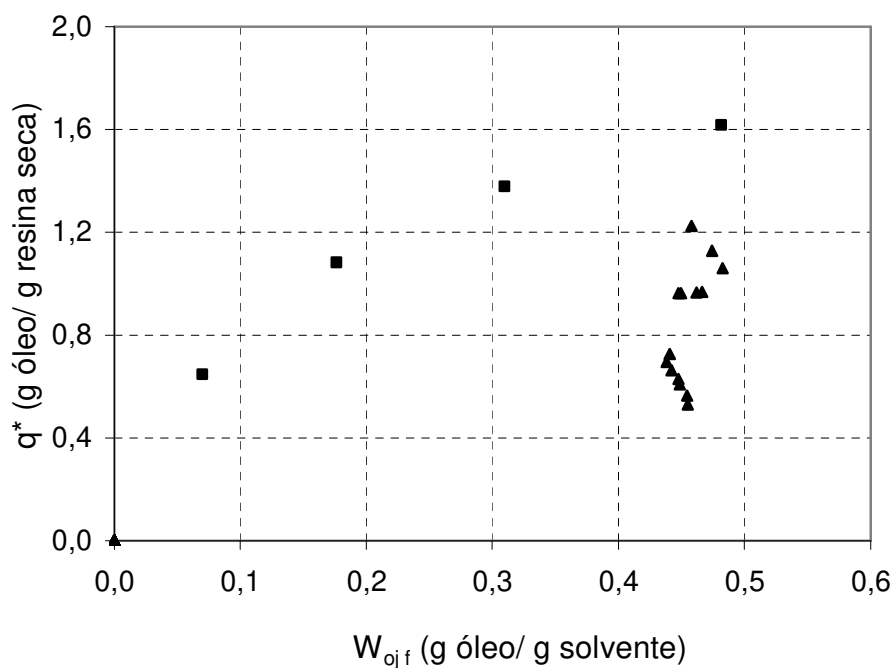


Figura 5.3.2.2.9 – Isoterma de equilíbrio para o óleo em butanol a 25° C dos ensaios com (■) diferentes teores de óleo, (▲) óleo na presença de ácido.

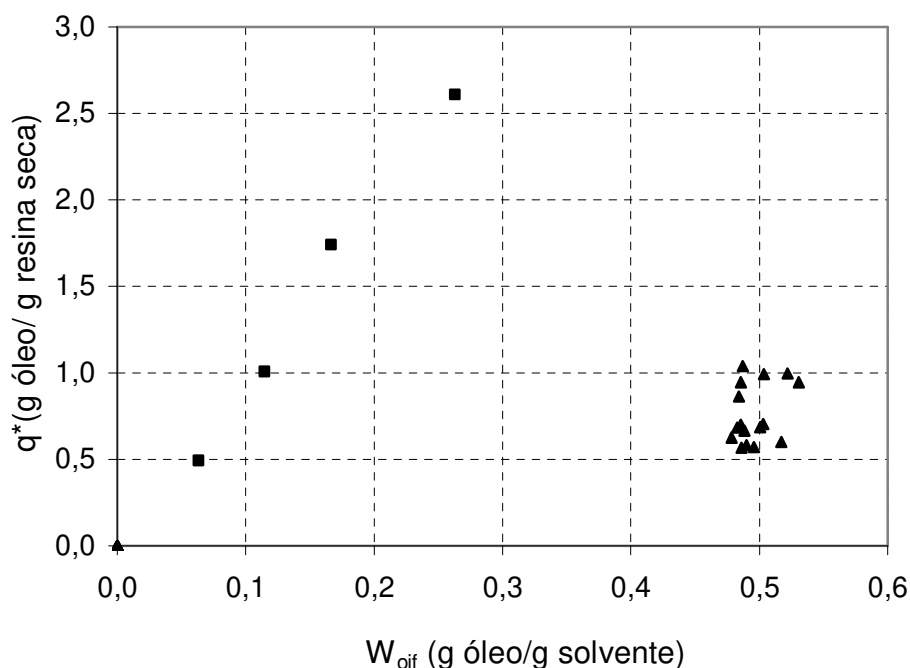
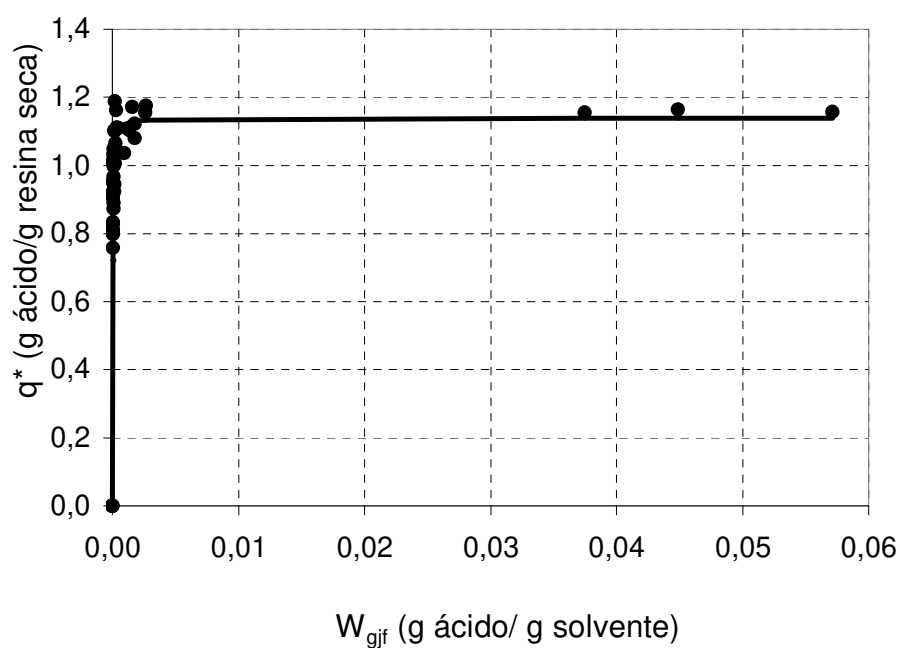


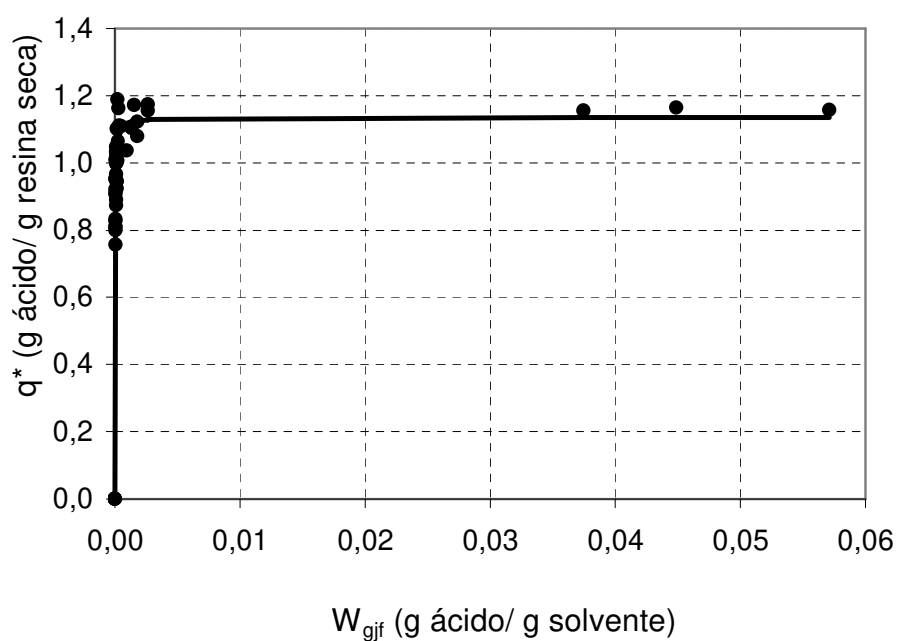
Figura 5.3.2.2.10 – Isoterma de equilíbrio para o óleo em 80 % butanol + 20 % hexano a 25° C dos ensaios com (■) diferentes teores de óleo, (▲) óleo na presença de ácido.

As Figuras 5.3.2.2.9 e 5.3.2.2.10 indicam que na presença de acidez os valores de concentração de óleo na resina (q^*), obtidos para um teor inicial de óleo constante (34 %), sempre foram menores do que os valores correspondentes obtidos para o sistema sem acidez e com teores iniciais de óleo na mesma ordem de grandeza (30 e 40 %). Isto indica que a presença de acidez diminui ainda mais a capacidade de a resina adsorver óleo neutro. De fato, o óleo parece ser como que expulso do interior da estrutura porosa da resina à medida que o processo de troca iônica ocorre e o ânion do ácido graxo é adsorvido junto aos sítios ativos. Este efeito foi ainda mais pronunciado no caso da mistura butanol + hexano, já que o óleo terá neste caso uma afinidade ainda mais predominante com o solvente de caráter mais apolar.



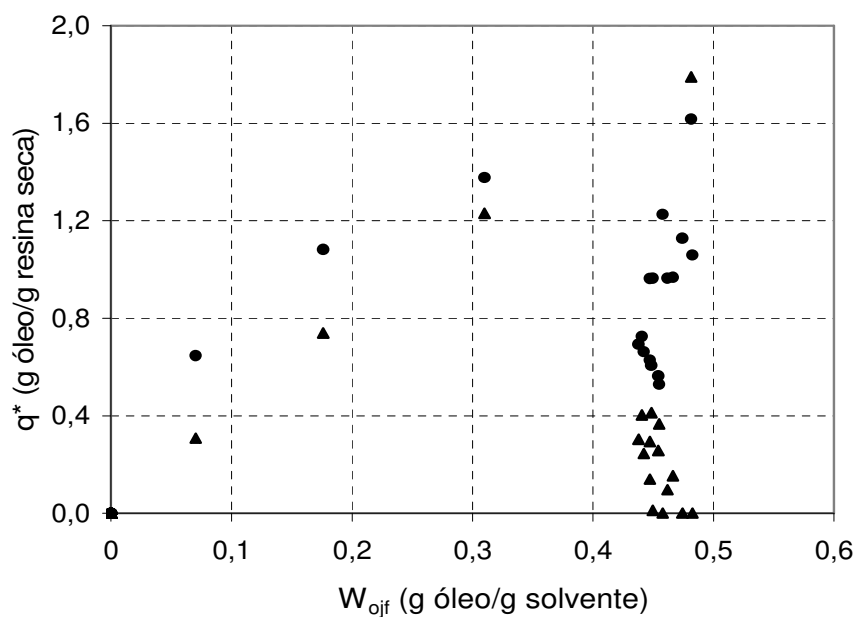
q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,14 \pm 0,11$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	5,16 %

Figura 5.3.2.2.11 – Isotermas de equilíbrio para o ácido e modelagem Langmuir simples para os ensaios com (butanol + ácido oléico a 25° C), (butanol + ácido oléico a 50° C) e (butanol + ácido oléico + óleo a 25° C).



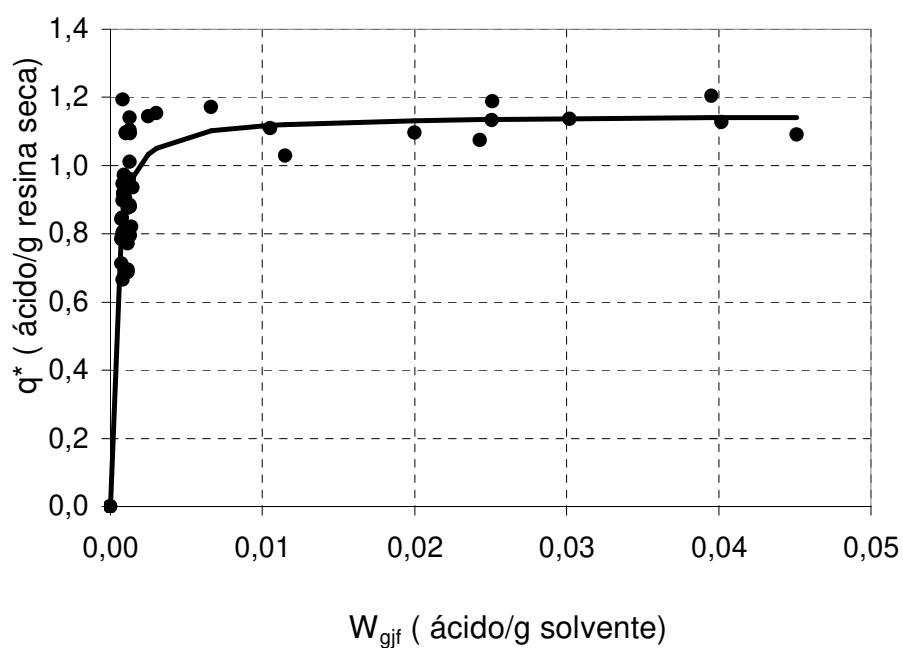
q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,14 \pm 0,11$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	5,28 %

Figura 5.3.2.2.12 – Isotermas de equilíbrio para o ácido e modelagem Langmuir competitivo para os ensaios com (butanol + ácido oléico a 25° C), (butanol + ácido oléico a 50° C) e (butanol + ácido oléico + óleo a 25° C).



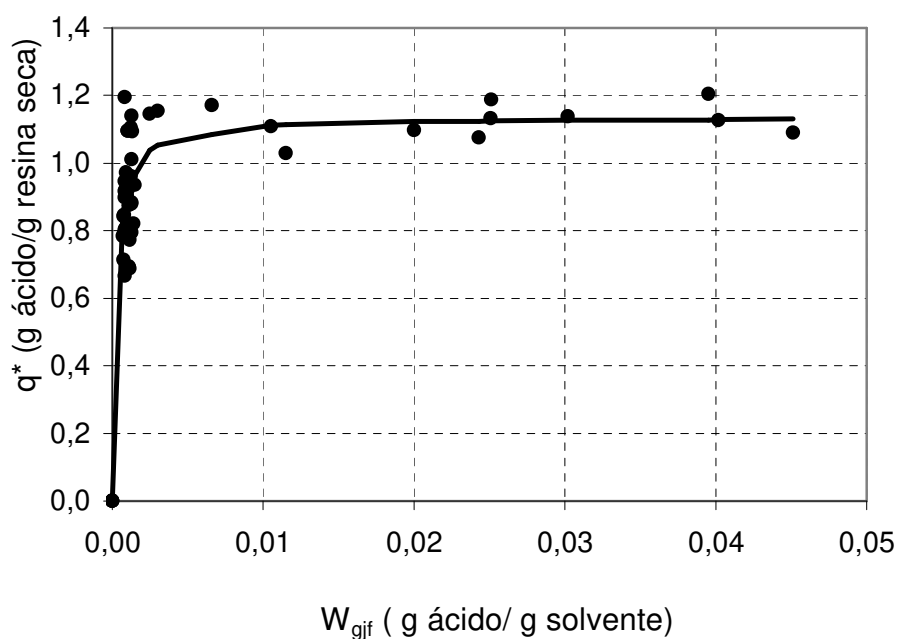
q_m (g óleo/ g resina seca)	K_d (g óleo/ g solvente)	Erro de ajuste
$11,66 \pm 0,66$	$2,14 \pm 0,07$	21 %

Figura 5.3.2.2.13 – Isotermas de equilíbrio para o óleo (●) e modelagem Langmuir competitivo (▲). Ensaio com (butanol + ácido oléico + óleo a 25° C) e (butanol + óleo).



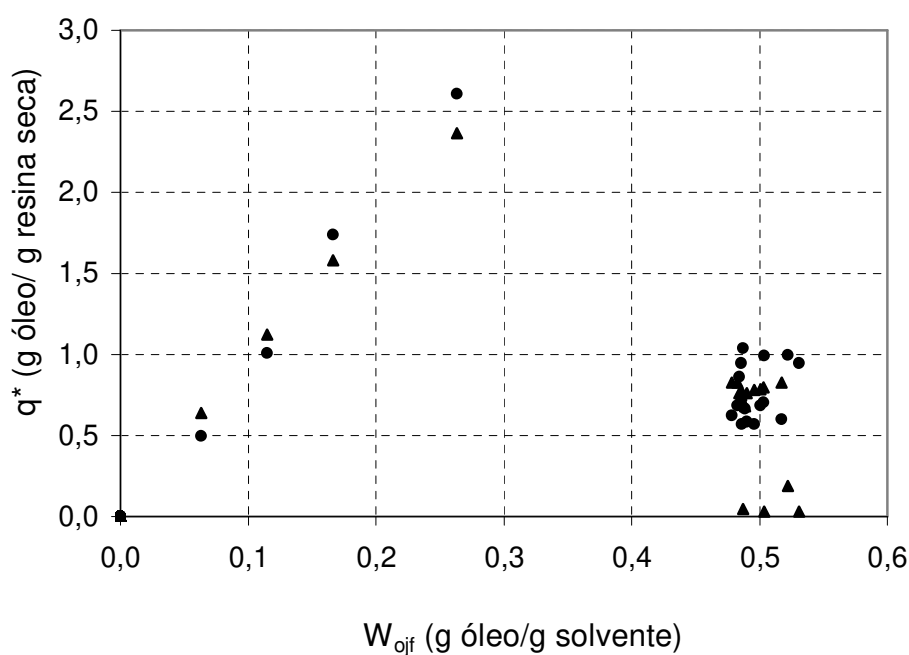
q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,15 \pm 0,16$	$(2,8 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	9,44 %

Figura 5.3.2.2.14 – Isotherma de equilíbrio para o ácido e modelagem Langmuir simples para os ensaios com (80 % butanol +20 % hexano + ácido oléico a 25° C), (80 % butanol + 20 % hexano + ácido oléico + óleo a 25° C) e (60 % butanol + 40 % hexano + ácido oléico a 25° C).



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/ g solvente)	Erro de ajuste
$1,14 \pm 0,14$	$(2,4 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	8,42 %

Figura 5.3.2.2.15 – Isoterma de equilíbrio para o ácido e modelagem Langmuir competitivo para os ensaios com (80 % butanol +20 % hexano + ácido oléico a 25° C), (80 % butanol + 20 % hexano + ácido oléico + óleo a 25° C) e (60 % butanol + 40 % hexano + ácido oléico a 25° C).



q_m (g óleo/ g resina seca)	K_d (g óleo/ g solvente)	Erro de ajuste
$16,30 \pm 0,85$	$1,59 \pm 0,07$	14,11 %

Figura 5.3.2.2.16 – Isoterma de equilíbrio para o óleo (●) e modelagem Langmuir competitivo (▲). Ensaio com (80 % butanol + 20 % hexano + ácido oléico + óleo a 25° C) e (90 % butanol + 10 % hexano + óleo).

Nota-se do conjunto de dados apresentados acima que um ajuste para todos os dados obtidos para um mesmo solvente foi possível. Além disso, pode-se dizer que para os 2 grupos, tanto o ajuste de Langmuir simples quanto o competitivo descreveu bem os dados experimentais no caso das isotermas para o ácido. Desta forma o ajuste dos dados pode ser feito pelo modelo mais simples de Langmuir, o que reforça a conclusão já apresentada anteriormente quanto a pouca influência do óleo no equilíbrio de troca iônica obtido para o ácido.

Pela equação de equilíbrio de Langmuir 3.6.1.2, nota-se que quando W_{gji} tende a valores altos, bem maiores que K_d ($W_{gji} \gg K_d$), a quantidade de ácido captado pela resina q^* tende a um valor limite ($q^* \rightarrow q_m$), de forma que q_m representa a máxima capacidade de adsorção da resina. O valor de q_m obtido no presente ajuste gira em torno de 1,14 g ácido/g resina seca. Quanto ao parâmetro K_d , ele representa a constante de dissociação da reação de troca iônica que ocorre entre os grupos ativos da resina e o ácido graxo, podendo ser expresso conforme equação 3.6.1.3.

Logo, se K_d é bem pequeno, na ordem de 2×10^{-4} (g ácido/g solvente) (ensaio com hexano) e $1,5 \times 10^{-5}$ (g ácido/g solvente) (ensaio com butanol), isto significa que a constante de adsorção é bem maior que a de dessorção, tendo então o ácido muita afinidade pela resina, em comparação com sua tendência a permanecer na solução. O valor de K_d entre 0 e 1 confirma a tendência das curvas de equilíbrio de serem favoráveis à adsorção do soluto. Nota-se também que no sistema com butanol, o valor de K_d é menor que no caso para hexano. Isso significa que a afinidade do ácido pela resina em meio butanol é maior que em meio hexano e provavelmente ocorre devido ao efeito que o solvente tem gerando menor acessibilidade aos sítios. O solvente sendo apolar pode competir com a resina pelo ácido uma vez que o ácido graxo possui uma grande cadeia apolar.

Além disso, pelo fato de a resina concentrar água em seu interior e pelo fato do processo de troca iônica gerar água, aumentando o teor desta no sistema, isso pode impedir que o solvente mais apolar penetre nos poros, diminuindo o acesso do ácido aos sítios, conforme mais apolar é o solvente.

Como K_d entra na forma de denominador na isoterma de Langmuir, valores muito pequenos deste parâmetro geram curvas de inclinação bem elevada, próxima a 90° , com isothermas do tipo retangular. Isto pode ser claramente observado nas Figuras 5.3.2.2.1 a 5.3.2.2.6. Do ponto de vista do processo, tal resultado é positivo, pois indica a facilidade da resina de captar o ácido graxo da solução. No entanto, isto dificulta bastante a precisão das determinações experimentais, pois gera valor muito baixo de concentração de ácido graxo na solução em equilíbrio.

Os erros observados para os ajustes, foram relativamente baixos, variando de um valor de 5 % (ajuste da curva de ácido) e 21 % (ajuste curva de óleo) para ensaio com butanol até valores próximos a 9 % (ajuste da curva de ácido) e 14% (ajuste da curva de óleo) para ensaio com hexano. Na literatura encontram-se valores de erro de ajuste em torno de 7,5 % a 11 % para o componente que sofre troca iônica (ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997a e RODRIGUEZ *et al.*, 2008), indicando que os erros no presente trabalho são aceitáveis.

Como se observa pela fórmula de cálculo dos erros de ajuste, apresentada abaixo, na equação 5.3.2.2.2, para sistemas com valor de K_d muito pequenos, isto é, elevada inclinação da parte inicial da isoterma, as chances de desvio aumentam, pois pequenas modificações de valor da concentração de equilíbrio na solução W_{gji} geram variações muito grandes na concentração de equilíbrio na resina q^* . Ainda assim foram obtidos valores relativamente baixos de desvios, indicando a boa qualidade dos dados experimentais medidos.

$$\text{Erros de ajustes} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{q_i^* \text{ exp} - q_i^* \text{ ajuste}}{q_i^* \text{ exp}} \right| \times 100 \quad (5.3.2.2.2)$$

Já nos ajustes das isotermas de óleo, no caso dos dois diferentes solventes nota-se que os erros obtidos foram bem maiores que os observados nas isotermas de ácido. No entanto, a tendência de não afinidade do óleo pela resina continua podendo ser notada, uma vez que em ambos os casos o valor de K_d para o óleo foi maior que 1, confirmando que o óleo tem preferência por estar na fase solução em comparação com a fase resina, possuindo uma constante de dessorção maior que a de adsorção.

A Figura 5.3.2.2.17 apresenta os dados de equilíbrio para o óleo na forma da concentração de óleo na solução aderida à resina em função da concentração de óleo na solução. A concentração de óleo na solução aderida à resina (fase sólida) foi calculada da mesma forma já indicada anteriormente.

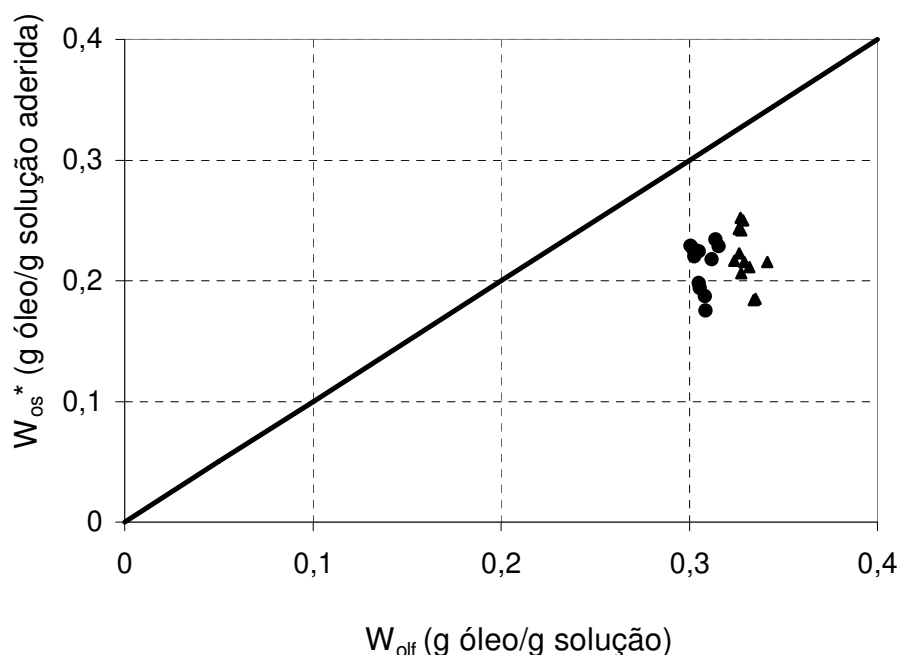


Figura 5.3.2.2.17 – Distribuição do óleo entre a fase resina e fase solução no equilíbrio para os ensaios com (●) butanol e (▲) butanol + hexano.

Nota-se no gráfico acima, que para ambos os solventes, o óleo tem preferência por permanecer na solução ao invés de ser adsorvido na resina. Sua preferência pela solução se dá tanto pela baixa polaridade do solvente, como pelo fato de que o próprio processo de troca iônica, ao gerar água, cria um ambiente mais hidrofílico nos poros da resina e, portanto, um ambiente adverso à adsorção do óleo neutro. Por isso nota-se o comportamento mostrado acima quando temos a presença de ácido nos sistemas, fato que não ocorreu na ausência do ácido graxo, conforme indica a Figura 5.3.2.1.1.

Uma avaliação quanto à capacidade da resina adsorver o ácido oléico pode ser feita com base no valor do patamar das curvas de equilíbrio (q_m), o qual se situou em torno de 1,14 g ácido/ g resina seca. De acordo com o fabricante, a capacidade da resina utilizada é maior ou igual a 0,8 equivalente/L de resina úmida. Convertendo este valor na unidade utilizada no presente trabalho, chega-se a 1,27 g ácido/ g resina seca, refletindo em um desvio de 10 % entre o valor

experimental e teórico. O valor obtido experimentalmente é ligeiramente menor. Esta pequena diferença pode ter ocorrido devido a interações soluto, resina, solvente, fenômenos estes que podem influenciar a capacidade da resina remover ácido graxo, devido à acessibilidade, à constante de dissociação, afinidade, etc. Como os solventes utilizados são muito apolares, estes podem ter competido com a resina (fase relativamente rica em água) pelo ácido, uma vez que este apresenta um grupo dissociável, mas por outro lado, uma grande cadeia apolar. Além disso, como grande parte da água do sistema se concentra na fase resina, o teor de solvente orgânico no interior da resina (concentração local) é menor, afetando assim o ambiente que circunda o ácido graxo adsorvido aos sítios ativos da resina.

Segundo HELFERICH (1962), o poder de *swelling* da resina é geralmente diminuído em solventes orgânicos com ausência de água, pois quanto menos polar o solvente, menor a tendência de solvatação dos íons. Desta forma, o alcance do equilíbrio pode ser tão lento que em condições usuais de operação, porções da resina se tornam inacessíveis para os contra-íons da solução. Porém, em solventes orgânicos mesmo com pequena porção de água, certo *swelling* pode ocorrer, auxiliando na dissociação dos íons, formando um ambiente polar no interior dos poros e até auxiliando no transporte pela resina, mas ainda nestas condições, somente parcelas dos sítios ativos podem se tornar operativos, dependendo da proporção de *swelling* e água no sistema. Logo a capacidade de operação será potencialmente menor que a observada em meio aquoso, sendo este normalmente o tipo de meio usado como referência para determinar a capacidade da resina. Também, quanto menos dissociada a espécie, o que comumente ocorre em solventes orgânicos, menos eficiente é a troca iônica. Logo em solventes muito apolares, a presença da água, dependendo da proporção, pode ser tanto favorável (conforme já mencionado acima) como prejudicial, pois pode impedir o acesso da solução altamente apolar aos poros da resina no interior da qual um ambiente polar se forma na presença da água.

RODRIGUEZ *et al.* (2008), reporta a diferença entre os valores de capacidade (q_m) em meios orgânicos e aquosos para vários tipos de resinas, na adsorção de acarbose (oligossacarídeo). Este concluiu que o fenômeno do

equilíbrio é dependente das características da fase líquida. Foi obtido neste trabalho, valores de q_m em meio aquoso maiores aos obtidos para uma mesma resina em meio orgânico. Sendo o desvio entre os valores de q_m em meio orgânico (metanol) e em meio aquoso de até 38 % para uma resina macroreticular.

Dados reportados por CREN e MEIRELLES (2005), de equilíbrio de troca iônica com ácido oléico em solução com etanol hidratado, indicam um valor de capacidade de 1,32 g ácido/ g resina seca para o mesmo tipo de resina (AMBERLYST A26 OH), valor maior do que os resultados apresentados nesta tese, em meio butanol e butanol + hexano, e coerente com a capacidade da resina especificada pelo fabricante. Sendo o desvio entre os valores de q_m dos ensaios em butanol ou butanol + hexano e do ensaio em etanol em torno de 13 %. O valor de K_d para o ensaio em etanol foi de $2,6 \times 10^{-6}$ (g ácido/ g solvente), valor menor do que o observado nos estudos apresentados, sugerindo maior afinidade do ácido pela resina no meio etanólico. Estes valores devem estar associados a fenômenos de interação solvente, soluto, resina, uma vez que a presença de água e o solvente menor e mais polar (etanol), podem ter sido um fator favorável para a maior afinidade e acessibilidade do ácido aos sítios ativos da resina. Segundo HELFERICH (1962), em resinas aniônicas o *swelling* provocado por solventes como álcool hidratado é muito eficiente. Isso provavelmente porque este tipo de solvente, principalmente em presença de água, apresenta maior polaridade, tendo comportamento muito semelhante ao de um meio aquoso, no qual se sabe que a resina de troca iônica opera muito bem.

Os valores de q_m e K_d obtidos na presente tese, também podem ser comparados com os valores correspondentes para sistemas contendo ácido linoléico e etanol hidratado em troca iônica com o mesmo tipo de resina aniônica forte. Estas determinações experimentais foram realizadas em trabalho de iniciação científica (FAPESP 06/07006-0), co-orientado pela autora desta tese (MORELLI, 2007). Neste estudo o valor de q_m situa-se entre $(1,16 \text{ e } 1,04) \pm 0,05$ g ácido/ resina seca e K_d de $(4,3 \times 10^{-6} \text{ a } 2,0 \times 10^{-5})$ g ácido/ solvente. Pode-se notar que o valor de q_m ficou também abaixo da capacidade especificada da resina (1,27 g ácido/g resina seca) (desvio de até 18 %), como ocorreu para o estudo com

ácido oléico em butanol e/ou hexano ($1,14 \pm 0,16$), e também abaixo do valor obtido para o estudo com ácido oléico em etanol ($1,32 \pm 0,01$) (desvio de até 21 %). Este valor inferior, pode ser atribuído ao tipo de ácido diferente utilizado, o ácido linoléico. Este ácido, apesar de ter peso molecular muito semelhante ao do ácido oléico, possui duas insaturações o que altera sua estrutura química, sendo esta estrutura mais circular (Figuras 4.2.1.1.1 e 4.2.1.1.3), eventualmente gerando maior dificuldade de acesso aos poros da resina ou menor afinidade pela mesma, já que a porção apolar do ácido fica muito próxima da porção polar. Já o ácido oléico, possui uma insaturação apenas, fazendo com que a estrutura seja mais linear, facilitando o acesso aos poros da resina, e deixando livre a porção polar do ácido. De toda forma, nota-se que todos os valores de capacidade experimentais não apresentaram diferenças maiores que 20 % do valor indicado pelo fabricante, além de serem valores próximos entre si, refletindo um bom desempenho da resina, para todos os casos investigados. Valores experimentais de q_m inferiores à capacidade indicada pelo fabricante podem ser atribuídos também em parte às condições experimentais que influenciam os resultados.

Quanto aos valores de K_d , pode-se notar que no caso de ácido oléico em etanol, foi obtido o menor valor, sugerindo grande afinidade do ácido pelos sítios ativos da resina, já nos demais ensaios, com ácido linoléico e com ácido oléico em butanol e butanol + hexano, os valores foram da ordem de 10^{-5} e 10^{-4} , sendo o maior para o estudo com hexano. No entanto, como todos os valores foram bem menores que 1, houve sempre uma boa afinidade dos ácidos pelos sítios ativos da resina.

5.3.2.3 – O COMPORTAMENTO DA ÁGUA NO EQUILÍBRIO DE TROCA IÔNICA

Como já discutido no item anterior, o meio reacional exerce grande influência no processo de troca iônica. Desta forma, a avaliação do comportamento da água (inicialmente presente na resina e também formada pela troca iônica) no equilíbrio de troca iônica é de extrema importância para se entender o processo de adsorção em resina.

Assim, pode-se analisar a formação e distribuição da água na resina e na solução no equilíbrio, a partir dos dados obtidos nos ensaios de equilíbrio, medindo-se os teores de água na solução e na resina no início e fim do equilíbrio, e empregando a metodologia descrita no item 4.2.2.2.

Para determinar-se a água formada pela troca iônica, utilizou-se a estequiometria da reação de troca iônica, segundo a qual para cada íon ácido trocado 1 molécula de água é gerada. Desta forma o equacionamento abaixo permitiu a obtenção do teor de água gerada na troca iônica para cada isoterma de equilíbrio.

$$W_{gtj} = W_{gji} - W_{gjf} \quad (5.3.2.3.1)$$

$$W_{alt} = \frac{\left(\frac{W_{gtj} \cdot Mm_{ag}}{Mm_{ac}} \right)}{(1 + W_{glf} + W_{alf})} \quad (5.3.2.3.2)$$

Sendo, W_{gtj} a fração mássica de ácido trocado no solvente j (g ácido/g solvente), W_{gji} a fração mássica de ácido inicial no solvente j (g ácido/g solvente), W_{gjf} a fração mássica de ácido final no solvente j (g ácido/g solvente), W_{alt} a fração mássica de água gerada na troca iônica na solução (g água/g solução), W_{glf} a fração mássica de ácido na solução final (g ácido/g solução), W_{alf} a fração mássica de água na solução final (g água/ g solução), Mm_{ag} a massa molar da água (18 g água/gmol) e Mm_{ac} a massa molar do ácido oléico comercial (278,32 g ácido/g mol).

Desta forma, para cada uma das 6 isotermas obtidas, pode-se obter um gráfico que ilustra a fração mássica de água formada e total no sistema (W_{alf}) com relação a fração mássica de ácido inicial da solução (W_{gli}). As Figuras 5.3.2.3.1 a 5.3.2.3.6 apresentam os resultados obtidos.

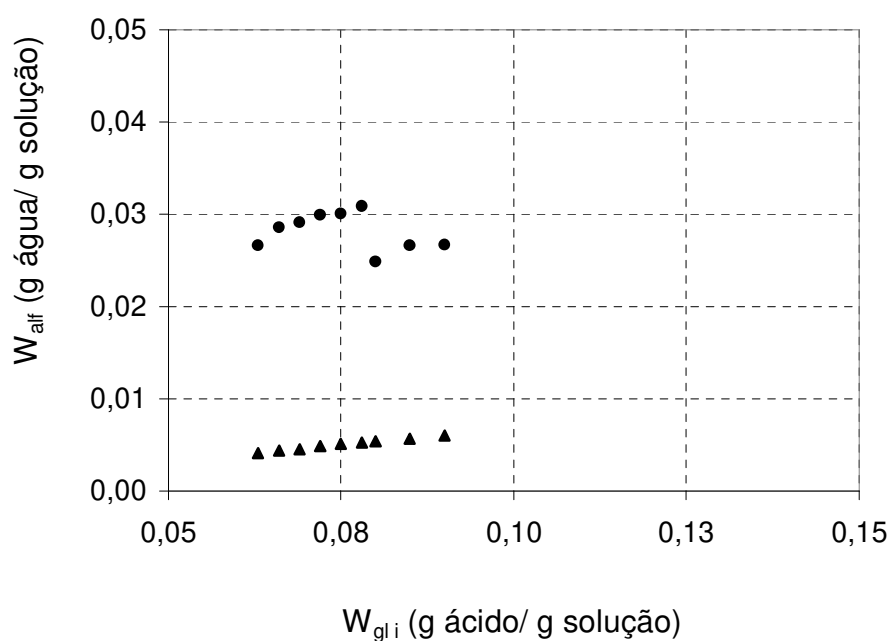


Figura 5.3.2.3.1 – Comportamento da água em solução no equilíbrio com relação à concentração de ácido (butanol + ácido a 25° C). (▲) Água formada na troca iônica e (●) água total na solução.

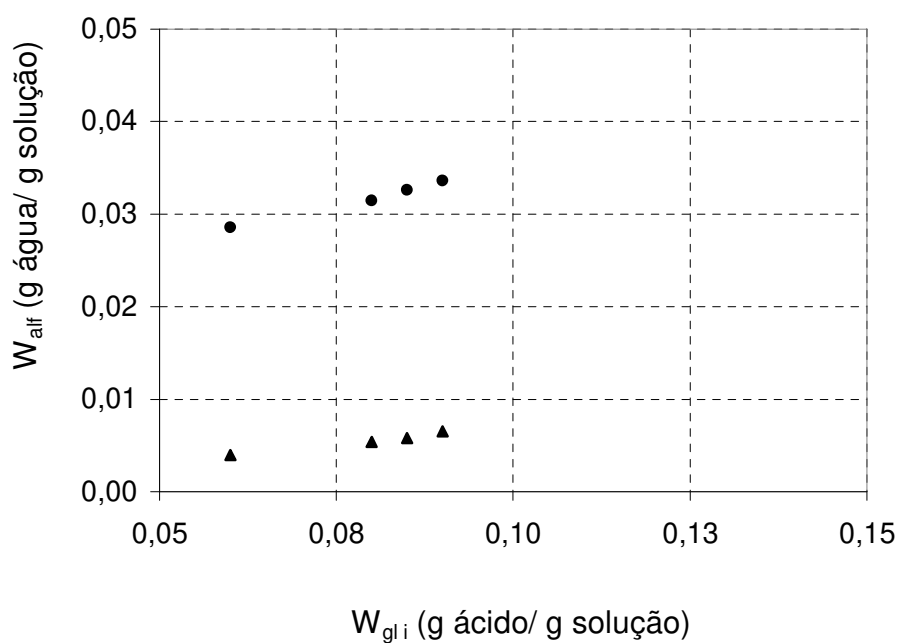


Figura 5.3.2.3.2 - Comportamento da água em solução no equilíbrio com relação à concentração de ácido (butanol + ácido a 50° C). (▲) Água formada na troca iônica e (●) água total na solução.

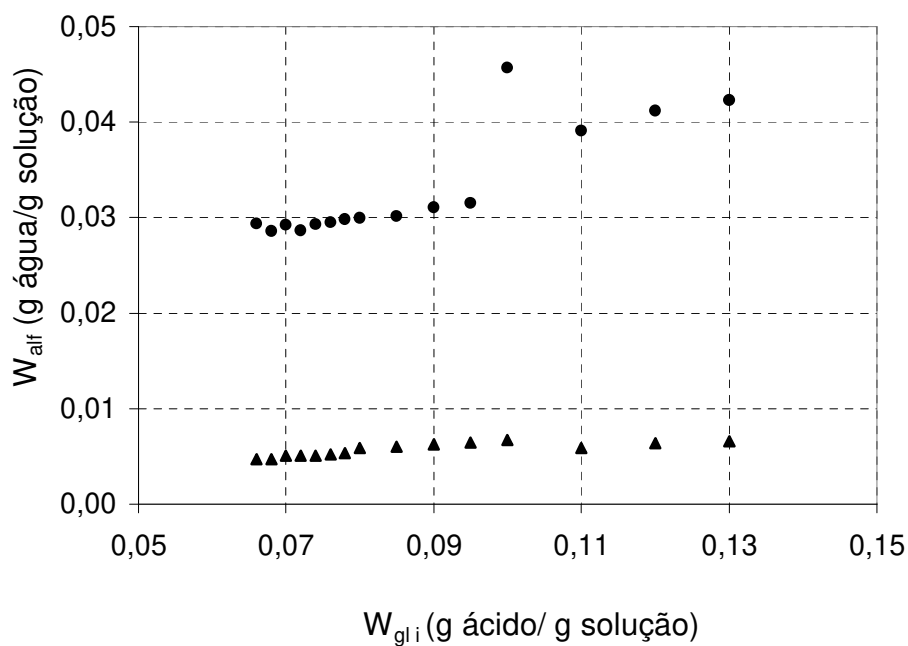


Figura 5.3.2.3.3 - Comportamento da água em solução no equilíbrio com relação à concentração de ácido (butanol + ácido + óleo a 25° C). (▲) Água formada na troca iônica e (●) água total na solução.

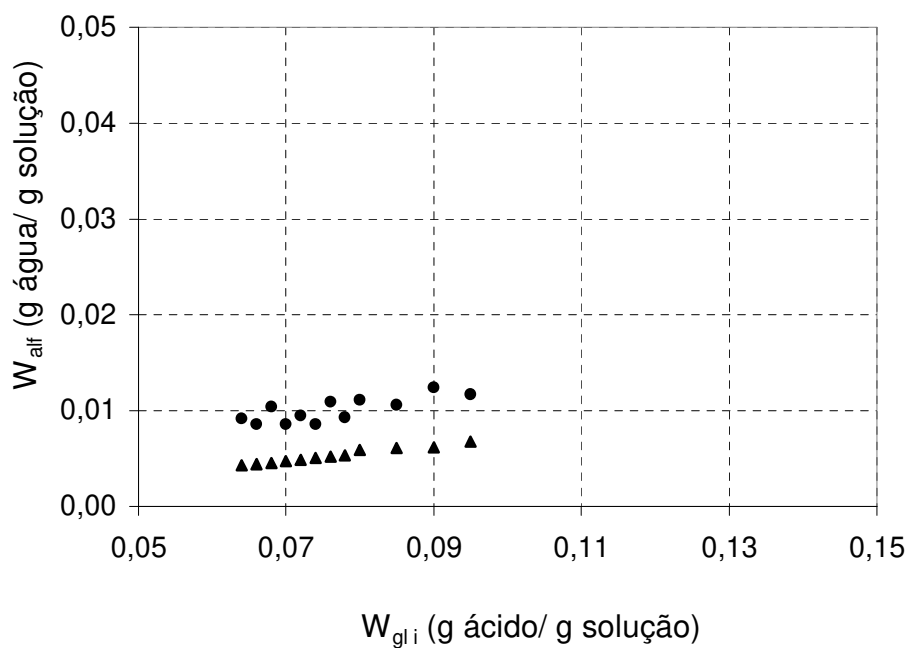


Figura 5.3.2.3.4 - Comportamento da água em solução no equilíbrio com relação à concentração de ácido (80 % butanol + 20 % hexano + ácido a 25° C). (▲) Água formada na troca iônica e (●) água total na solução.

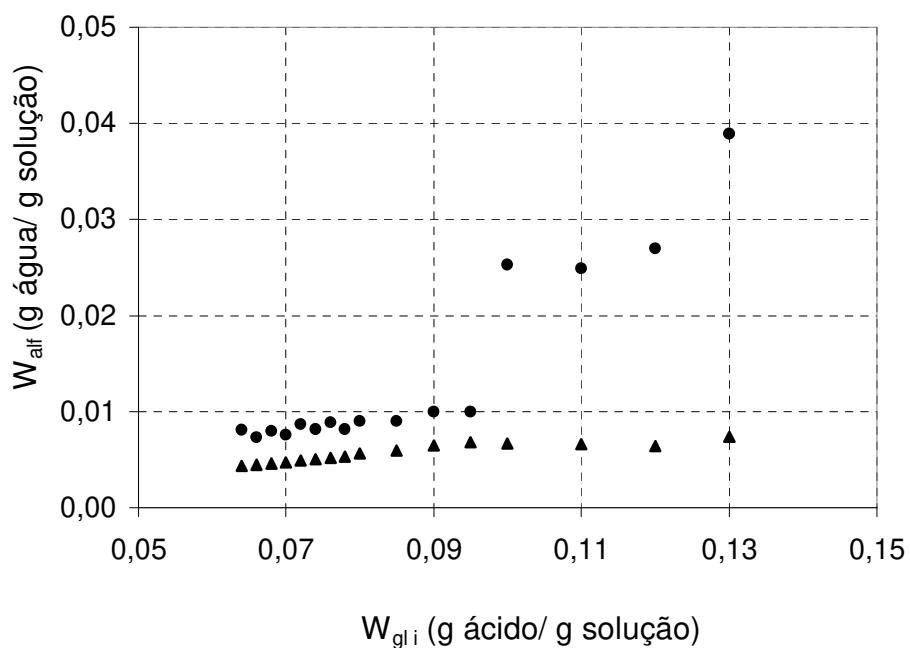


Figura 5.3.2.3.5 - Comportamento da água em solução no equilíbrio com relação à concentração de ácido (80 % butanol + 20 % hexano + ácido + óleo a 25° C). (▲) Água formada na troca iônica e (●) água total na solução.

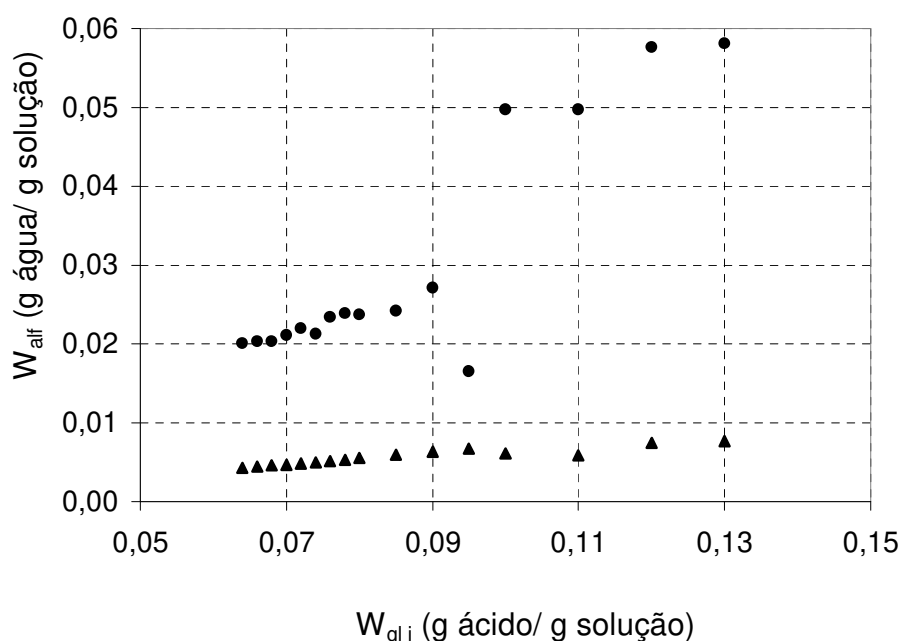


Figura 5.3.2.3.6 - Comportamento da água em solução no equilíbrio com relação à concentração de ácido (60 % butanol + 40 % hexano + ácido a 25 °C). (▲) Água formada na troca iônica e (●) água total na solução.

Observando os gráficos acima, nota-se que sempre a quantidade de água gerada pela troca iônica é consideravelmente menor que a água total no sistema, sendo a água total do sistema composta pela água que, juntamente com o solvente orgânico, esta inicialmente aderida à resina, a água da solução inicial e a água gerada. Logo se observa que a água incorporada ao sistema inicialmente, principalmente aquela aderida à resina, tem uma contribuição significativa para a quantidade de água total no equilíbrio presente no sistema, sendo então de extrema importância o controle desta fonte de água no sistema para garantir a não separação de fases.

Vale mencionar que o máximo teor de água no sistema foi 5,9 %, o que permite uma solubilização de 34 % de óleo sem separação de fases.

Nota-se ainda que em concentrações de ácido altas (a partir de 8 %), nas quais a resina chega à saturação, tendo a quantidade limite de remoção de acidez

(q_m) e com isso de geração de água, a quantidade de água formada atinge um valor constante e máximo.

Pode-se ainda ver nas Figuras 5.3.2.3.1 a 5.3.2.3.6 apresentadas, que o teor de água na solução aumenta com o aumento da acidez, principalmente em acidez alta na qual ocorre a saturação da resina. Isso ocorre pois conforme se aumenta a acidez maior troca iônica ocorre e com isso maior formação de água, mas também ocorre uma maior expulsão da água do interior da resina, pois um ambiente hidrofóbico começa a se formar devido à adsorção do ácido que possui grande cadeia apolar. Além disso, segundo HELFERICH (1962), quanto maior a acidez da solução, menor é a quantidade de água livre dentro da resina, devido à diferença de pressão osmótica entre o interior da resina e a solução. Logo a água é expulsa da resina.

Outra análise que pode ser feita a partir dos dados medidos, é a distribuição da água no sistema após o equilíbrio, ou seja, pode-se obter a fração mássica de água adsorvida na resina com relação à solução total aderida a resina no equilíbrio (W_{as}^*) versus a fração mássica de água na solução no equilíbrio (W_{alf}). Assim pode-se verificar a afinidade da água, pela fase resina.

A quantidade de água na solução aderida pode ser obtida da seguinte forma:

$$W_{as}^* = W_{asf} \cdot \frac{1}{W_{lsf}} \quad (5.3.2.3.3)$$

Onde W_{as}^* é a fração mássica de água na resina por solução aderida (g água/ g solução aderida), W_{asf} é a fração mássica de água na resina final (g água/ g resina úmida), obtido por metodologia descrita em 4.2.6.2, e W_{lsf} é a fração mássica de solução na fase sólida no final (g solução aderida/ g resina).

As Figuras de 5.3.2.3.7 a 5.3.2.3.12 ilustram o comportamento observado para as 6 isotermas de equilíbrio.

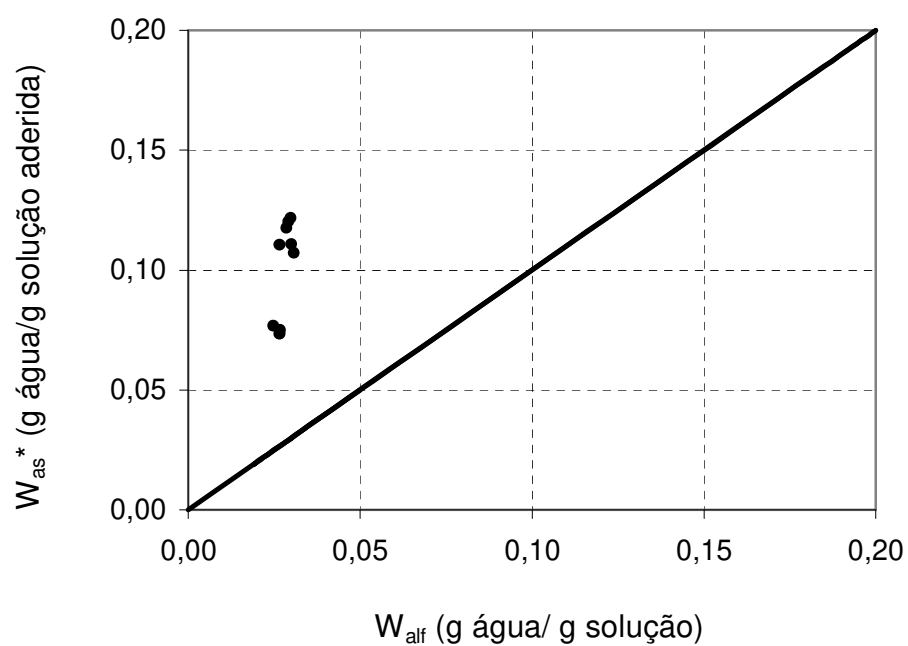


Figura 5.3.2.3.7 – Distribuição da água entre a fase resina e fase solução (butanol + ácido, a 25° C).

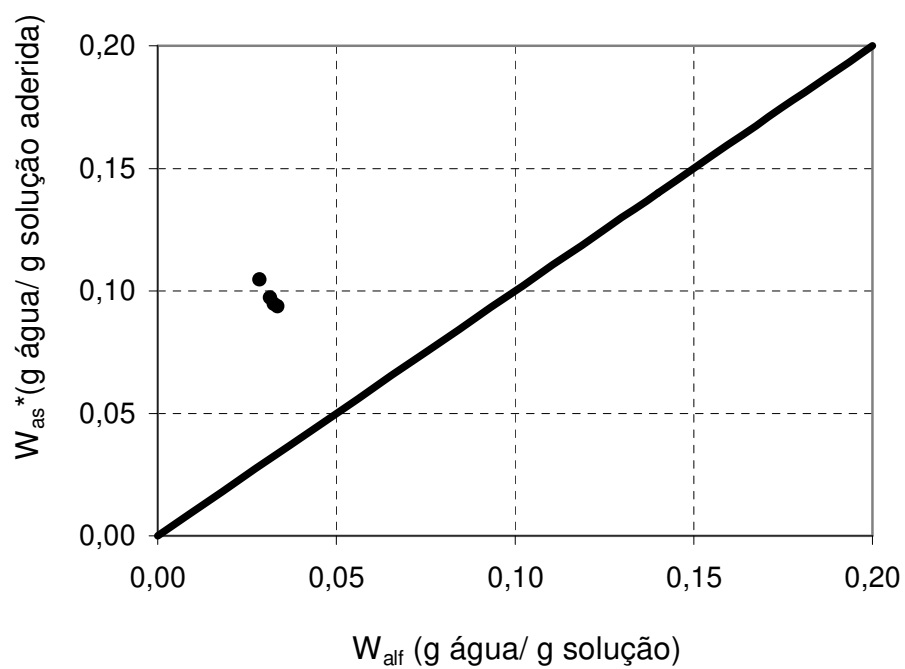


Figura 5.3.2.3.8 – Distribuição da água entre a fase resina e fase solução (butanol + ácido, a 50° C).

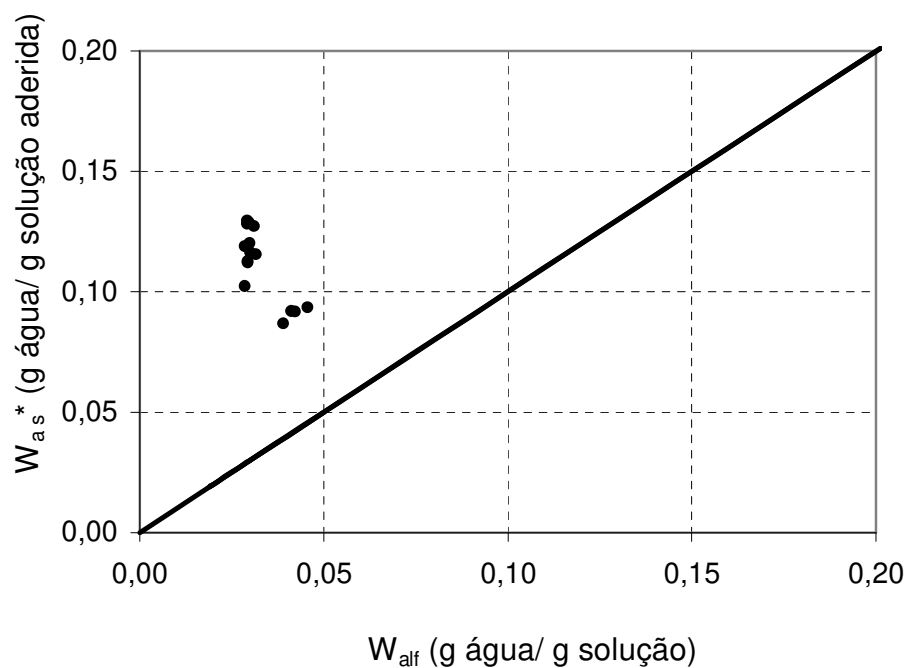


Figura 5.3.2.3.9 – Distribuição da água entre a fase resina e fase solução (butanol + ácido + óleo, a 25° C).

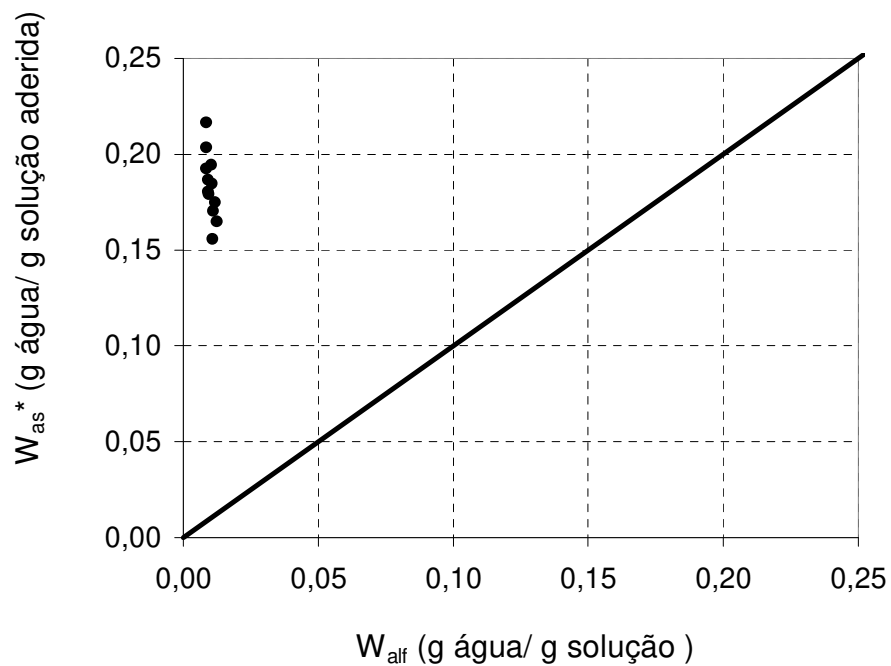


Figura 5.3.2.3.10 – Distribuição da água entre a fase resina e fase solução (80 % butanol + 20 % hexano + ácido, a 25° C).

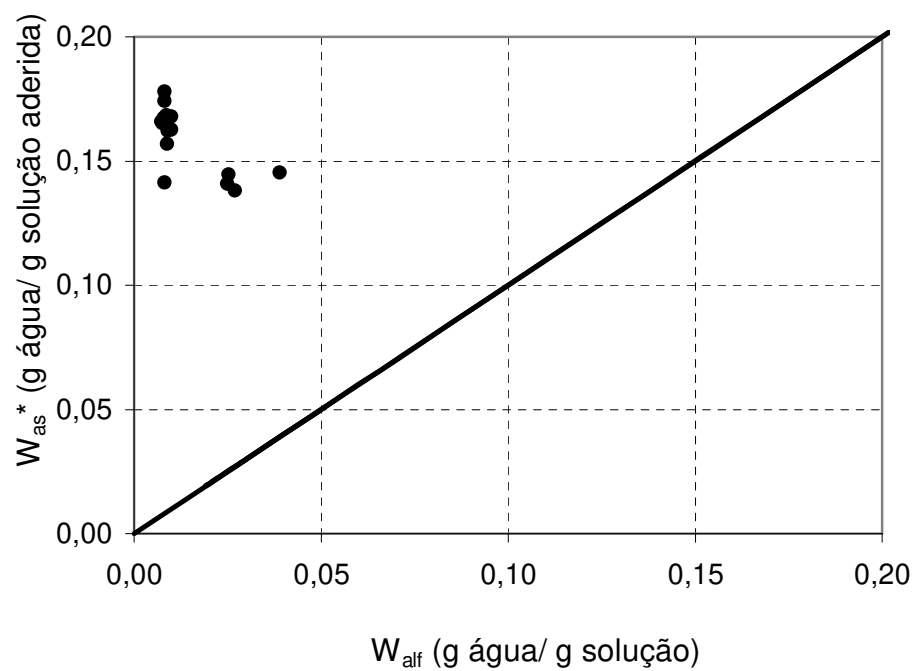


Figura 5.3.2.3.11 – Distribuição da água entre a fase resina e fase solução (80 % butanol + 20 % hexano + ácido + óleo, a 25° C).

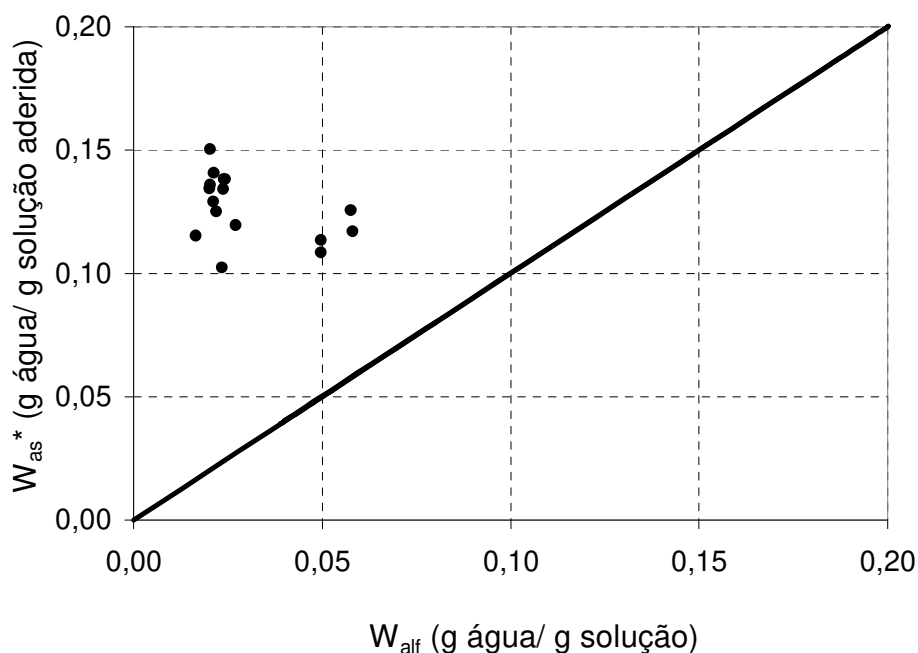


Figura 5.3.2.3.12 – Distribuição da água entre a fase resina e fase solução (60 % butanol + 40 % hexano + ácido, a 25° C).

Nas Figuras 5.3.2.3.7 a 5.3.2.3.12, pode-se notar que em todos os casos, a água do sistema tem maior preferência pela fase resina do que pela solução em equilíbrio. E, no caso de um solvente mais apolar, água se concentra ainda mais na fase resina, o que é provocado tanto pela presença de hexano como de óleo. A água prefere a fase resina uma vez que os solventes e os meios utilizados são muito apolares, enquanto o óleo permanece na fase solução. Segundo HELFERICH (1962), a resina prefere adsorver a água, pois possui alta afinidade por esta devido à necessidade de hidratação dos sítios.

Como conclusões desta parte do trabalho, pode-se afirmar que as isotermas obtidas puderam ser adequadamente correlacionadas com o modelo de Langmuir, que os valores obtidos para os parâmetros q_m e K_d , assim como os próprios dados experimentais diretamente, indicam uma boa eficiência da resina na captura de ácido graxo e uma elevada afinidade deste ácido com os sítios ativos da mesma. Os dados de concentração de água e de óleo no sistema

indicaram uma segregação significativa destes compostos, com a água tendo maior concentração na fase sólida (na solução aderida à estrutura da resina) e com o óleo concentrando-se na fase líquida. Estas últimas informações são importantes na seleção de solventes que impeçam a separação de fases durante o processo de troca iônica.

5.4 – ESTUDO DE CINÉTICA E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

Neste item, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o estudo de cinética. Para este estudo, concentrou-se a atenção na obtenção de dados cinéticos, em sistemas binários contendo solvente orgânico + ácido oléico e sistemas ternários com solvente orgânico + ácido oléico + óleo de farelo de arroz.

Vale mencionar que dados cinéticos para o sistema etanol + ácido oléico já foram obtidos em trabalho prévio (CREN, 2005), no entanto, a complementação destes dados foi feita no presente trabalho e serão apresentados e discutidos ainda neste item.

Tais dados experimentais foram modelados considerando-se que a resistência à transferência de massa é controlada pela difusão nos poros do adsorvente (KARGER e RUTHVEN, 1992). Desta forma, a difusão do ácido pela resina pode ser obtida por modelagem dos dados experimentais, sendo determinados valores para o coeficiente de difusão efetivo do ácido pelos poros da resina, D_{ef} (m^2/s).

Uma exigência experimental para que o modelo proposto em 3.6.2 seja válido é a da constância de $q_{(Rc,t)} \cong q_m$, para qualquer concentração na superfície da resina e em qualquer tempo. Ou seja, para que o modelo seja válido é necessário que os ensaios sejam organizados de forma que qualquer concentração na solução, inclusive a menor (C_∞), esteja em uma faixa que nas curvas de equilíbrio corresponda à região onde $q_{(Rc,t)} \cong q_m$, para qualquer concentração da solução, ou seja, corresponde à região quase horizontal da curva de equilíbrio. A faixa de concentrações iniciais e posteriores de soluto, sugerida para os ensaios, deve atender a esta exigência do modelo, conforme foi verificado

em ensaios preliminares realizados (CREN, 2005). A Figura 5.4.1 ilustra a condição exigida pelo modelo.

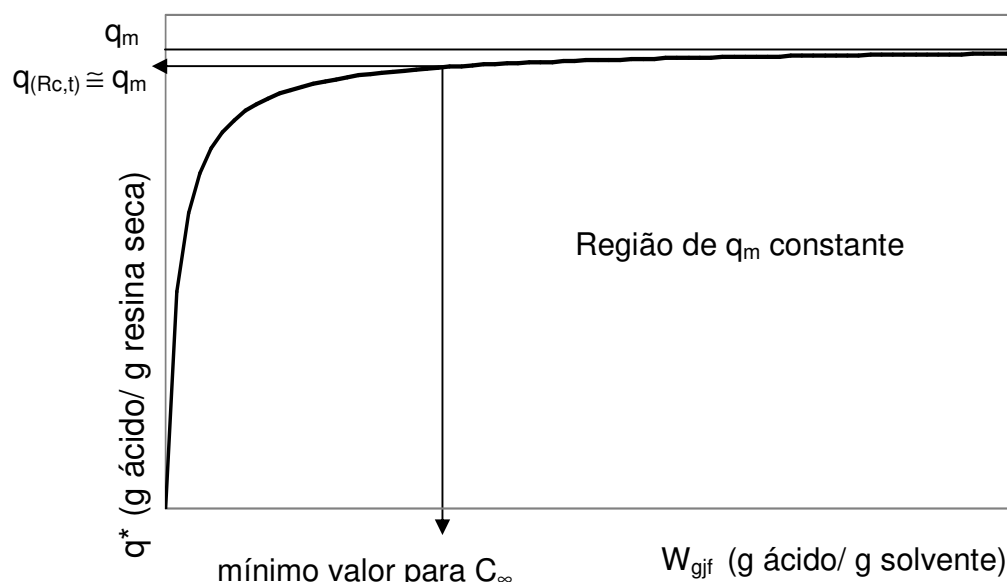


Figura 5.4.1 – Curva de equilíbrio típica.

Desta forma, a fim de estudar a transferência do ácido para resina, foram realizados ensaios em sistemas binários butanol + ácido oléico e mistura (80 % butanol + 20 % hexano) + ácido oléico em concentrações de 9, 12 e 15 % de acidez, e ensaios em sistemas ternários, com as mesmas composições anteriormente citadas mas com a presença de óleo de arroz num teor de 34 %. A agitação utilizada foi de 922 rpm, e a temperatura foi de 25° C. Nestes ensaios, foi objetivo avaliar, se a concentração inicial de ácido, a presença de óleo e o tipo de solvente exerceriam alguma influência na transferência de massa pela resina.

Vale lembrar, que ensaios cinéticos complementares ao trabalho anteriormente desenvolvido no mestrado, também foram realizados, neste caso em meio etanólico, a 25° C e sob diferentes teores de acidez inicial (8 % a 16 %), e agitação (760 e/ou 922 rpm).

Com todos estes dados foram ajustados parâmetros de difusividade efetiva D_{ef} , a partir do modelo descrito em 3.6.2. Estes resultados também puderam ser

comparados, de forma a se verificar se a polaridade do meio exerce alguma influência na transferência de massa.

Nos estudos de cinética, curvas de cinética foram construídas a partir de um adimensional de concentração ($C_{adm}(t)$) versus tempo, para cada variação do sistema, sendo $C_{adm}(t)$ a concentração adimensional do soluto na solução em cada tempo t , no qual foi recolhida amostra. No tempo zero é considerada a concentração do soluto na solução inicial. Da mesma forma como considerado para os ensaios de equilíbrio, as concentrações foram expressas em base livre de soluto e o teor de álcool aderido à resina determinado pelo método descrito em 4.2.2.4.

O ajuste das curvas cinéticas pôde ser feito utilizando-se o modelo baseado na resistência à transferência de massa por difusão nos poros do adsorvente, conforme equação 3.6.2.6, na qual o parâmetro de ajuste é D_{ef} , a difusividade efetiva. O procedimento NLIN do SAS[®] foi utilizado para o ajuste. Foram considerados para cada ajuste no mínimo 11 pontos experimentais, a fim de se determinar o parâmetro do modelo (D_{ef}) difusividade efetiva, o qual caracteriza o sistema em termos da facilidade de transferência de massa do soluto pelos poros da resina.

As Figuras 5.4.2 a 5.4.4 a seguir mostram algumas curvas de cinética ajustadas obtidas para os ensaios em meio etanólico.

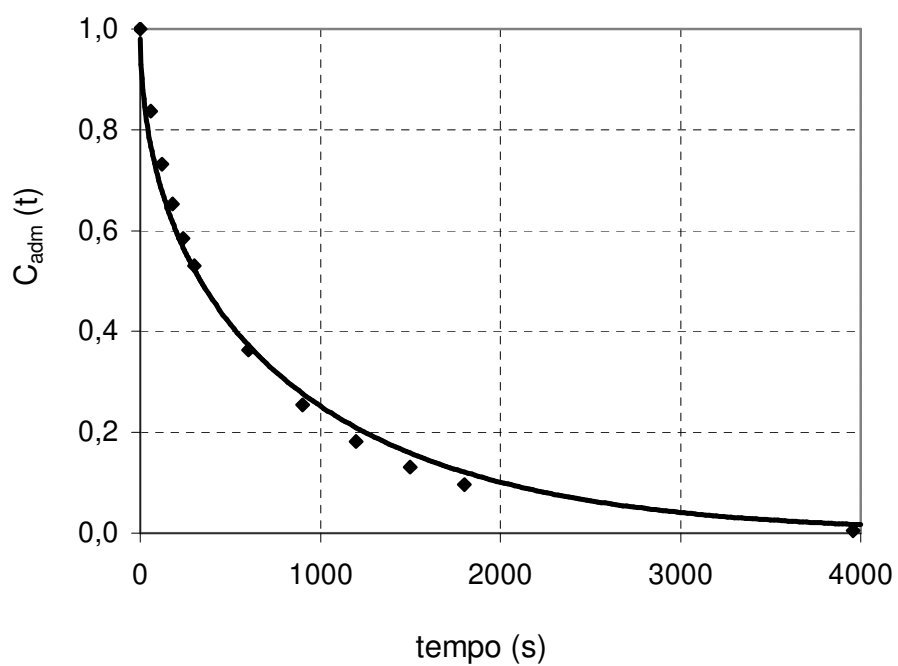


Figura 5.4.2 – Curva de cinética e modelagem (etanol + 8 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

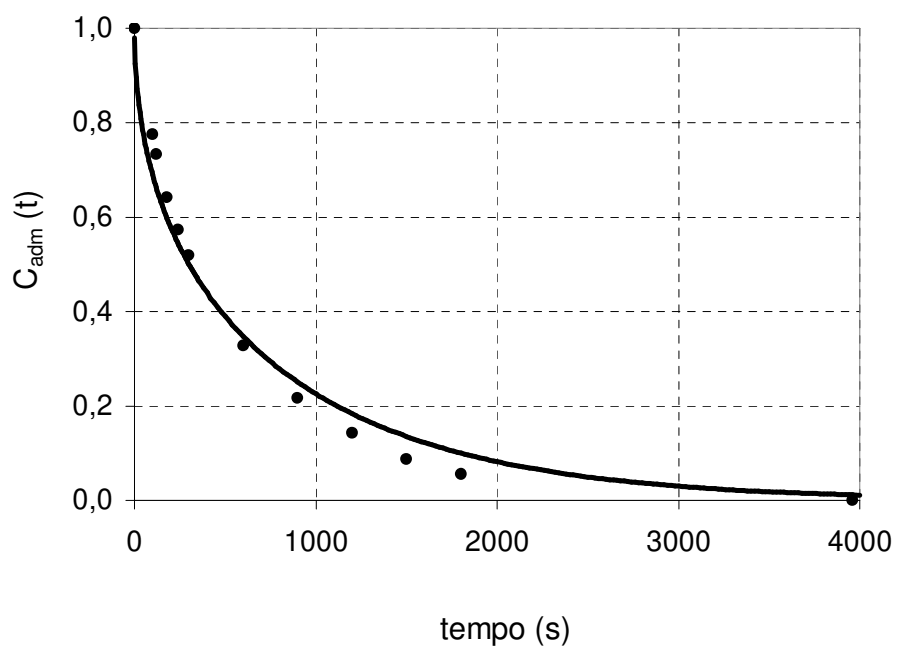


Figura 5.4.3 – Curva de cinética e modelagem (etanol + 9 % ácido, a 25° C e 760 rpm).

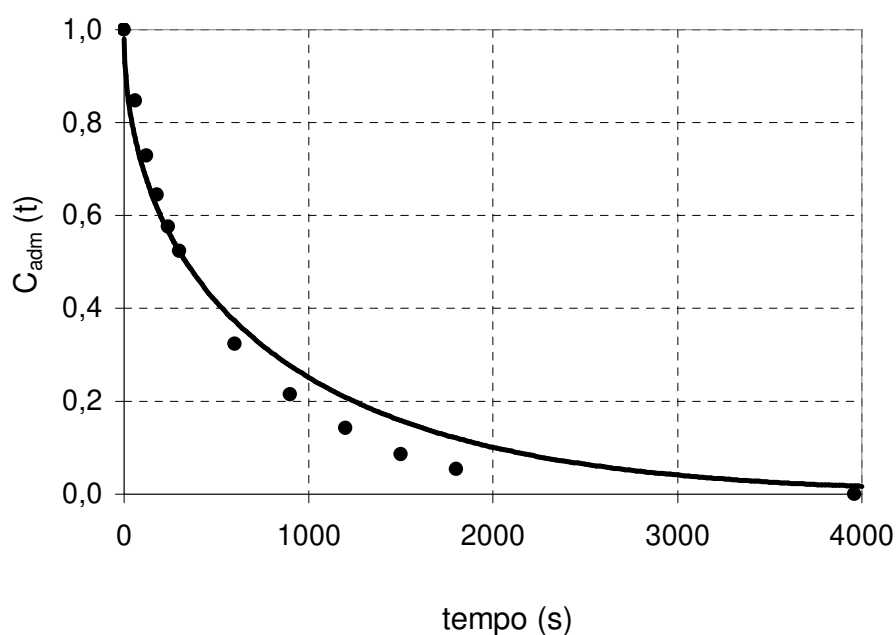


Figura 5.4.4 – Curva de cinética e modelagem (etanol + 9 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

Pode-se notar nas Figuras 5.4.2 a 5.4.4 apresentadas que o modelo proposto se ajustou bem aos dados experimentais, mesmo na menor concentração estudada e em graus de agitação diferentes para uma mesma concentração inicial. As demais curvas para as outras condições de ensaio tiveram comportamento bem semelhante. Pode-se ainda concluir, a partir da observação das curvas, que em todos os casos o processo de transferência de massa é relativamente rápido, sendo que em tempo menor que 2000 s (cerca de 30 minutos), a concentração na solução era praticamente nula. IBANEZ-GONZALEZ *et al.* (2001), obteve tempos de transferência de até 20 minutos para ácidos graxos em meio metanol + água e em resinas de cromatografia. ANTONIO LUCAS *et al.* (1997), SANTACESARIA *et al.* (1982) e ANASTHAS *et al.* (1999) obtiveram tempos de cerca de 40 minutos de transporte para compostos orgânicos e inorgânicos em meios orgânicos em resinas semelhantes à utilizada. Estes resultados são similares aos obtidos no presente trabalho.

Na Tabela 5.4.1 a seguir, mostram-se todos os ensaios, com os respectivos valores de difusividade efetiva obtido do ajuste do modelo aos dados experimentais, assim como o erro de ajuste.

Tabela 5.4.1 – Valores de difusividade efetiva (D_{ef}) ácido oléico em meio etanólico e desvio de ajuste.

Ensaio	$D_{ef} \times 10^{12} (m^2/s)$	*Erro ajuste (%)
8 % e 922 rpm	$9,0 \pm 0,6$	7,0
9 % e 760 rpm	$10,1 \pm 1,1$	7,0
9 % e 922 rpm	$9,1 \pm 1,1$	10,0
10 % e 922 rpm	$9,4 \pm 1,1$	7,0
12 % e 922 rpm	$10,2 \pm 1,0$	5,0
14 % e 760 rpm	$10,2 \pm 1,5$	5,0
14 % e 922 rpm	$10,0 \pm 1,5$	5,5
16 % e 922 rpm	$9,1 \pm 1,3$	5,0

$$* \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{(C_{adm}(t))_{exp} - (C_{adm}(t))_{ajuste}}{(C_{adm}(t))_{exp}} \right| \times 100$$

Uma observação que deve ser feita é que os valores de difusividade efetiva, apresentados na Tabela 5.4.1 se diferenciam dos apresentados em trabalho anterior (CREN, 2005), porque um número mais extenso de experimentos foi realizado no presente trabalho e também porque os dados anteriores apresentaram erro de cálculo. Desta forma, os valores apresentados na Tabela 5.4.1 devem ser vistos como uma errata dos valores reportados em CREN (2005).

Nota-se que em todos os casos o erro no ajuste foi de no máximo 10 %. Isso indica que o modelo considerado descreveu bem os dados experimentais. Na literatura desvios de ajuste na ordem de 10 % foram encontrados (ANTONIO LUCAS *et al*, 1997a). Além disso, a Tabela 5.4.1 mostra que os valores de difusividade ficaram em torno de uma média de $9,5 \times 10^{-12} (m^2/s)$, com a concentração inicial de ácido na solução não influenciando estes valores. A Figura

5.4.5 indica que, dentro da margem de erro, em todos os ensaios a difusividade pode ser considerada constante e independente da concentração inicial de ácido.

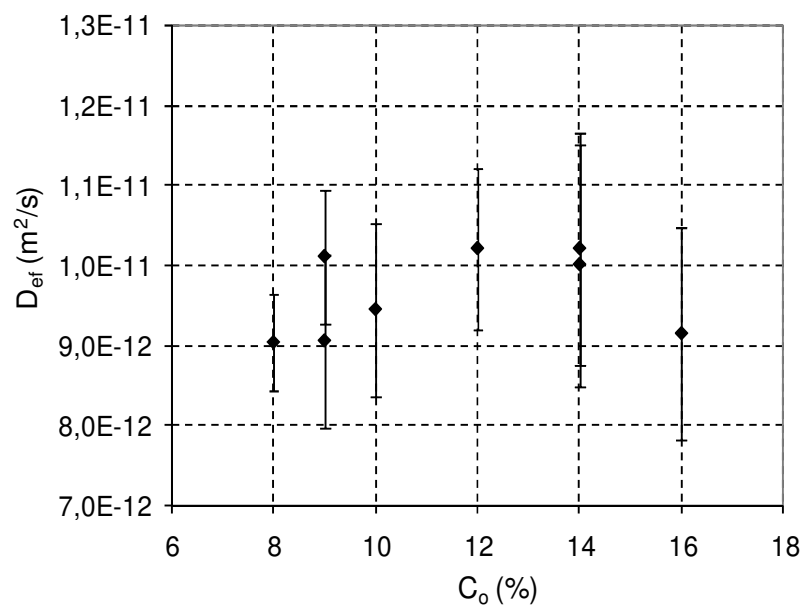


Figura.5.4.5 – Variação no valor de D_{ef} com relação à concentração de ácido inicial na solução.

As Figuras 5.4.6 a 5.4.9 ilustram alguns dos experimentos realizados com butanol e/ou hexano e também, em alguns casos com óleo vegetal.

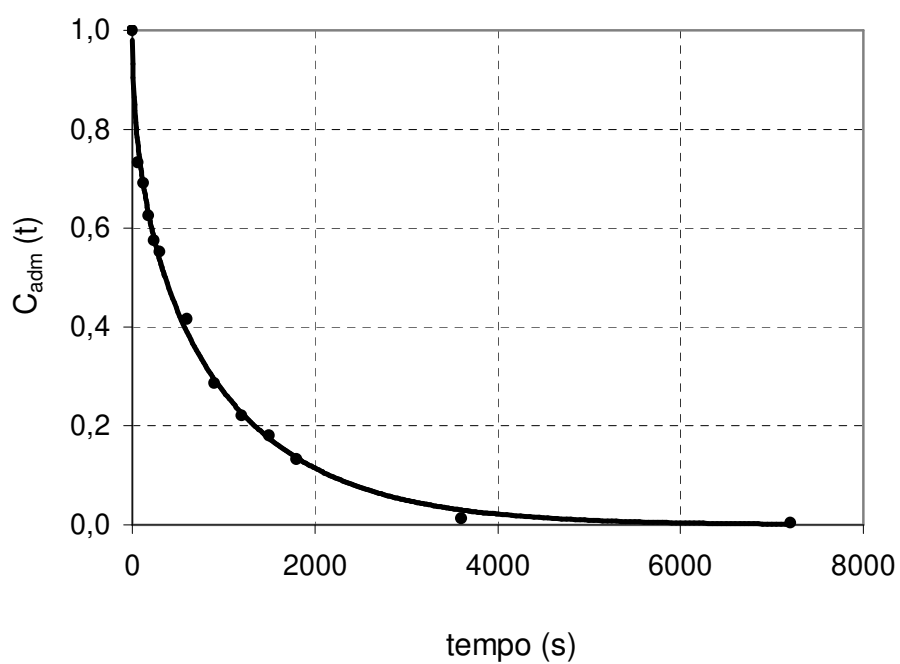


Figura 5.4.6 – Curva de cinética e modelagem (butanol + 15 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

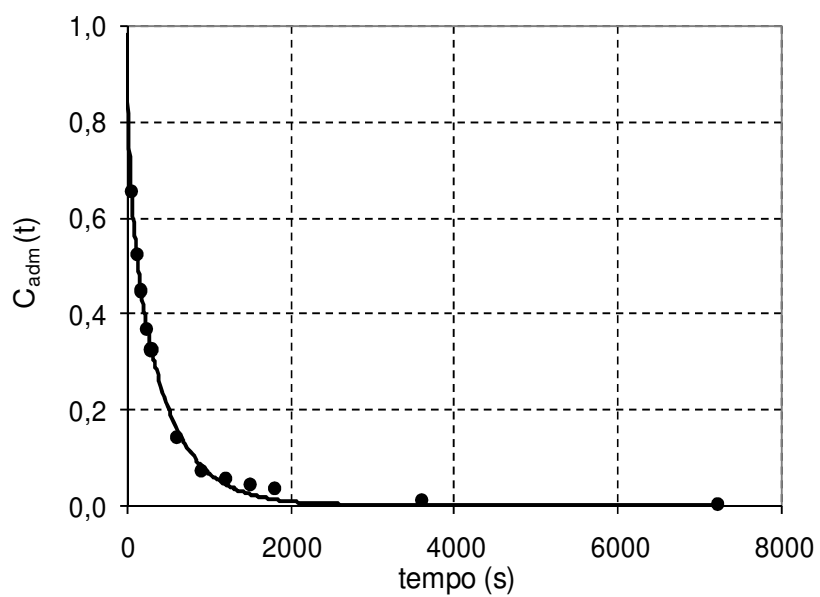


Figura 5.4.7 – Curva de cinética e modelagem (80 % butanol + 20 % hexano + 15 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

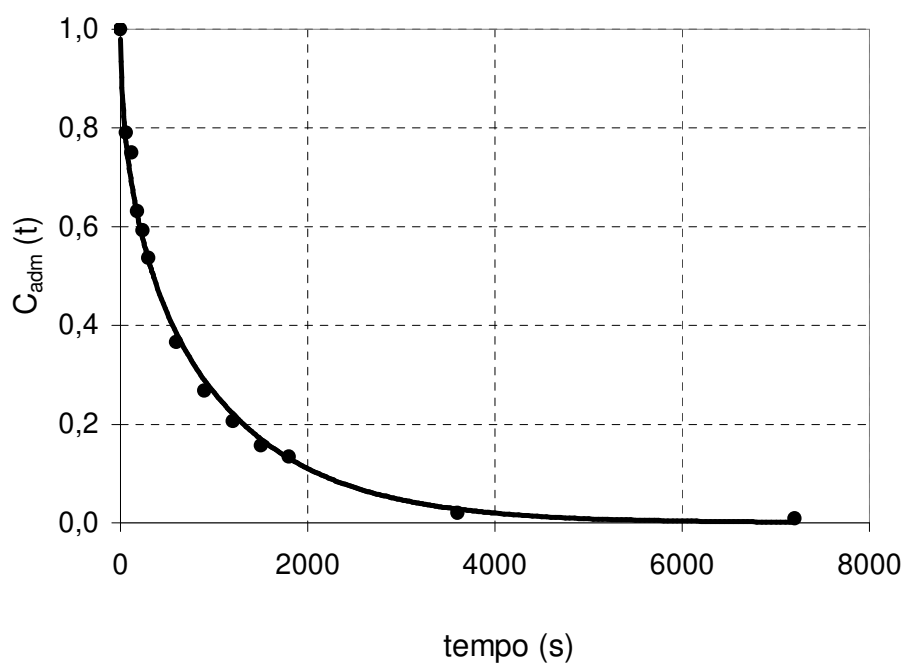


Figura 5.4.8 – Curva de cinética e modelagem (butanol + óleo + 15 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

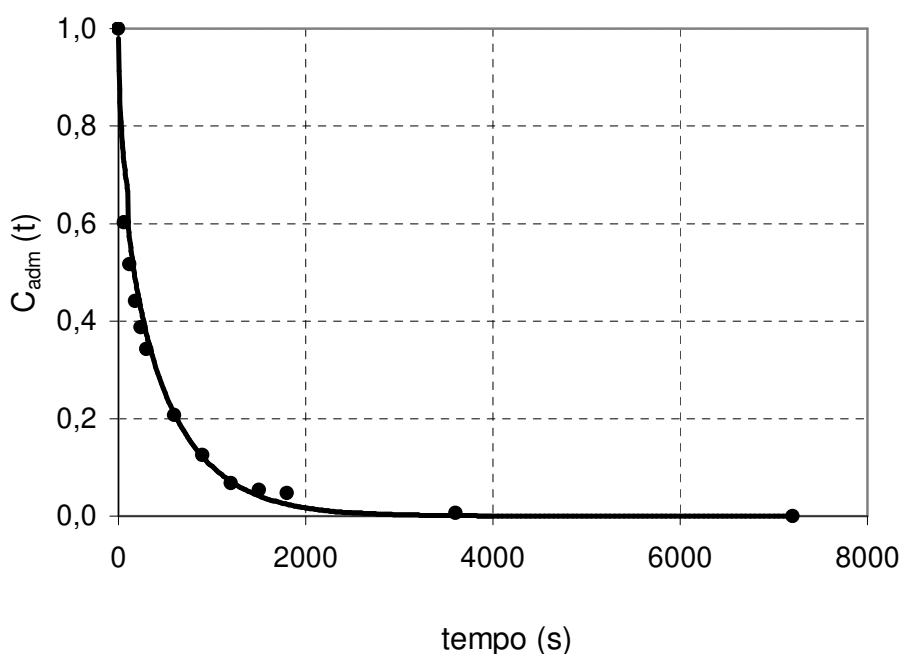


Figura 5.4.9 – Curva de cinética e modelagem (80 % butanol + 20 % hexano + óleo + 15 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

A fim de viabilizar uma discussão comparativa, os ensaios realizados com concentração inicial de ácido igual a 15 % nos diferentes solventes foram apresentados nas Figuras 5.4.6 a 5.4.9, sendo que os demais ensaios apresentaram a mesma tendência (Vide Apêndice V). Pode-se dizer que o modelo descreveu bem os dados experimentais.

Como pode ser visto nas curvas acima, de uma forma geral tanto na mistura de solventes (20 % hexano + 80 % butanol) como no solvente puro butanol, as curvas na presença e ausência de óleo foram bem semelhantes, porém, de uma forma sutil o processo parece mais rápido na ausência de óleo. O óleo que fica adsorvido na resina inicialmente, pode gerar alguma resistência ao transporte do ácido até os poros, devido ao tamanho da molécula de óleo, mas acredita-se que o aumento da viscosidade do meio, seja o maior responsável pela pequena queda na velocidade de remoção, quando o óleo se faz presente. ALTHER (1996) menciona o possível impedimento que o óleo pode causar devido

a sua grande cadeia dificultando o acesso aos poros de resina de troca iônica, conforme Figura 5.4.10 abaixo.

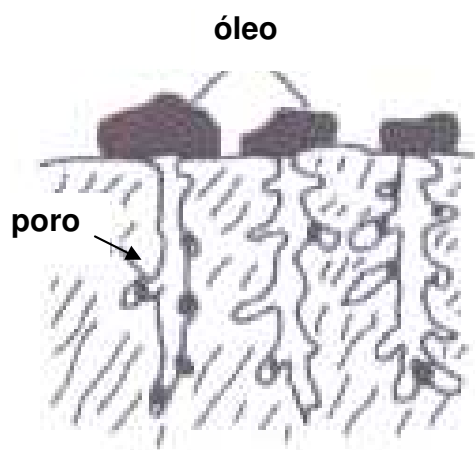


Figura 5.4.10 – Representação do possível impedimento causado pelo óleo nos poros da matriz da resina de troca iônica (ALTHER, 1996).

No entanto, pelos dados observados, pode-se dizer que o óleo não exerce grande influência na velocidade de transporte e adsorção de ácido pelos poros da resina. CARDENAS *et al.* (1994) mencionam a retenção de ácidos graxos e a não retenção de triacilgliceróis em resina de troca iônica cromatográfica em meio metanol + hexano.

As Figuras 5.4.11 e 5.4.12 mostram o comportamento do óleo nos dois tipos de solvente, para os casos discutidos acima.

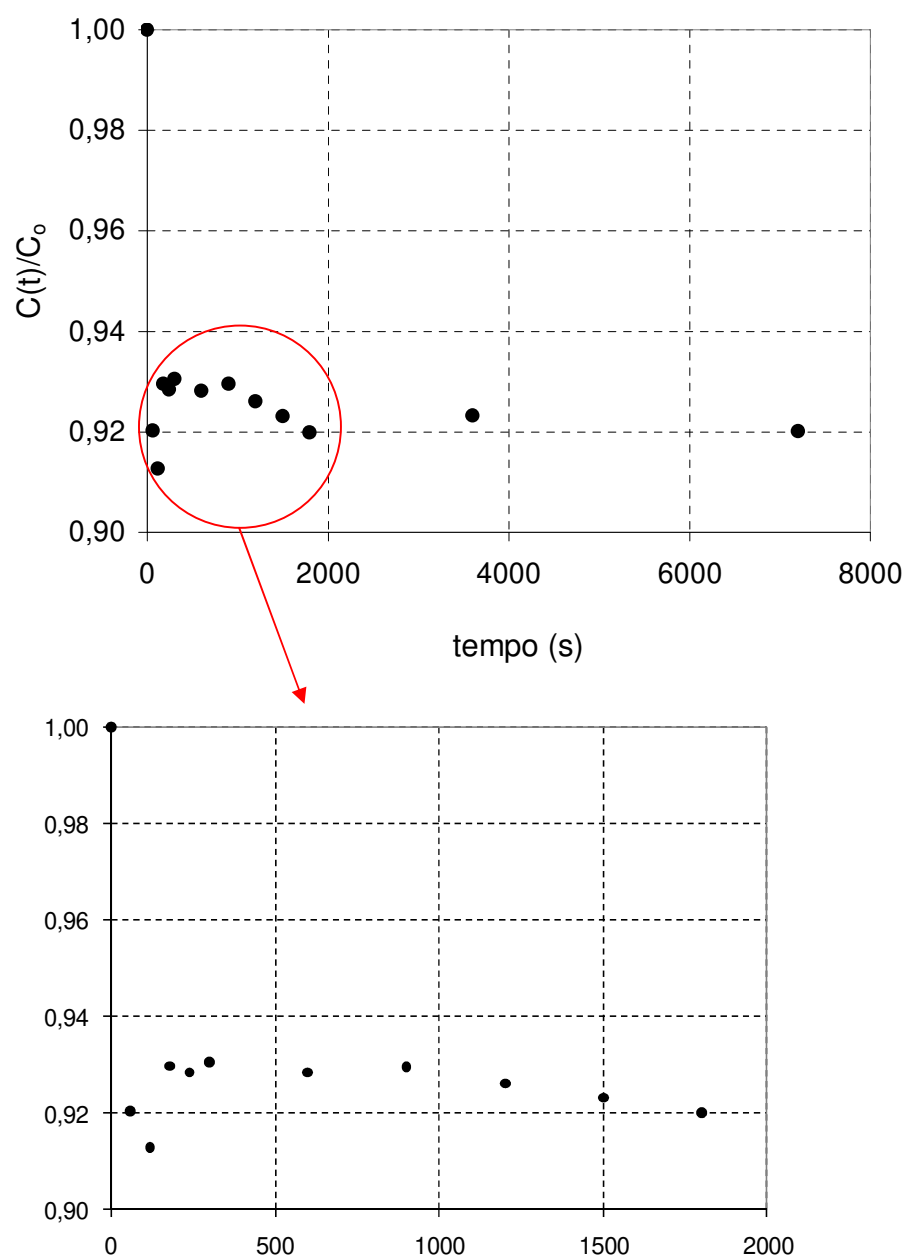


Figura 5.4.11 – Comportamento do óleo no ensaio cinético (butanol + óleo + 15 % ácido, a 25° C e 922 rpm).

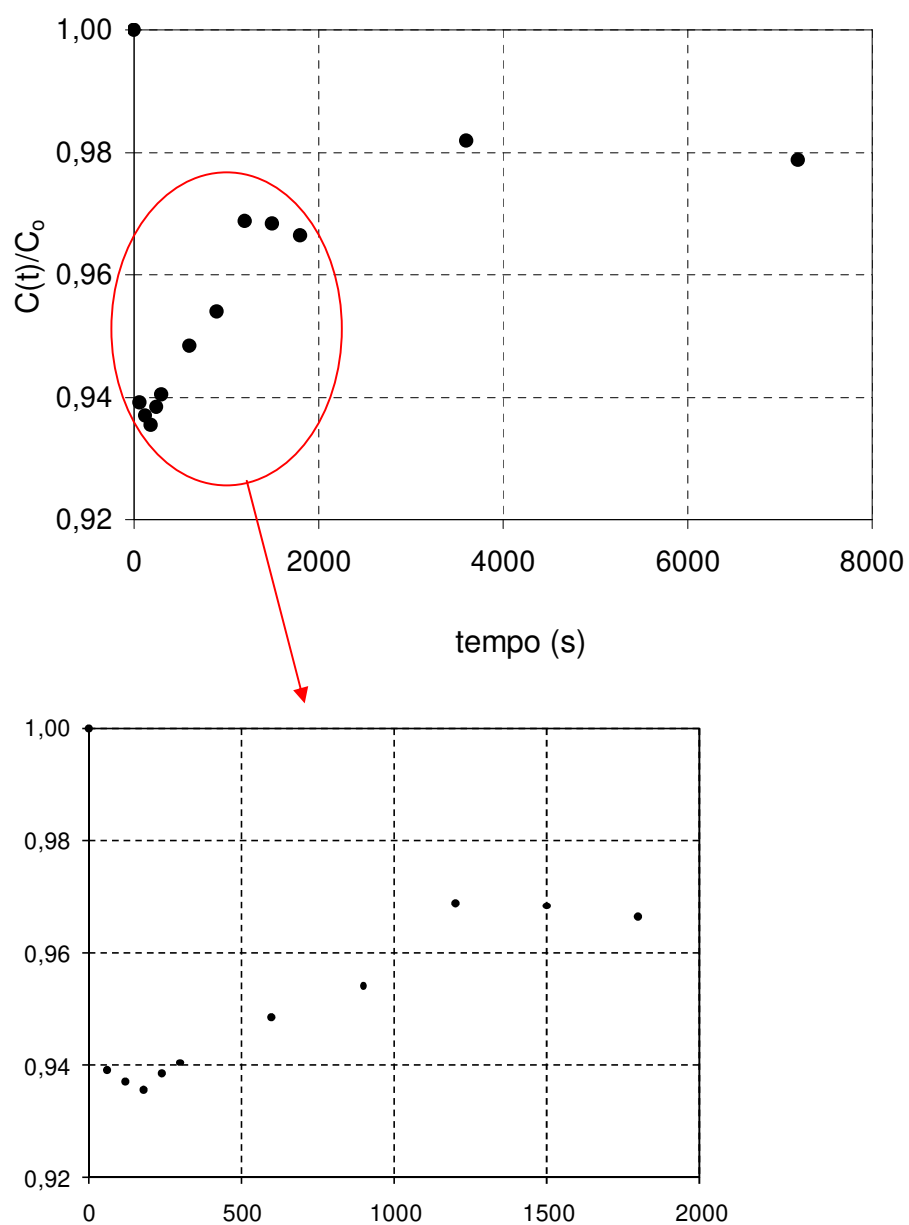


Figura 5.4.12 – Comportamento do óleo no ensaio cinético (80 % butanol + 20 % hexano + óleo + 15 % ácido, a 25° C e 922rpm).

Como pode ser visto nas Figuras 5.4.11 e 5.4.12, o teor de óleo na solução permanece em valores altos ao longo de todo o processo de transferência de

massa, acima de 90 % nos dois casos. Isso reforça que o óleo não compete pela resina com o ácido graxo, como já visto no item 5.3.2.2. Porém, em ambos os casos, logo no início do ensaio há uma queda no teor de óleo da solução, mas este valor é quase que imediatamente elevado, conforme o ácido sofre a troca iônica. Isso sugere que o óleo é inicialmente adsorvido na resina (por isso a queda na sua concentração inicial), assim que começa a troca iônica e formação de água, é expulso da resina, voltando à solução, e elevando novamente sua concentração no meio, principalmente no início do processo, primeiros 30 a 60 minutos, durante os quais, a troca iônica é mais eficiente e mais rápida.

Este comportamento mencionado foi ainda mais pronunciado no caso da mistura de solventes (20 % hexano + 80 % butanol), uma vez que esta mistura é mais apolar, tendo o óleo mais afinidade por ela, ainda mais considerando a geração de água no interior da resina. Apesar de ocorrer a adsorção física do óleo e esta possivelmente poder afetar o transporte do ácido pela resina, já que ocupa parte do volume e da seção de transporte, este, ao ser expulso, libera o caminho novamente para o transporte do ácido. A pequena diminuição no transporte, devido à presença de óleo, pode ocorrer devido ao aumento da viscosidade da solução, quando o óleo está presente, diminuindo assim a transferência de massa, fato este observado também por ANTONIO LUCAS *et al.* (1997a).

Apesar de a presença de óleo não influenciar a remoção de acidez pela resina, nota-se claramente nas Figuras de 5.4.6 a 5.4.9, a diferença de remoção de acidez pela resina no caso do sistema com butanol puro ou com mistura de solvente (20 % hexano + 80 % butanol), sendo que para este último sistema, a remoção de acidez ocorre mais rapidamente. De fato, no caso deste sistema, a remoção de ácido é praticamente completa quando se atinge um tempo em torno de 1500 s (25 minutos). Ao contrário, para o sistema com butanol, apenas após 3600 s (1 hora) a acidez é praticamente nula.

O fato pode estar associado ao processo de acúmulo de água na resina e ao efeito de *swelling*. Como ambos os solventes são muito apolares, provavelmente, conforme a água se concentra na fase resina, menos acesso a solução tem aos sítios, assim como o ácido. Tanto que nos dois casos o tempo de

transporte foi em geral igual ou maior do que o observado para o meio etanol. O fato de o butanol exibir tempos de transportes maiores que os obtidos em meio com hexano se deve principalmente, ao fato de a presença de hexano no sistema diminuir a viscosidade da solução, e com isso um transporte mais rápido ocorre principalmente no período em que o teor de água na resina não atinge um valor que iniba o acesso aos sítios, devido a presença de água, já que o hexano é altamente apolar. Conforme já mencionado anteriormente, a difusão é dependente da viscosidade (ANTONIO LUCAS *et al.*, 1997a). Além disso, já foi mencionado que em solventes altamente apolares a água que se concentra em maior quantidade na resina, até um certo ponto pode favorecer o *swelling* da mesma, melhorando a ionização das espécies e o transporte. Sabe-se que o *swelling* em meios orgânicos, pode ocorrer também, devido a interações entre solvente e matriz da resina, por semelhança e afinidade das moléculas orgânicas. Isso ocorre quanto mais apolar for o solvente, principalmente em resinas com matriz contendo grupos orgânicos (HELFERICH, 1962), o que pode melhorar o transporte de massa.

RODRIGUEZ *et al.* (2008) obtiveram comportamento semelhante, em meio metanol na remoção de acarbose em resina de troca iônica. Neste caso a remoção ocorreu em aproximadamente 100 minutos, enquanto que em meio aquoso ocorreu em 15 minutos. LEE *et al.* (2004) e SAUNDERS *et al.* (1989) obtiveram tempo de transporte acima de 1 hora em meio aquoso para compostos orgânicos. Claro que o tipo de resina influi devido ao tamanho de poro, matriz, etc, porém, nota-se que em meio aquoso o transporte é melhor.

Outro motivo para um transporte mais rápido no meio com hexano em relação ao meio com butanol, pode ser atribuído ao fato de o óleo ser mais repelido da resina nestes sistemas mais apolares, devido à grande concentração de água na fase sólida, causada pela grande apolaridade deste tipo de meio. Logo, menos óleo está adsorvido à resina, de forma que os sítios ativos da mesma estejam mais acessíveis, não sofrendo o ácido tanta resistência para ser transferido pelos poros do sólido.

Resumindo, como no meio de mistura de solventes este se torna mais apolar, a concentração de água nos poros é maior, ajudando assim no transporte pela resina, tanto devido a modificações do meio no interior dos poros (maior concentração de água, maior expulsão de óleo e maior dissociação de íons), quanto pela diminuição da viscosidade da solução. Comportamento semelhante foi notado por ANTONIO LUCAS *et al.* (1997a), ao empregar resina pré-hidratada quando utilizada em presença de meio contendo solvente orgânico (metanol) na remoção de potássio. Os autores observaram que na presença de certa quantidade de água na resina, o *swelling* é melhor, (mais sítios ativos são acessíveis) sendo menor o tempo de transferência de massa (maior a difusão). Porém, se a espécie a ser trocada (como o ácido), é de caráter apolar, a presença da água pode não ser favorável a partir de um certo teor, sendo que o ambiente que se forma no interior dos poros pode ter caráter muito polar se comparado com o ambiente em solução, o qual além do ácido, contém um solvente apolar. Desta forma, a partir de um certo teor de água, pode ocorrer certa restrição de acesso aos sítios, assim como competição do solvente apolar com relação à resina (rica em água) pelo ácido.

Sendo assim espera-se que o valor de difusividade ajustado, tenha um valor maior para o caso de mistura de solventes que para o caso de solvente puro.

De toda forma, pode-se concluir que o processo de remoção de acidez pela resina mostra-se favorável, sendo eficiente e rápido nos três diferentes tipos de solvente.

A Tabela 5.4.2 a seguir mostra todos os valores ajustados de D_{ef} , assim como os erros de ajuste.

Tabela 5.4.2 – Valores de difusividade efetiva (D_{ef}) e erro da modelagem.

Ensaio	Solvente	$D_{ef} \times 10^{12}$ (m ² /s)	*Erro de ajuste (%)
9 % ácido	Butanol	9,5 ± 0,9	15,9
12 % ácido	Butanol	8,5 ± 0,5	9,6
15 % ácido	Butanol	8,4 ± 0,4	1,5
9 % ácido + 34 % óleo	Butanol	7,6 ± 0,4	4,5
12 % ácido + 34 % óleo	Butanol	8,2 ± 0,5	2,6
15 % ácido + 34 % óleo	Butanol	8,6 ± 0,4	2,2
9 % ácido	butanol 80 % + hexano 20 %	19,7 ± 1,2	11,1
12 % ácido	butanol 80 % + hexano 20 %	20,8 ± 5,6	26,4
15 % ácido	butanol 80 % + hexano 20 %	22,1 ± 1,0	3,1
9 % ácido + 34 % óleo	butanol 80 % + hexano 20 %	16,9 ± 0,9	5,3
12 % ácido + 34 % óleo	butanol 80 % + hexano 20 %	15,7 ± 0,8	3,5
15 % ácido + 34 % óleo	butanol 80 % + hexano 20 %	18,0 ± 1,2	3,3

* $\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{(C_{adm}(t))_{exp} - (C_{adm}(t))_{ajuste}}{(C_{adm}(t))_{exp}} \right| \times 100$, Teor de água na resina em butanol ficou em torno de 8,80 a 11,50

% e em mistura hexano + butanol em torno de 6,20 a 9,50 %.

Da Tabela 5.4.2, se pode notar que, conforme esperado, o valor de difusividade não varia muito com a presença ou não de óleo, para o sistema com butanol, sendo o efeito do óleo mais pronunciado no caso do sistema com mistura de solvente (80 % butanol + 20 % hexano). Também é nítido, que no caso do sistema com mistura de solventes a difusividade do ácido pela resina é bem maior que no caso de butanol puro. De uma forma geral, o modelo descreveu bem os dados experimentais, sendo obtidos erros de no máximo 26,4%.

A Figura 5.4.13 a seguir apresenta o conjunto de resultados obtidos para os solventes butanol e butanol + hexano.

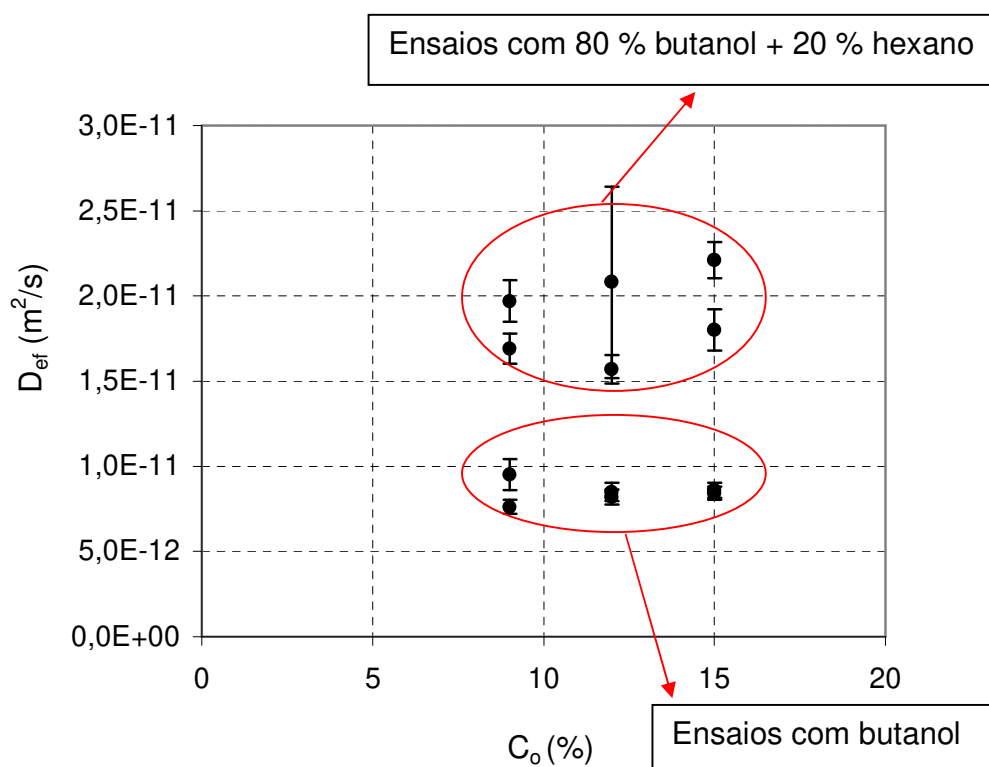


Figura 5.4.13 – Variação no valor de D_{ef} com relação à concentração de ácido na solução inicial.

Nota-se claramente, que em nenhum dos casos a variação de acidez exerce influência relevante no valor de difusividade (fato já observado para o sistema com etanol), no entanto, para o sistema com mistura de solvente a presença de óleo exerce pequena influência sobre a difusividade efetiva, causando a diminuição de seu valor, provavelmente porque o óleo torna a mistura de solvente mais apolar e por isso é mais repelida da resina pela alta concentração de água nos poros neste meio, isso pode prejudicar o acesso do ácido aos poros (já que a solução é repelida da resina, além disso, ela pode competir pelo ácido com a resina, devido afinidade), a viscosidade da solução também é aumentada na presença de óleo, já que o óleo fica mais concentrado na fase líquida, por ser expulso da resina, isso afeta a transferência de massa.

Nota-se ainda claramente, que nos sistemas com mistura de solvente (80 % butanol + 20 % hexano) os valores de D_{ef} foram maiores que para sistemas com butanol. Sugerindo que a facilidade de transporte ocorre neste meio, devido a diminuição da viscosidade em comparação ao butanol puro, e devido a modificação do meio no interior dos poros (mais aquoso), facilitando o transporte do ácido que chega aos poros quanto mais apolar o solvente utilizado, devido o *swelling* mais pronunciado, tanto pelo acúmulo de água na resina, quanto a afinidade do solvente pela matriz da resina.

Como mais uma discussão possível, comparou-se o comportamento das curvas para sistemas com solvente butanol e sistema misto (80 % butanol + 20 % hexano), que são mais apolares, com as curvas para sistema com solvente etanólico.

Pode ser observado que o caso com butanol puro se aproximou do comportamento com etanol, uma vez que na escala de polaridade do solvente, o butanol e o etanol estão mais próximos (tendo comportamentos semelhantes) se comparados ao hexano. Isso pode ser notado também, nos valores para a difusividade ajustada, que foram da mesma ordem para o butanol e etanol. Sendo que o valor para mistura de solventes foi um pouco maior. Quanto mais apolar o solvente, maior é a concentração de água nos poros da resina, se comparado com solventes menos polares, onde a distribuição de água é mais homogênea entre solução e resina, a maior quantidade de água nos poros pode melhorar o transporte, devido ao melhor acesso aos sítios, ionização das espécies e menor impedimento do óleo. Além disso, sabe-se que em solventes altamente apolares, o *swelling* pode também ser melhorado pela afinidade das moléculas do solvente com a matriz da resina, por isso o transporte pode também ser melhorado.

Não existem na literatura dados que possam ser comparados a este sistema específico estudado. Como forma comparativa genérica, pode-se mencionar o valor da difusividade efetiva para solutos do tipo hidrocarbonetos aromáticos C_7 e C_8 em zeólitas sintéticas (com poros de 6 a 20 Å), os quais apresentam valores estimados na faixa de 10^{-14} – 10^{-20} (m^2/s) (KARGER e RUTHVEN, 1992). ANASTHAS e GAIKAR (1999) obtiveram valores de coeficiente

de difusividade efetivo em torno de 10^{-13} (m^2/s) para alquilfenóis em tolueno, em resinas aniônicas fortes e fracas de 400 – 500 Å de tamanho de poro.

Observa-se também que os valores obtidos para os coeficientes de difusão efetiva foram coerentes com relação à ordem de grandeza entre 10^{-12} a 10^{-11} (m^2/s) se comparado com valores observados na literatura para solutos como ácido octadecanóico $7,69 \times 10^{-11}$ m^2/s (BARRETO JUNIOR *et al.*, 2000), e como compostos orgânicos 10^{-13} a 10^{-10} (m^2/s) (ZAKI *et al.*, 2000, SAUNDERS, *et al.*, 1989 e GAIKAR e MAITI, 1996) em resina de troca iônica semelhante à utilizada neste trabalho e em meios orgânicos. Ainda, segundo MAEDA *et al.* (2003), D_{ef} de clorofenóis girou em torno da ordem de 10^{-11} a 10^{-9} m^2/s em resinas catiônicas para cromatografia. ANTONIO LUCAS *et al.* (1997a,b) estimaram uma difusividade da ordem de 10^{-12} a 10^{-14} (m^2/s) para potássio dissolvidos em etanol ou metanol em resina de troca iônica. PAMPEL *et al.* (2007) obtiveram difusividade efetiva da ordem de 10^{-13} m^2/s para proteínas em leite, assim como RODRIGUEZ *et al.* (2008) para acarbose em metanol.

Observando a ordem de grandeza para os valores de D_{ef} obtidos e os observados para as referências mencionadas, pode-se dizer que a difusividade obtida apresenta valor coerente, dado o tipo de soluto e resina utilizados. O ácido oléico é um ácido orgânico de alta massa molar (282 g/gmol) e a resina aniônica utilizada tem diâmetro de poro da ordem de 290 Å.

Uma comparação com relação à velocidade de troca iônica observada dos ensaios realizados com os resultados apresentados por BARRETO JUNIOR *et al.* (2003), pôde ser feita, uma vez que este trabalho refere-se a cinética de adsorção de ácido octadecanóico ou ácido esteárico (massa molecular de 284 g/gmol e comprimento molecular de 30 Å) em resinas aniônicas de mesmo tipo das utilizadas no presente trabalho, com poros da ordem de 500 Å. Neste trabalho da literatura, a transferência de massa é muito rápida, cerca de 3 minutos. Os resultados obtidos nos experimentos também refletem uma transferência de massa rápida, mas não tanto quanto a do trabalho da literatura; isso pode ser devido provavelmente, à diferença de concentração das soluções utilizadas e,

também, ao tipo de resina empregada, com capacidade e tamanho de poros diferentes.

Uma discussão genérica de comportamento cinético pode ser feita entre os trabalhos, já que a transferência de massa pelo adsorvente depende fortemente do solvente empregado, da porosidade da resina e do tamanho do contra-íon envolvido. Uma rápida transferência de massa pode ser explicada, pelo fato de os ácidos utilizados possuírem dimensões bem menores se comparados ao tamanho de poro das resinas utilizadas, sendo que a resina permite acesso livre destes ácidos aos seus poros. Como as resinas utilizadas em ambos trabalhos possuem baixo grau de *crosslinking* (baixa porosidade), pois são resinas macroreticuladas, o efeito de *swelling* é maior, de uma forma geral. Embora em solventes orgânicos o efeito de *swelling* seja geralmente menor, em trocadores aniônicos fortes com matriz hidrofóbica, verifica-se que em meio orgânico o efeito de *swelling* aumenta devido à afinidade da matriz pelas moléculas de solvente. Sendo assim, como a transferência de massa observada foi muito eficiente, pode-se concluir que o efeito do uso de solvente orgânico pode ter favorecido a ocorrência de um efeito *swelling* maior, facilitando o acesso e transporte dos contra-íons aos poros e interior da resina e contribuindo de uma forma geral para uma transferência de massa eficiente. Além disso, a modificação do ambiente nos poros quanto mais apolar o solvente, já que a resina concentra mais água nestes casos, pode auxiliar num maior *swelling* e transporte.

Dos resultados já discutidos, nota-se que o estudo e a identificação dos fatores que afetam a afinidade e transferência de massa pela resina, podem elucidar comportamentos importantes para o sucesso de remoção de ácido graxo em resina de troca iônica. Até aqui, pode ser visto que tanto o equilíbrio como a cinética mostraram-se favoráveis ao processo de remoção de ácidos graxos em resina de troca iônica, mesmo em meios orgânicos de baixa polaridade.

5.5 – CURVAS DE RUPTURA E MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM TROCA IÔNICA

Neste item serão discutidos e apresentados os resultados obtidos para o estudo em coluna. Nesta parte do trabalho focou-se a atenção em dois tópicos : na parte experimental, determinando-se curvas de rupturas, e na parte computacional, modelando-se estas curvas. Na parte experimental levantou-se dados em sistemas ternários com solvente orgânico + ácido oléico + óleo de arroz, uma vez que o estudo em coluna é o que mais se aproxima da aplicação propriamente dita da tecnologia de desacidificação de óleo vegetal via resina de troca iônica. O foco dos estudos foi investigar a influência do tipo de solvente empregado, puro (butanol), ou em mistura (butanol + hexano), a influência de diferentes teores de óleo na solução, além de um estudo de otimização do processo com relação a parâmetros como vazão e acidez inicial.

Na parte computacional todos os resultados de curva de ruptura foram ajustados empregando-se o pacote CHOMATORAPHY do *software* comercial ASPEN[®]. Vale mencionar que dados de ruptura para sistemas com etanol + ácido oléico, previamente obtidos em trabalho de mestrado (CREN, 2005), foram também ajustados.

Três grupos de ensaios foram conduzidos em coluna. O primeiro grupo, teve por objetivo verificar o efeito da presença de óleo sobre a remoção de ácido pela resina. Neste estudo também se testou a resina hidrofílica (AMBERLITE FPA 98CL), mencionada no item 5.2, a fim de verificar seu efeito na presença de óleo. Neste estudo, seis ensaios foram conduzidos à vazão constante de 10 mL/min (6 volume-leito/h), teor de ácido fixo de 2 %, em butanol, variando-se o teor de óleo de 0 até 24 %.

O segundo grupo, teve por objetivo otimizar o processo com relação a parâmetros do processo, como a vazão e a concentração inicial de ácido na solução. Para isso, um planejamento experimental 2², com análise por superfície de resposta, foi conduzido. Um total de 11 ensaios foi conduzido, com teor de óleo

fixo em 34 % dissolvido em butanol. A vazão foi variada de 3,5 a 6,5 mL/min e o teor de ácido, de 4 a 10 %.

No terceiro grupo de ensaios, o objetivo foi estudar a influência de remoção de ácido em diferentes proporções da misturas de solventes (butanol+hexano). Nesta parte do trabalho, cinco ensaios foram conduzidos com teor de óleo de 34 %, vazão 3,5 mL/min e acidez 6,5 %. Os parâmetros do processo para estes ensaios foram fixados na melhor condição obtida do estudo de otimização de processo. Os teores de mistura butanol + hexano estudados variaram de 0:100 a 80:20.

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura de 25° C.

Com a análise das alíquotas removidas dos ensaios em diferentes tempos, obteve-se as curvas de ruptura dadas por $(C(t)/C_0)$ versus tempo) (CRUZ, 1997, ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997, HAMDAR, 2008 e LEE *et al.*, 2008). O ajuste destas curvas foi realizado considerando modelo descrito no item 3.6.3.

Para isso o pacote computacional CHROMATOGRAPHY do ASPEN® foi utilizado. Desta forma as curvas puderam ser representadas e discutidas em termos de parâmetros como D_{ef} (difusividade efetiva do soluto na fase resina), E_z (dispersão axial) e D_m (difusividade do soluto na solução).

5.5.1 – ENSAIOS COM BUTANOL E VARIAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO (PRIMEIRO GRUPO)

No primeiro grupo de estudo, foi realizado um conjunto de ensaios em butanol, com teor de ácido fixo em 2 % e diferentes teores de óleo na solução, a fim de verificar se diferenças nos teores de óleo na solução, influenciariam na remoção da acidez pela coluna de resina. Cerca de 100 mL de resina foram utilizados na coluna, numa vazão de 10 mL/min. Os seis ensaios foram realizados de acordo com o indicado na Tabela 5.5.1 a seguir. As amostras colhidas na saída da coluna de tempos em tempos foram analisadas segundo metodologia descrita em 4.2.2.1 a 4.2.2.3.

Tabela 5.5.1 – Condições dos ensaios em coluna.

Resina	Teor de óleo (%)
Amberlyst A26 OH	0
Amberlyst A26 OH	8
Amberlyst A26 OH	12
Amberlyst A26 OH	24
Amberlyst A26 OH	16
Amberlite FPA 98 CL	16

- Teor de água na resina em torno de 8,80 a 11,50 %.

As curvas de ruptura obtidas para os ensaios acima mencionados estão apresentadas na Figura 5.5.1.1 a seguir. Destes ensaios foram obtidas curvas de ruptura representadas por $C(t)/C_0$ versus tempo.

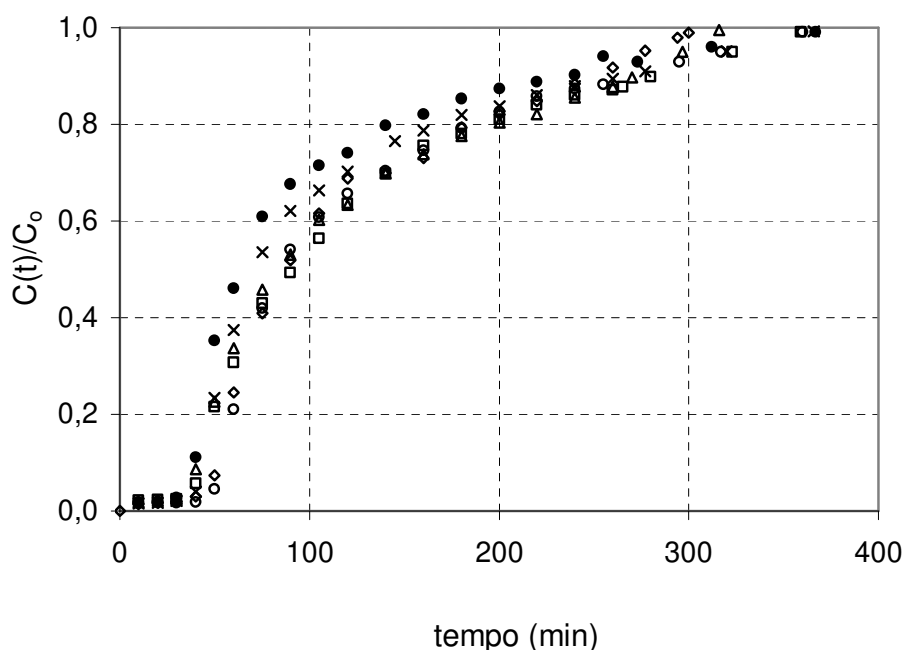


Figura 5.5.1.1 – Curvas de ruptura, ($\diamond$) 0 % de óleo, ($\square$) 8 % de óleo; ($\triangle$) 12 % de óleo; ($\times$) 24 % de óleo; ($\circ$) 16 % de óleo; ($\bullet$) 16 % de óleo na resina Amberlite FPA 98 CL.

Para caracterizar a curva de ruptura, escolheram-se duas concentrações, a concentração de ruptura e a concentração de saturação. Estas duas concentrações são relativamente arbitrárias, sendo que a concentração de ruptura normalmente equivale a 10 % da concentração de alimentação e a concentração de saturação a 100 % da concentração de alimentação.

Da observação das curvas de ruptura apresentadas na Figura 5.5.1.1, pode-se ter uma idéia de todo o comportamento de remoção de ácidos graxos pela resina, na operação em coluna. Pode-se identificar regiões do comportamento que vão desde o início da saturação da resina (ponto de ruptura onde $C(t)/C_o = 0,10$), na qual se inicia a elevação brusca da curva, até a saturação total da resina, quando $C(t)/C_o = 1$, ou seja, quando a concentração de saída da coluna é igual à concentração da solução de alimentação. Desta forma, podem ser estimados das curvas de ruptura não só o tempo de operação da coluna até saturação total, como a quantidade de ácido removido pela resina durante a operação e outras informações do processo em coluna.

Nota-se nas curvas da Figura 5.5.1.1, que o tempo de ruptura não variou muito, já o de saturação teve maior variação, com o tempo de saturação ocorrendo posteriormente quando óleo estava presente no sistema. Logo o meio reacional influenciou no processo de troca pela resina.

Nas curvas, pode-se notar ainda, que estas possuem diferentes inclinações e fogem do comportamento ideal, sugerindo que a eficiência de troca não é máxima (100 %).

Nota-se que de uma forma geral, todos os ensaios tiveram um comportamento semelhante. Podemos notar, que o ensaio realizado na ausência de óleo foi o que teve um ponto de ruptura ($C(t)/C_o = 0,10$) que ocorreu mais tarde, sugerindo que na presença de óleo, tanto o aumento da viscosidade, quanto a adsorção física do mesmo causam certo impedimento no acesso do ácido aos sítios, fazendo com que a ruptura ocorra mais rapidamente do que na ausência de óleo, porém nota-se este comportamento muito sutilmente, ou seja, a presença do óleo não gera grandes alterações de comportamento.

Na Figura 5.5.1.2 abaixo são apresentadas as curvas de ruptura obtidas para os dois tipos de resina diferentes, a hidrofílica (Amberlite FPA CL 98) e a hidrofóbica (Amberlyst A26 OH).

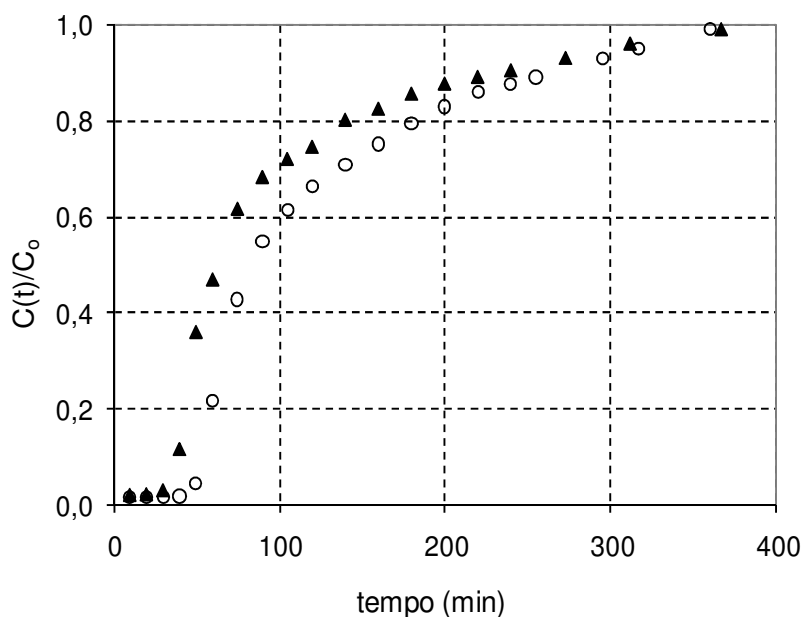


Figura 5.5.1.2 – Curva de ruptura comparativa entre as resinas (▲) Amberlite FPA CL98 (hidrofílica) e (○) Amberlyst A26 OH (hidrofóbica).

Pode-se observar claramente na Figura 5.5.1.2, que a resina hidrofílica teve um desempenho um pouco pior que a resina hidrofóbica, sendo que a ruptura da primeira é mais rápida que a da segunda. Uma vez que ambas tem mesma capacidade, uma explicação estaria na estrutura da resina. A resina hidrofílica tem matriz acrílica, o que diminui muito a afinidade pelo solvente (que pode proporcionar certo *swelling* e acesso aos sítios), e pelo ácido, no caso do qual, além de interações eletrostáticas, interações de afinidade podem ocorrer, aumentando a remoção de ácido pela resina, por adsorção física.

Com base nas definições apresentadas no item 3.6.3, sejam as áreas indicadas na Figura 3.6.3.2 e as equações 3.6.3.1 e 3.6.3.2, calculou-se as áreas

A1, A2 e A3, assim como as eficiências, empregando-se o cálculo integral das áreas a partir das curvas experimentais.

Na Tabela 5.5.1.2 são apresentadas as áreas A1, A2 e A3 obtidas para cada ensaio, além das suas eficiências de utilização (Ef) e recuperação (Er).

Tabela 5.5.1.2 – Áreas A1, A2 e A3 e eficiências de utilização (Ef) e recuperação (Er).

Ensaio	A1 (g ácido)	A2 (g ácido)	A3 (g ácido)	Er	Ef
0 % óleo *	10,27	0,27	13,35	0,97	0,44
8 % óleo *	8,05	0,24	15,23	0,97	0,35
12 % óleo *	6,62	0,21	12,60	0,97	0,34
24 % óleo *	7,59	0,17	12,15	0,98	0,38
16 % óleo *	9,35	0,21	12,85	0,98	0,42
Amberlite FPA 98 CL e 16 % óleo	6,84	0,20	11,00	0,97	0,38

* Amberlyst A26 OH. Todos os ensaios a 2 % acidez e vazão 10 mL/min.

Como pode ser notado da Tabela 5.5.1.2, o comportamento das 6 curvas foi semelhante. Podemos observar que uma ótima eficiência de recuperação (Er) foi obtida para todos os casos. Isso reflete a alta capacidade da resina em reter o ácido oléico, já que a área A2 representa a quantidade de soluto que sai no efluente até a ruptura, sendo este valor baixo e próximo para todos os casos. Assim, pode-se observar na Tabela 5.5.1.2 que a eficiência de recuperação (Er) ficou entre 97 - 98 %, sugerindo que a resina é capaz de captar ácidos graxos sem deixar que um grande vazamento ocorra, ou seja, que uma grande quantidade de ácido seja perdida. Já a eficiência de utilização (Ef) do leito, para todos os casos girou em torno de 34 % a 44 %, ou seja, pouco menos da metade da capacidade da resina é utilizada eficientemente. Estes valores refletem curvas com áreas A3 muito grandes, ou seja, uma região da curva onde a resina não é utilizada eficientemente. Isso sugere que uma alta capacidade da coluna é utilizada, porém

não eficientemente. No entanto, esta capacidade não utilizada com eficiência pode ser reflexo não da habilidade da resina em remover ácido, pois verificou-se que a eficiência de recuperação foi alta, mas sim de interações resina, solvente, soluto que acabam interferindo no mecanismo de transferência de massa através da resina, uma vez que o comportamento em coluna depende muito de parâmetros operacionais. Como nestes ensaios a vazão utilizada foi relativamente alta (10 mL/min ou 6 volume-leito/h), isso pode ter feito com que parte do ácido não tivesse tempo suficiente para atingir os sítios ativos, ou seja, a transferência de massa pela resina pode ter sido afetada. Além disso, o teor de acidez foi baixo (2 %), o que gera um gradiente de concentração baixo, reduzindo a velocidade de troca, pois pouco ácido há disponível para troca. Como a vazão já é alta e o teor de acidez baixo pode ser que tempo suficiente para troca não tenha sido atingido.

Vale observar que o maior valor para eficiência de utilização ocorreu na ausência de óleo (44 %). Isso sugere que a solução sem óleo, talvez por ter uma viscosidade menor, permitiu que o transporte de ácido fosse mais eficiente. Já os demais ensaios tiveram eficiências menores e semelhantes, demonstrando que a presença de óleo pode gerar alguma influência na remoção de ácido.

Também se pode observar na Tabela 5.5.1.2 e Figura 5.5.1.2, que as duas resinas testadas sob mesmas condições tiveram pequena diferença em seus desempenhos se comparadas entre si, e entre os demais ensaios, sugerindo que as matrizes das resinas hidrofílicas e hidrofóbicas exercem alguma influência sobre a remoção do ácido, na presença de óleo. Como a resina hidrofóbica (aniônica forte Amberlyste A26 OH) teve o melhor desempenho (42%) de eficiência de utilização, provavelmente devido à afinidade que existe entre a matriz da resina e a solução, esta foi a resina escolhida e utilizada nos demais ensaios contínuos deste trabalho. Já que não foram variados parâmetros como vazão e concentração de ácido, uma análise da curva quanto a estas variações não pode ser feita.

Como forma ainda de análise do comportamento da remoção de ácido em coluna de resina, cálculo da água formada na troca iônica, conforme já mencionado no item 5.3.2.3, também foi obtido para as curvas de ruptura, em

função do tempo. Assim foi possível realizar a comparação da água formada e água total na solução de saída com o tempo experimental.

Nas Figuras 5.5.1.3 e 5.5.1.4 são apresentados para um caso típico, estes resultados.

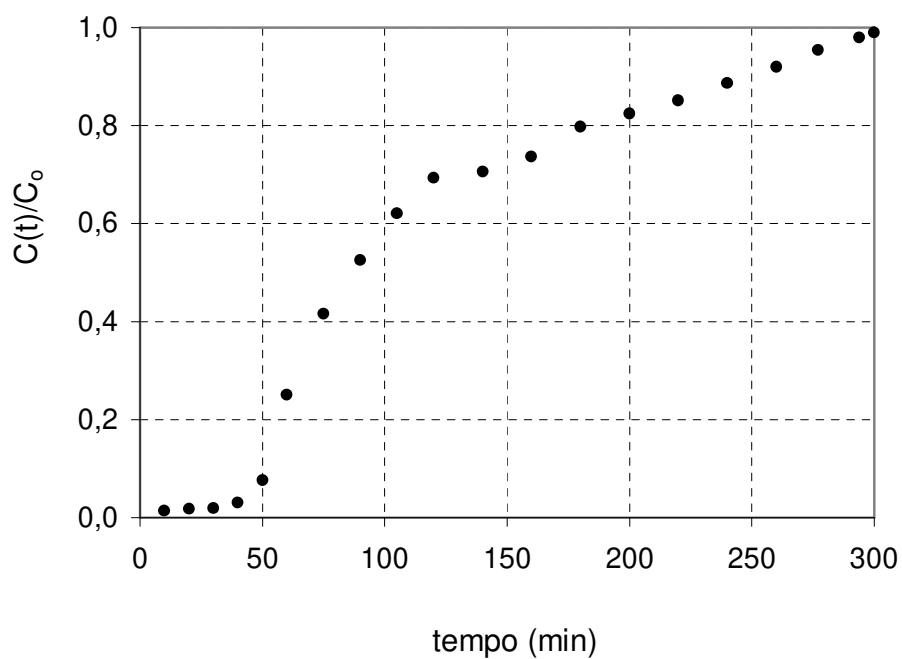


Figura 5.5.1.3 – Curva de ruptura para ensaio em butanol + ácido, a 25° C.

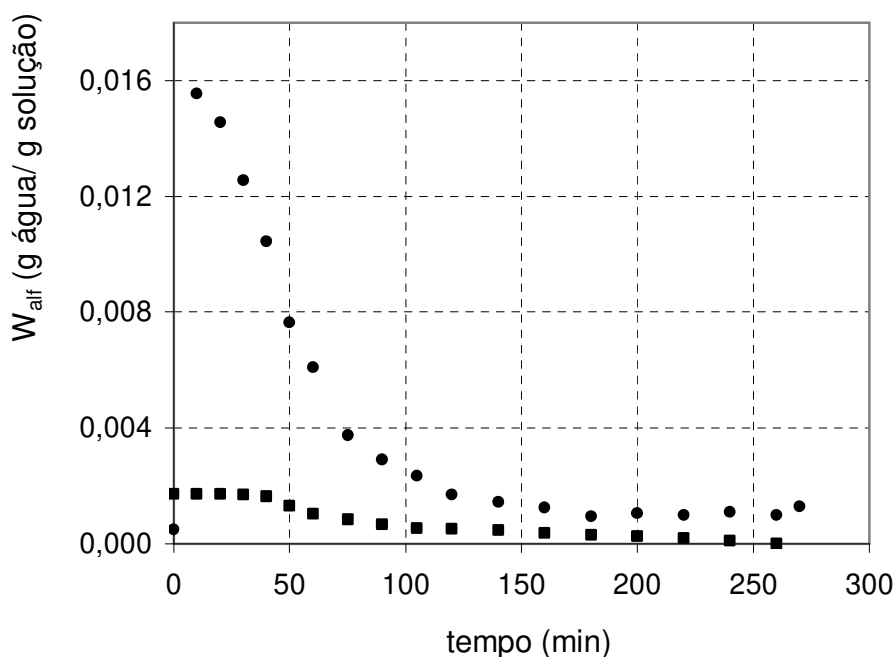


Figura 5.5.1.4. – Comportamento da água no ensaio de ruptura em butanol + ácido, a 25° C (■) água formada na troca iônica e (●) água total na solução de saída.

Como pode se observado nas Figuras 5.5.1.3 e 5.5.1.4, por volta de 60 minutos, a quantidade de água formada cai um pouco, ficando constante. É neste mesmo tempo que a eficiência de troca iônica também cai, ou seja, nos primeiros 50 minutos a troca iônica é intensa (até a ruptura), decaindo depois, uma vez que inicialmente a acessibilidade aos sítios é maior, a troca ocorre mais eficientemente. Como esperado, a quantidade de água formada na troca iônica cai com a diminuição da remoção de ácido pela resina (após a ruptura). Também se nota, que no início do experimento, a quantidade de água na solução de saída é grande já que a água presente na resina originalmente, assim como a água formada na troca iônica, vão sendo arrastadas pela solução que percola a resina. A medida que a troca iônica ocorre, água adicional vai sendo expulsa da resina devido a presença do ácido que torna o ambiente interno da resina mais apolar. Porém, a água é eliminada da resina até um limite. Essa eliminação ocorre

principalmente no início quando mais água está presente na resina. Depois, como a resina é percolada com a solução que entra e a troca iônica diminui, o teor de água na solução de saída torna-se menor. Mais uma vez vale ressaltar, que a maior fonte de água no sistema é a que provem da resina inicial e não a de troca iônica, como visto na Figura 5.5.1.4, uma vez que a curva inicial de água total é bem maior que a de água formada. Também, se pode perceber que o maior problema de formação de duas fases no sistema pode ocorrer no início do processo, quando um maior teor de água esta presente, sendo que ao longo do processo a água é eliminada tornando-se quase nula ao final, próxima da saturação da resina.

As Figuras 5.5.1.5 e 5.5.1.6 apresentam as curvas de ruptura para o óleo e para o ácido, além das curvas para água, para um dos casos estudados.

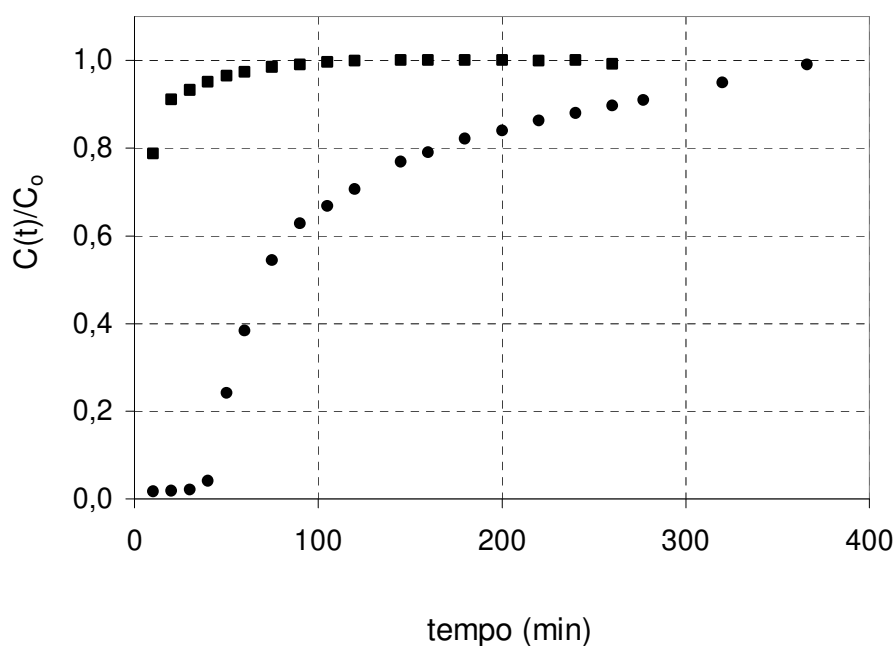


Figura 5.5.1.5 – Curva de ruptura para (●) o ácido e (■) o óleo no ensaio em butanol + ácido + 24 % de óleo a 25° C.

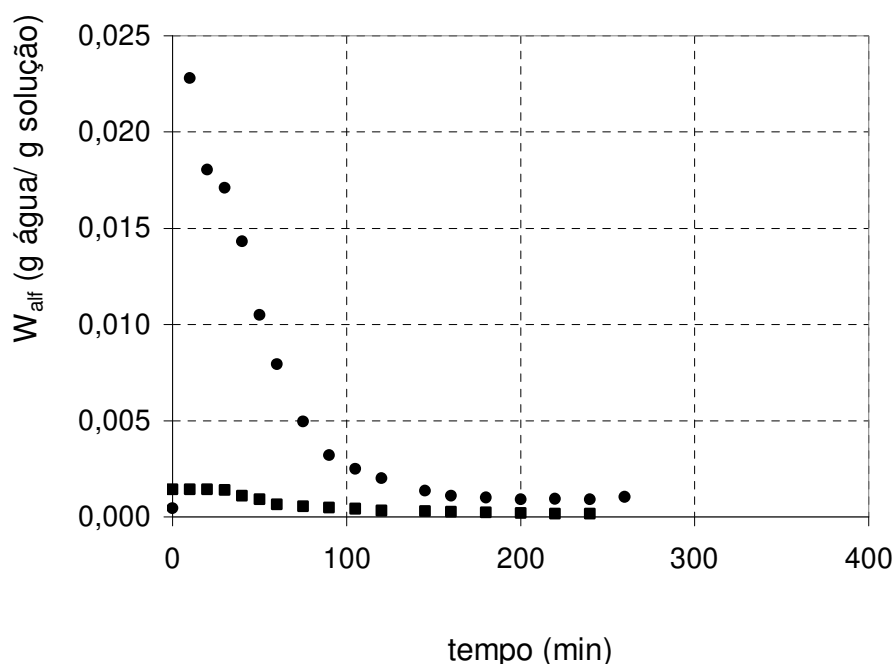


Figura 5.5.1.6 – Comportamento da água no ensaio de ruptura em butanol + 24 % de óleo + ácido a 25° C (■) água formada na troca iônica e (●) água total na solução de saída.

Nas Figuras 5.5.1.5 e 5.5.1.6, nota-se o mesmo comportamento já discutido para o caso do ensaio apenas com ácido. A água também é eliminada com a solução que percola a resina nos primeiros minutos, sendo que ao fim do ensaio pouca água resta no sistema. A curva de ruptura do óleo indica uma rápida tendência a restabelecer na corrente de saída concentração igual a de entrada, enquanto a curva para o ácido mantém comportamento muito similar ao observado no caso anterior.

De uma forma geral pode-se dizer que o óleo não exerce influência muito significativa na remoção de acidez e que o processo de remoção de ácido graxo livre em meio orgânico mostra-se viável. (Demais resultados são apresentados no Apêndice VI).

5.5.2 – ENSAIOS COM BUTANOL PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (SEGUNDO GRUPO)

No segundo grupo de estudo proposto, os ensaios realizados tiveram por objetivo estudar o efeito do uso de diferentes condições de operação na remoção de ácidos graxos livres da solução pela coluna. Assim, curvas de ruptura foram obtidas para o processo em coluna em diversas condições de operação, sendo variados os parâmetros vazão de alimentação e teor de ácido graxo na solução de alimentação. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$, sendo o solvente utilizado o butanol e o teor de óleo na solução fixado em 34 %.

Para um melhor aproveitamento do estudo dos efeitos das condições de operação sobre o comportamento de troca iônica em coluna, os experimentos foram realizados com base em um planejamento experimental fatorial completo (2^2), sendo os parâmetros vazão de alimentação e teor de ácidos graxos na solução de alimentação variado em 5 níveis diferentes cada um. Tais níveis foram escolhidos com base em ensaios preliminares e recomendações da Rohm & Haas (fornecedora das resinas).

As amostras, de 25 a 30 mL, foram recolhidas de tempos em tempos (mínimo de 5 em 5 minutos e máximo de 10 em 10 minutos) na saída da coluna e analisadas segundo o teor de acidez por titulação, teor de água por Karl Fisher e teor de óleo, por evaporação, segundo metodologias descritas em 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3 respectivamente.

As Tabelas 5.5.2.1 e 5.5.2.2 a seguir apresentam os níveis estudados de cada parâmetro, assim como o planejamento experimental realizado.

Tabela 5.5.2.1 – Parâmetros do planejamento experimental.

Parâmetros operacionais	$-\alpha = 1,41$	-1	0	+1	$+\alpha = 1,41$
Teor de acidez na alimentação (% massa) (X_1)	3	4	6,5	9	10
Vazão de alimentação (mL/min) (X_2)	3,5	4	5	6	6,5

Tabela 5.5.2.2 - Planejamento experimental 2^2 para otimização do processo em coluna.

Ensaio	X_1 (concentração da alimentação)	X_2 (vazão da alimentação)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	$-\alpha$	0
9	$+\alpha$	0
10	0	$-\alpha$
11	0	$+\alpha$

- Teor de água na resina em torno de 8,80 a 10,5 %.

A Figura 5.5.2.1 reúne todas as curvas obtidas.

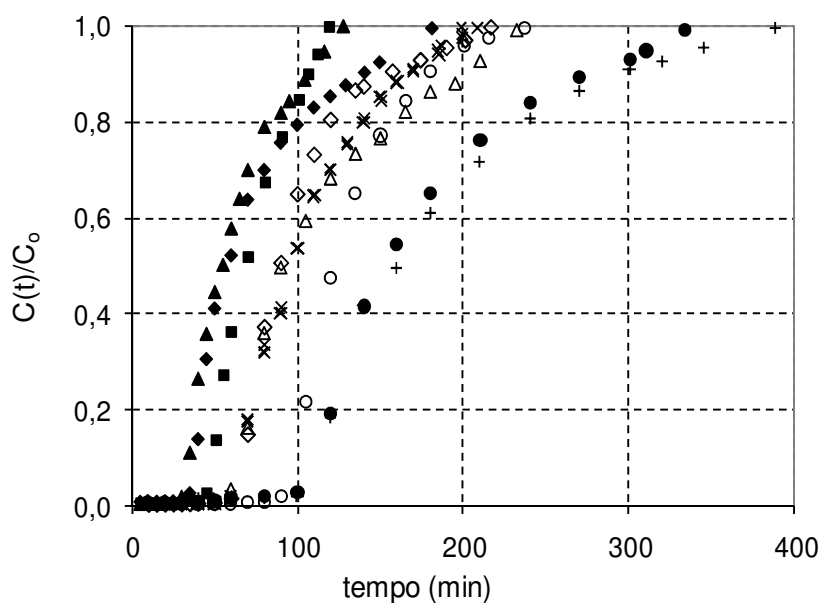


Figura 5.5.2.1 – Curvas de ruptura obtidas dos ensaios do planejamento experimental. (●) ensaio 1, (◇) ensaio 2, (△) ensaio 3, (▲) ensaio 4, (×) ensaios 5, 6 e 7, (+) ensaio 8, (■) ensaio 9, (○) ensaio 10 e (◆) ensaio 11.

Na Figura 5.5.2.2 são mostradas as curvas obtidas nos 3 pontos centrais do planejamento (repetições).

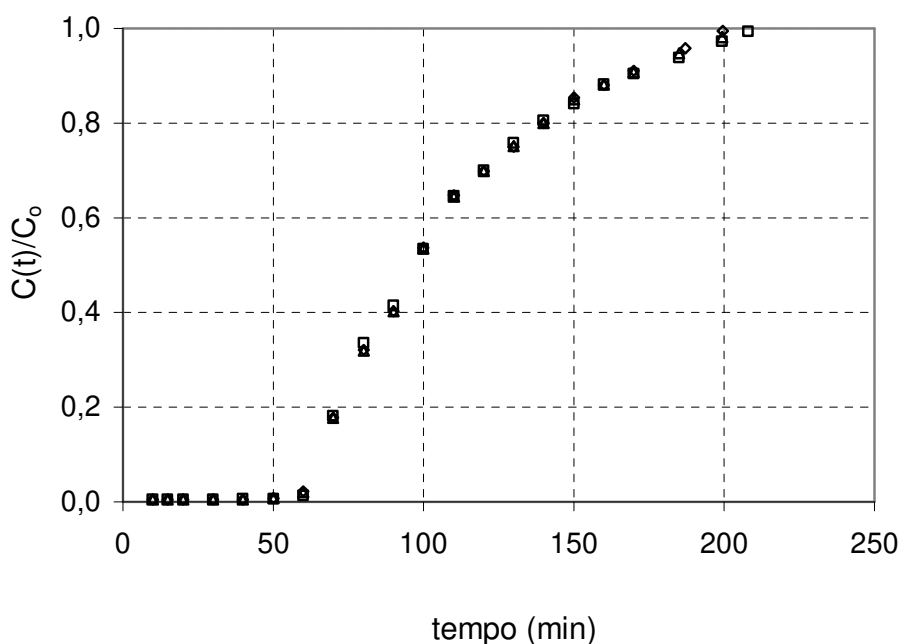


Figura 5.5.2.2 – Curvas de ruptura para o ponto central, as repetições feitas em mesmas condições. ($\diamond$) ensaio 5, ($\square$) ensaio 6 e ($\triangle$) ensaio 7.

Como pode ser observado na Figura 5.5.2.1, os ensaios tiveram comportamentos bem diferentes com relação aos parâmetros variados. STABY *et al.* (2005) mencionam que a variação de inclinação das curvas de ruptura indica a influência da vazão no tempo de transferência de massa.

Nota-se que nos ensaios 9 e 4 (10 % acidez e 5 mL/min e 9 % acidez e 6 mL/min), que são ensaios com maior concentração inicial e vazão igual ou maior que o ponto central, as curvas obtidas foram próximas à vertical, atingindo a ruptura e saturação bem rápido. Tal fato pode ser atribuído à alta concentração inicial, que faz com que os sítios sejam saturados mais rapidamente devido a grande quantidade de acidez presente. Porém, a vazão relativamente alta, pode ter feito com que nem todos os sítios fossem ocupados, por não haver tempo hábil de transporte pela resina, afetando também a capacidade de remoção.

Já ensaios como 1 e 8 (4 % acidez e 4 mL/min e 3 % acidez e 5 mL/min), que são experimentos com menor concentração de alimentação e vazão igual ou

menor que o ponto central, tiveram uma curva mais distante do comportamento vertical, com tempo de saturação e ruptura longos. A baixa acidez faz com que os sítios sejam ocupados mais lentamente, tornando a curva menos inclinada, a vazão baixa, no entanto, faz com que haja tempo hábil para que um melhor contato resina solução ocorra, acarretando maior tempo de saturação e ruptura e também maior capacidade de remoção. Comportamentos semelhantes a este foram verificados por HAMDAR, (2008), JUANG *et al.*, (2004), VAZQUEZ *et al.*, (2006), SINGH e PANT (2006), LEE *et al.*, (2004), TONG *et al.*, (2004). Estes autores observaram que para vazões e concentração maiores, menor é o tempo de ruptura. Embora a transferência de massa ocorra mais rapidamente, a capacidade de remoção é menor. Isso porque em vazões maiores, o tempo de contato resina solução é pequeno, não permitindo que ocorra o acesso a todos os sítios, sendo a capacidade utilizada inferior a especificada. Além disso, com maior concentração, o gradiente de concentração é grande, permitindo uma transferência de massa mais rápida e contribuindo para uma maior capacidade de remoção. Porém, as curvas são mais inclinadas em mesma vazão se as concentrações são maiores (maior capacidade), já se as vazões são maiores para uma mesma concentração, a curva é também mais inclinada, mas com menor capacidade. A capacidade é altamente influenciada pela vazão e concentração (VAZQUEZ *et al.*, 2006).

Geralmente, as curvas com menor concentração inicial são mais dispersas (menos inclinadas), sendo o tempo de ruptura mais longo, pois uma remoção muito lenta ocorre, quando pouco soluto está disponível para troca. Sabe-se que em um tempo de contato inicial suficiente, a troca iônica ocorre eficientemente, porém, após um certo tempo, devido a ocupação gradativa dos sítios, a remoção se torna menos eficiente, tornando a curva dispersa. Segundo os autores mencionados acima, a vazão e concentração exercem influência sobre o comportamento da curva de ruptura. Sabe-se que quanto maior a concentração menor é a D_m em função do aumento da viscosidade do líquido, mas E_z pode ser maior ou menor, dependendo da vazão. Devido ao grande gradiente de concentração que aumenta a transferência de massa, tendo mais íons disponíveis

para a troca e tornando-a mais eficiente, a curva torna-se mais inclinada, diminuindo o tempo de ruptura e aumentando a capacidade da coluna em remover o íon. Já para vazões maiores, o coeficiente de transferência de massa no líquido é maior e E_z também, devido à mistura provocada pelo escoamento, mas gerando menor capacidade de troca da coluna devido ao menor tempo de contato disponível para esta troca, com tempo de ruptura menor, podendo até ser obtida curva mais inclinada, já que a vazão sendo muito alta, acaba gerando E_z menor, pois o tempo de residência da solução na coluna é tão pequeno que gera baixa dispersão.

Uma explicação adicional para o fenômeno observado a altas vazões e que gera menor capacidade de troca e menor tempo de ruptura, é um tempo de contato insuficiente para troca iônica. Mesmo que a maior velocidade de escoamento do líquido diminua a espessura do filme em torno da resina, desta forma podendo contribuir para uma melhor difusão na camada de líquido que circunda o sólido, este aumento de velocidade reduz o tempo de contato, de forma que no mínimo parte do efeito positivo é compensado. Por outro lado, o aumento da velocidade da fase líquida não tem efeito sobre a transferência de massa intrapartícula, que pode desempenhar o maior papel sobre a velocidade de transferência de massa de todo o processo.

Na Figura 5.5.2.2, nota-se que as repetições realizadas para o planejamento tiveram uma boa repetibilidade, garantindo uma boa análise estatística dos dados. As áreas e eficiências foram obtidas a partir das curvas, permitindo uma análise mais precisa dos resultados.

Na Tabela 5.5.2.3 a seguir são apresentados os dados obtidos para as 11 curvas experimentais.

Tabela 5.5.2.3 – Áreas A1, A2 e A3 e eficiências de recuperação (Er) e de utilização (Ef).

Ensaio	A1(g ácido)	A2(g ácido)	A3(g ácido)	Er	Ef
1	15,28	0,26	9,27	0,98	0,62
2	21,18	0,22	11,21	0,99	0,65
3	13,86	0,22	10,32	0,98	0,57
4	16,51	0,23	13,42	0,99	0,55
5	16,27	0,18	10,61	0,99	0,60
6	16,29	0,16	10,50	0,99	0,61
7	14,84	0,16	9,59	0,99	0,61
8	13,87	0,29	9,52	0,98	0,59
9	21,41	0,19	12,18	0,99	0,64
10	19,31	0,19	7,10	0,99	0,73
11	14,03	0,20	13,16	0,99	0,52

Da Tabela 5.5.2.3 se pode notar, que a eficiência de recuperação (Er) em todos os casos girou em torno de 98 – 99 %. Isso significa que a resina tem boa afinidade pelo ácido, removendo-o da solução sem deixar que ocorra vazamento ou perda deste, durante o processo (até a ruptura). No entanto, a eficiência de utilização (Ef) varia, conforme as condições de cada ensaio entre 52 % e 73 %, valores razoáveis já que pelo menos metade da resina está sendo utilizada eficientemente. Nota-se que a eficiência melhor foi obtida no ensaio 10, no qual se tem a menor vazão utilizada, 3,5 mL/min (2 volume-leito/h), e acidez de 6,5 %. Neste caso obteve-se uma área A3 menor, sugerindo que a capacidade da resina foi utilizada mais eficientemente, com a curva de ruptura mais próxima do comportamento vertical na região de ruptura. Já as menores eficiências foram observadas nos ensaios 11, 4 e 3, nos quais as vazões foram as 2 maiores utilizadas.

Sendo assim, pode-se concluir que a acidez parece ter menor influência sobre a eficiência de utilização, do que a vazão. Quanto menor a vazão, maior a

eficiência de utilização da coluna. Quando a solução passa pela coluna lentamente, há mais tempo para o ácido chegar ao sítio ativo e a troca iônica ocorrer. Além disso, em vazões baixas, acredita-se que E_z seja menor, o que influi também na transferência de massa para a resina.

A partir do estudo em coluna, foi possível obter um modelo e superfície de resposta que refletem quais os efeitos das condições de operação no processo. Através da análise estatística das respostas de cada ensaio, a saber, eficiência de recuperação (E_r) e eficiência de utilização (E_f), é possível otimizar o processo em coluna, obtendo-se em qual faixa de condições de operação pode-se ter a coluna de resina operando eficientemente.

Como os valores de eficiência de recuperação (E_r) já deixam claro, nenhum dos fatores na faixa investigada influenciou a eficiência de recuperação do soluto, pois em todos os casos um valor entre 98 – 99 % foi obtido. A análise estatística foi feita, somente para confirmar a conclusão acima.

A partir do planejamento experimental foi observado que para a resposta estudada eficiência de utilização (E_f), a vazão exerceu maior efeito negativamente na resposta, já a concentração exerceu um efeito positivo, mas de menor intensidade. Ou seja, quanto menor a vazão e maior a concentração, melhor a eficiência de utilização (E_f), comportamento esperado, diante do que já havia sido discutido anteriormente. O modelo obtido a partir do estudo estatístico feito com os ensaios do planejamento experimental teve um coeficiente de correlação de 90 %, com erro máximo de 2 % entre o valor predito e o experimental. O modelo empírico obtido, foi validado pela ANOVA (Análise de Variância), num nível de significância de 95 % (vide apêndice pág. 365).

O modelo obtido na faixa estudada de concentração de ácido e vazão é apresentado a seguir:

$$E_f = 0,6129 + 0,0100(X_1) - 0,0590(X_2) - 0,0130(X_1X_2)$$

X_1 = concentração de ácido codificado

X_2 = vazão de alimentação codificado

A Figura 5.5.2.3 a seguir ilustra a superfície de resposta gerada pelo modelo acima.

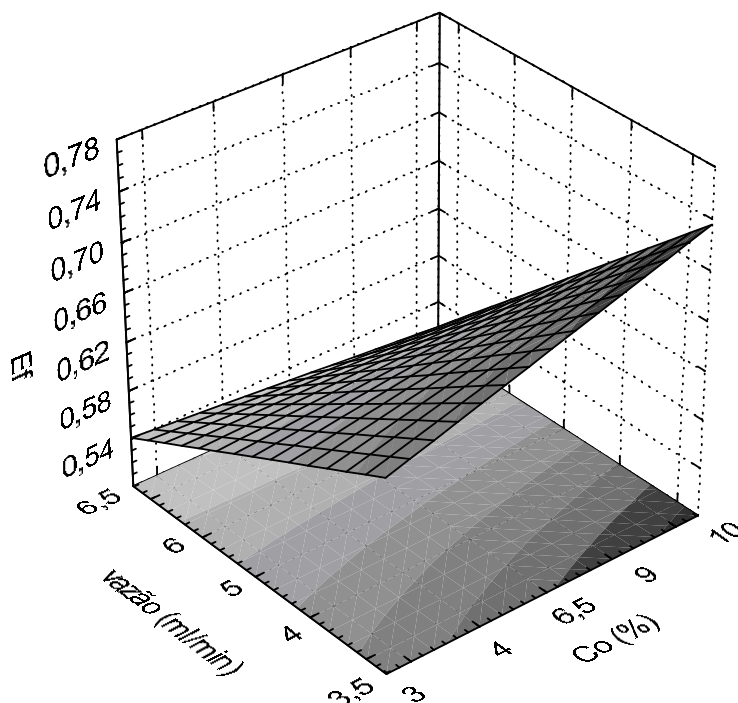


Figura 5.5.2.3 - Superfície de resposta para a eficiência de utilização (E_f) (efeito da concentração e vazão).

Pode-se observar do modelo obtido, que nas menores vazões estudadas a eficiência de utilização foi maior, sendo o efeito da vazão relativamente significativo se comparado com o valor médio do modelo. Já a concentração teve papel inverso, nas maiores concentrações obteve-se eficiência de utilização maior, sendo o efeito da concentração significativo, mas com menor intensidade se comparado com a vazão.

A eficiência de utilização mostrou ser uma resposta relevante para avaliar os parâmetros estudados e identificar como se pode obter uma remoção de ácido pela coluna de resina com maior eficiência.

Estas observações já haviam sido feitas anteriormente, apenas analisando os resultados obtidos para as respostas de cada ensaio de eficiência de recuperação e eficiência de utilização, vindo o estudo estatístico de superfície de

resposta acima apresentado, confirmar o comportamento qualitativo observado para as curvas de ruptura.

Todos estes comportamentos e influências também podem ser notados observando-se as formas das curvas de ruptura: quanto menos inclinada, ou seja, menos próxima da vertical é a curva, menos eficientemente esta utiliza sua capacidade. Assim, observando-se na Tabela 5.5.2.3 os valores de A3, que é a capacidade da resina utilizada não eficientemente, este é tanto maior quanto menor a inclinação da curva. Pode-se notar, que para o ensaio com menor eficiência de utilização (ensaio 11) o valor da área A3 foi um dos maiores, sendo quase o dobro do valor encontrado para o ensaio com melhor eficiência de utilização (ensaio 10).

Em todos os ensaios o teor de óleo foi constante, de 34 % de óleo vegetal de farelo de arroz. A presença de óleo parece não ter influenciado a troca iônica e remoção do ácido. Na Figura 5.5.2.4 abaixo é mostrado o perfil de comportamento do óleo na coluna, para um dos ensaios.

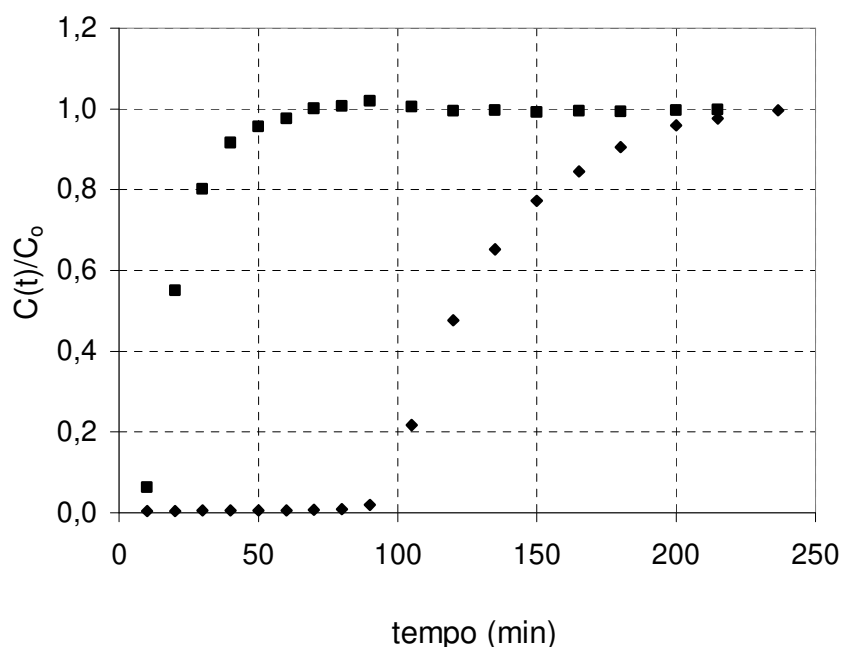


Figura 5.5.2.4 – Curva de ruptura para o ensaio de vazão = 3,5 mL/min e teor de ácido = 6,5 %. Curva de ruptura para o óleo (■), curva de ruptura para o ácido (♦).

Pode-se notar na Figura 5.5.2.4, que o teor de óleo na coluna chega a saturação logo no início do processo. Há pequena adsorção física de óleo no início do processo, quando se tem valores menores de concentração nas soluções de saída, porém, rapidamente o teor de óleo aumenta, indicando que este é eliminado totalmente na corrente de saída e não compete com o ácido pela resina. O teor de ácido na saída permanece quase nulo, mesmo quando o óleo já alcançou a concentração de entrada. De fato, o vazamento de óleo na saída é grande, desde o início do processo. Este comportamento é verificado em todos os ensaios. Ou seja, o óleo sofre apenas pequena adsorção física inicial na resina.

O cálculo da água formada na troca iônica também foi realizado para as curvas de ruptura, conforme já mencionado no item 5.3.2.3, e como feito para o primeiro grupo de ensaios de ruptura. Assim a comparação entre o ácido removido, o óleo adsorvido e a água formada e a água total na solução pode ser feita.

Na Figura 5.5.2.5 são demonstradas algumas destas curvas comparativas.

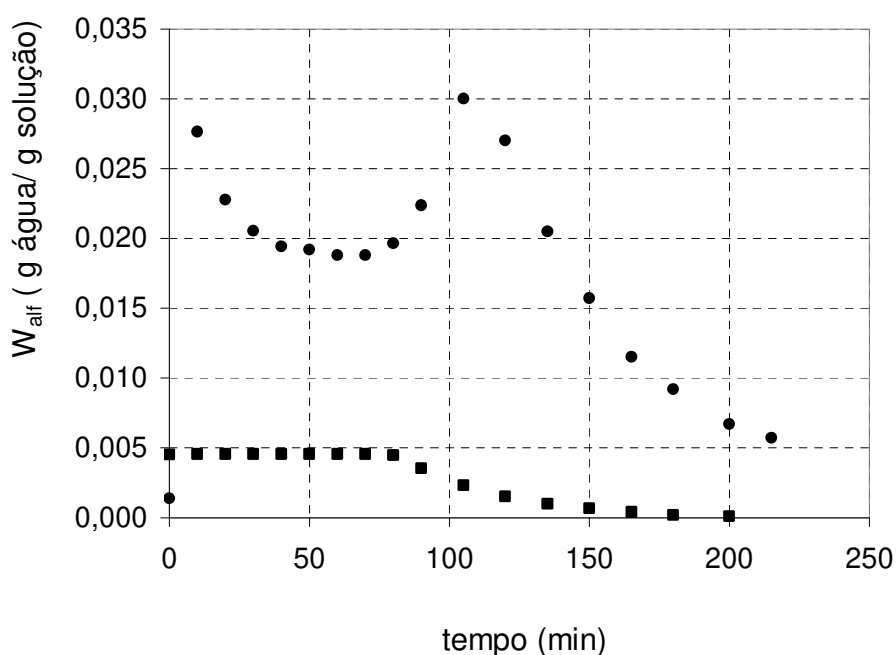


Figura 5.5.2.5 – Comportamento da água no ensaio de ruptura de vazão = 3,5 mL/min e teor de ácido = 6,5 %. (■) Curva de água formada na troca iônica e (●) curva de água total na solução de saída.

Nota-se, observando as Figuras 5.5.2.4 e 5.5.2.5, que até 50 minutos, tempo no qual ocorre toda adsorção do óleo fisicamente na resina, o teor de água na solução de saída vai caindo. Isso porque a água adsorvida na resina inicialmente pode estar sendo eliminada da coluna pela solução que a percola. No entanto, quando todo o óleo é adsorvido na resina (após 50 minutos) e devido à própria troca iônica do ácido que deixa uma grande cadeia apolar no interior dos poros da resina, um ambiente mais hidrofóbico é formado no interior da mesma, logo o teor de água na solução volta a subir uma vez que a água é expulsa da resina, tendo o seu teor total aumentado na saída da coluna, até cerca de 100 minutos (ruptura) quando a troca iônica tem sua eficiência bem reduzida. Com isso o teor de água formada diminui, fazendo com que a solução que percola a coluna, tenha na saída a partir deste tempo o teor de água decaindo, uma vez que o sistema já atingiu o máximo de geração de água.

Nota-se ainda que, principalmente até o ponto de ruptura e próximo deste, a curva para o óleo fica um pouco acima de 1, sugerindo que mais óleo sai da coluna, ou seja, devido a maior concentração de água nos poros da resina com a água formada na troca iônica, certa quantidade de óleo inicialmente adsorvida, também é expulsa da resina, principalmente até o pico de formação de água (ruptura).

Vale lembrar que a água presente no sistema ainda é proveniente principalmente da resina inicial, sendo importante o condicionamento da mesma afim de que o processo não seja prejudicado pela presença de água, uma vez que o teor inicial de água no sistema é sempre maior que a água formada pela troca iônica. Comportamento semelhante ocorre para todas as demais curvas, vide Apêndice VII.

Desta forma, pode-se dizer que a condição de operação da coluna é de extrema relevância para obtenção de uma melhor utilização efetiva da mesma, sendo preferida menor vazão e maior concentração da alimentação.

5.5.3 – ENSAIOS COM SOLVENTE MISTO BUTANOL + HEXANO (TERCEIRO GRUPO)

No terceiro grupo de estudo proposto, os ensaios realizados tiveram por objetivo estudar o efeito do uso de misturas com diferentes proporções dos solventes butanol + hexano, na remoção de ácidos graxos livres da solução em coluna de troca iônica. Assim, curvas de ruptura foram obtidas, para ensaios com vazão e teor de ácido fixado em 3,5 mL/min e 6,5 % de teor de ácido respectivamente, condições estas otimizadas nos ensaios do planejamento experimental anterior. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$, e o teor de óleo na solução foi fixado em 34 %. Neste estudo, 5 ensaios foram realizados com teores de butanol e hexano diferentes no solvente. A Tabela 5.5.3.1 abaixo representa as diferentes misturas utilizadas como solvente.

Tabela 5.5.3.1 – Condições dos ensaios realizados com relação ao solvente.

Ensaio	Proporção hexano:butanol
Ensaio 10 do planejamento experimental anterior	0:100
1	17:83
2	40:60
3	60:40
4	80:20
5	100:0

- Teor de água na resina por volta de 6,20 a 9,50 %.

Amostras, de 25 a 30 mL, foram recolhidas de tempos em tempos (mínimo de 5 em 5 minutos e máximo de 10 em 10 minutos) na saída da coluna e analisadas segundo o teor de acidez por titulação, teor de água por Karl Fisher e teor de óleo, por evaporação, metodologias descritas em 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3, respectivamente. A Figura 5.5.3.1 a seguir mostra as curvas obtidas para estes ensaios.

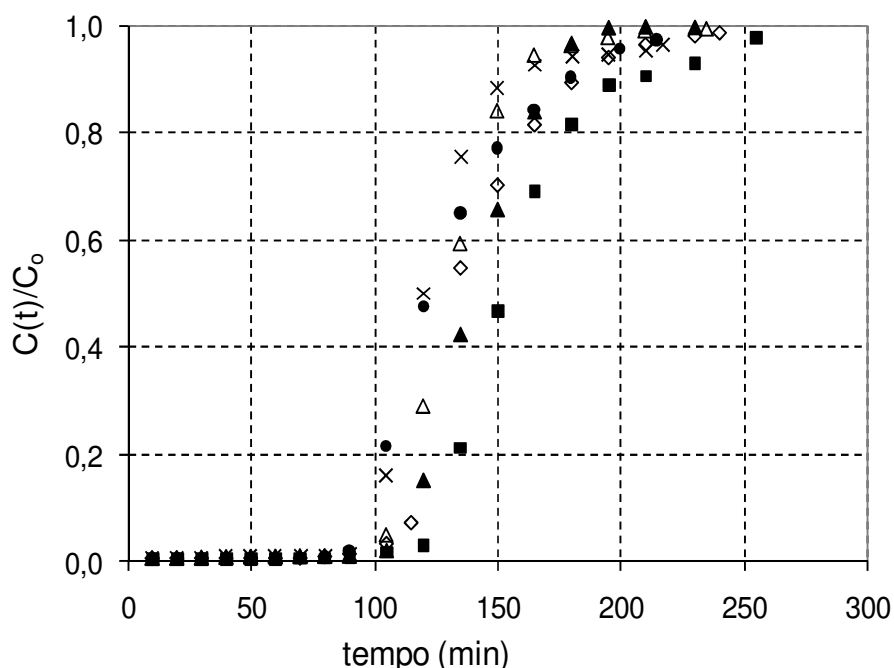


Figura 5.5.3.1 – Curvas de ruptura para os ensaios com proporção hexano (%):butanol (%) de (●) 0:100, (◇) 17:83, (■) 40:60, (△) 60:40, (×) 80:20, (▲) 100:0.

Nota-se na Figura 5.5.3.1, que as curvas tiveram um bom desempenho mesmo na presença de hexano puro, podendo ser visto até maior tempo de ruptura e de saturação na presença de misturas hexano:butanol, do que na presença de butanol apenas. Porém, de uma forma geral pode-se dizer que os ensaios tiveram comportamentos bem semelhantes.

As curvas apresentam-se com comportamento não muito distante da vertical, demonstrando que não se afastaram muito do comportamento ideal, indicando boa eficiência de troca. Como as concentrações e vazões não foram variadas uma análise destes parâmetros não pode ser feita. No entanto, como a vazão e concentração foram as melhores do ensaio de planejamento, uma melhor utilização da capacidade da resina deve ter ocorrido para justificar a diferença de inclinação e tempos de ruptura e saturação das curvas. Também, pode-se atribuir uma melhor eficiência de troca, ao fato de a viscosidade da solução diminuir com

a adição de hexano, sendo o transporte de ácido facilitado, eventualmente possibilitando uma taxa de troca mais eficiente, e uma melhor utilização da capacidade.

A fim de se fazer uma análise mais precisa dos resultados, as áreas e eficiências foram obtidas para as curvas, assim como feito nos estudos apresentados anteriormente. A Tabela 5.5.3.2 apresenta os valores obtidos.

Tabela 5.5.3.2 – Áreas A1, A2 e A3 e eficiências utilização (Ef) e recuperação (Er).

Proporção Hexano (%):butanol (%)	A1(g ácido)	A2 (g ácido)	A3 (g ácido)	Er	Ef
0:100	19,31	0,19	7,10	0,99	0,73
17:83	22,91	0,27	5,62	0,99	0,80
40:60	22,43	0,26	6,34	0,99	0,78
60:40	21,15	0,25	5,13	0,99	0,80
80:20	20,63	0,25	6,12	0,99	0,77
100:0	22,28	0,29	5,32	0,99	0,81

Observando a Tabela acima, pode-se ver claramente que a capacidade de recuperação (Er) em todos os casos foi de 99 %, sugerindo grande afinidade do ácido pela resina, uma vez que somente pouco soluto é eliminado na saída durante a troca iônica. Além disso, uma eficiência de utilização (Ef) entre 73 e 80 % foi obtida, um bom desempenho, devido principalmente aos parâmetros de operação, vazão (3,5 mL/min) e concentração da solução (6,5 %), que proporcionam melhor utilização da resina pela melhor possibilidade de acesso do ácido aos sítios da resina. De uma forma geral, todos os ensaios tiveram uma eficiência de utilização dentro de uma faixa estreita, sendo as melhores eficiências obtidas na presença de hexano.

Este comportamento pode ser, ao menos em parte, atribuído ao tipo de solvente utilizado, uma vez que o hexano é um solvente altamente apolar, e pouco

miscível em água, desta forma ele permite uma melhor solubilização do óleo e ácido, fazendo com que o óleo fique mais presente na solução que adsorvido na resina, diminuindo também a viscosidade da solução, e facilitando o transporte do ácido. Também, devido ao caráter muito apolar do solvente, este faz com que a concentração de água preferencialmente na resina (mais pronunciada quanto mais apolar o solvente) modifique o ambiente nos poros, gerando certo *swelling* (também devido afinidade entre o solvente e a matriz da resina) e ionização dos sítios e soluto, permitindo assim que o ácido tenha mais acessibilidade e melhor transporte pela resina até os sítios ativos, já que o óleo também é expulso da resina pelo alto teor de água na mesma, conforme já verificado no item 5.4.

Quanto à presença de óleo, notou-se que este também não exerceu influencia na remoção da acidez. A Figura 5.5.3.2 abaixo ilustra o comportamento do óleo. Tal comportamento foi notado em todos os ensaios.

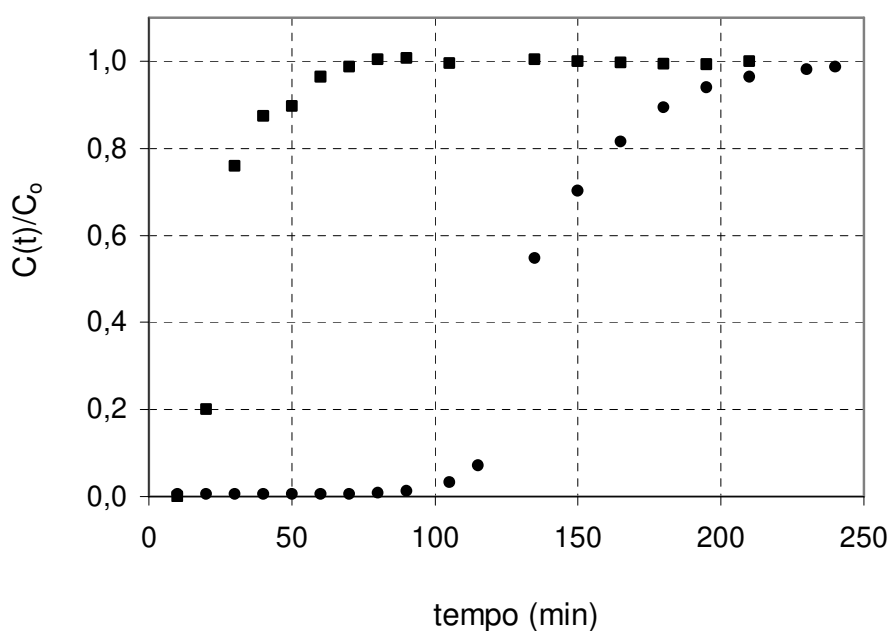


Figura 5.5.3.2 - Curva de ruptura para o ensaio de proporção hexano:butanol 17:83. Curva de ruptura para o óleo (■), curva de ruptura para o ácido (●).

Nota-se na Figura 5.5.3.2, que o óleo, assim como no outros estudos já apresentados, é eliminado rapidamente e totalmente na solução de saída, sofrendo apenas pequena adsorção física no início do processo. O óleo não atua como barreira, nem compete com a remoção do ácido, uma vez que a remoção deste último, continua por um longo tempo ainda após a saturação do óleo.

Como forma adicional de análise do comportamento em coluna, o cálculo da água formada na troca iônica também foi obtido para estas curvas de ruptura.

A Figura 5.5.3.3 abaixo ilustra tal comportamento.

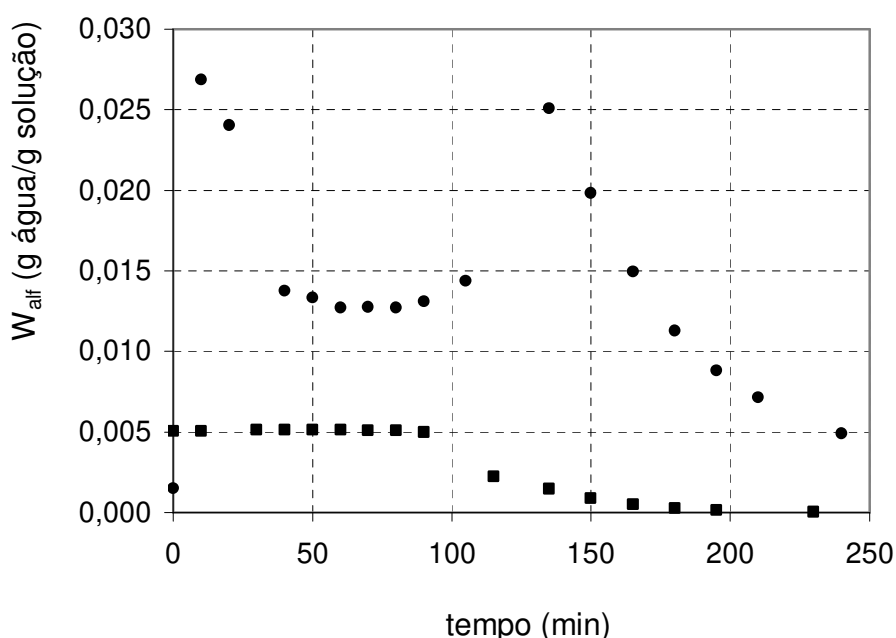


Figura 5.5.3.3 – Comportamento da água no ensaio com solvente de proporção hexano:butanol 17:83. (■) Curva de água formada na troca iônica e (●) curva de água total na solução de saída.

Nas Figuras 5.5.3.2 e 5.5.3.3, nota-se um comportamento semelhante ao discutido no estudo anterior. A quantidade de água formada pela troca iônica tem um valor maior e constante até o início da ruptura, quando a troca iônica perde a eficiência, decaindo assim o teor de água formada. Além disso, o teor de água cai no sistema até a total adsorção do óleo, pois conforme a troca iônica ocorre, a

cadeia apolar de ácidos fixos à resina se concentram na mesma, e devido à presença do óleo adsorvido, a resina passa a ser um meio pouco mais hidrofóbico, assim água é eliminada da resina fazendo com que haja um aumento de água na solução que sai do sistema, chegando a um pico no momento após a ruptura ocorrer, quando diminui a geração de água, voltando a partir daí o teor de água na solução de saída a decair.

Pode-se sutilmente notar na Figura 5.5.3.3 que entre o momento em que o teor de água na solução de saída aumenta, até a ruptura, também o teor de óleo fica ligeiramente acima de 1, pois, acredita-se que nesta fase o óleo adsorvido fisicamente inicialmente na resina, seja um pouco desorvido, indo para a solução, expulso pela formação e concentração de água na resina devido a troca iônica.

Este comportamento é ainda mais pronunciado quanto mais apolar se torna o solvente, pois o óleo fica com maior afinidade pelo solvente apolar que pela fase resina com alta concentração de água. Conforme mais apolar o solvente menos eliminação de água se tem na solução de saída, a água fica mais concentrada na resina. As Figuras 5.5.3.4 e 5.5.3.5 a seguir demonstram o comportamento para o caso do solvente 100 % hexano. (Demais dados vide Apêndice VIII)

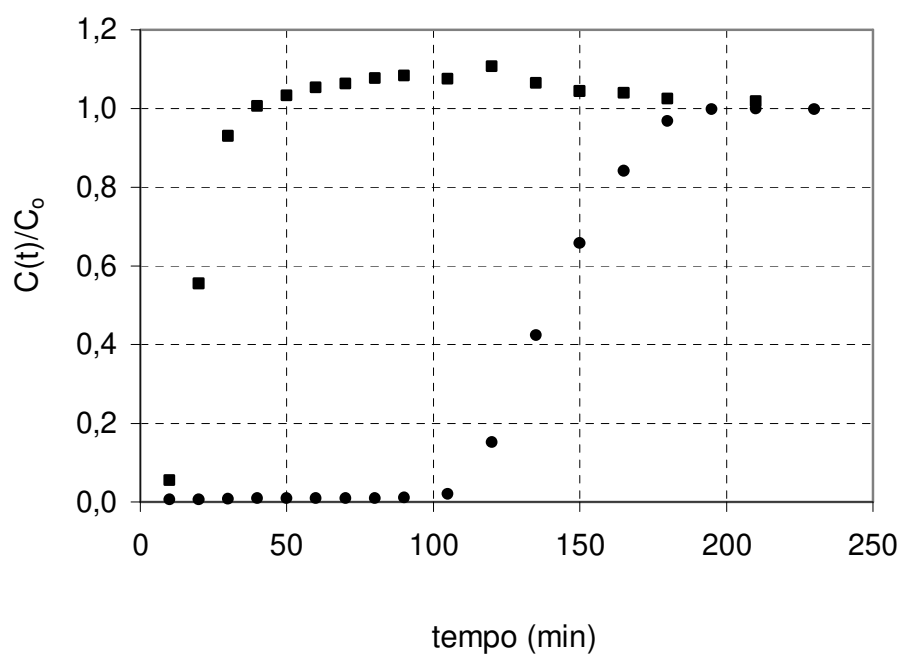


Figura 5.5.3.4 - Curva de ruptura para o ensaio de proporção hexano:butanol 100:0. Curva de ruptura para o óleo (■), curva de ruptura para o ácido (●).

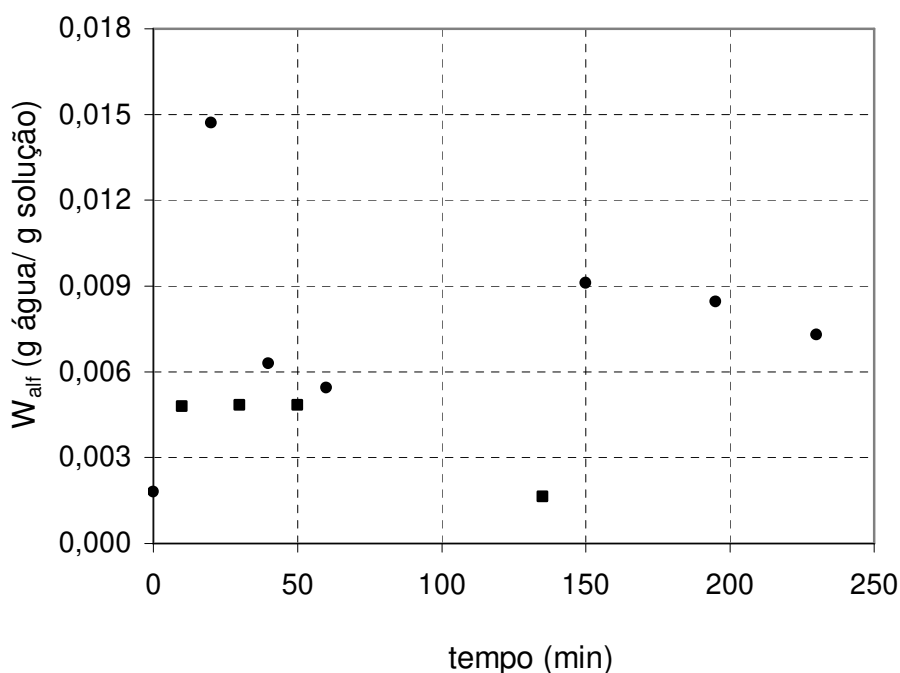


Figura 5.5.3.5 – Comportamento da água no ensaio de proporção hexano:butanol 100:0. (■) Curva de água formada na troca iônica e (●) curva de água total na solução de saída.

Nas Figuras 5.5.3.4 e 5.5.3.5, nota-se que até o óleo ser totalmente adsorvido, o teor de água na solução de saída diminui até próximo ao teor de água formada na troca iônica. Isso ocorreu pois conforme mais apolar o meio a ser utilizado, menos água deve ser admitida na resina inicialmente para garantir a não separação de fases ao longo do processo, e a solução sendo mais apolar, ao percolar a resina inicial, remove menos água da mesma, permitindo que o teor de água na solução de saída chegasse a níveis próximos ao valor de teor de água formada na troca iônica. Além disso, como o solvente é muito apolar, a água tende a ficar na fase resina, saindo cada vez menos água na solução de saída da coluna.

Até a ruptura, o teor de água formada é constante e alto, diminuindo após o tempo de ruptura, uma vez que a troca iônica se torna menos eficiente. Também nota-se claramente, que o teor de água na solução de saída aumenta logo após a

total adsorção do óleo, até a ruptura, porém, não é um aumento muito brusco como nos casos anteriores, uma vez que pelo fato de o solvente ser muito apolar, a água presente na resina ainda prefere permanecer nesta, por mais que este meio esteja com caráter mais hidrofóbico devido à presença do ácido nos poros e o óleo adsorvido fisicamente. Por este mesmo motivo, a água é removida da resina pela solução que a percola mais lentamente, como se vê na queda pequena que tem o teor de água na solução de saída mais para o final do processo. Além disso, nota-se na Figura 5.5.3.4 que desde a saturação com óleo até a ruptura do ácido, os níveis de óleo foram levemente acima de 1, na saída da coluna, mas mais pronunciado que nos demais estudos, o que reflete que a formação de água da troca iônica faz com que o óleo seja expulso da resina, indo para solução onde este tem mais afinidade, principalmente em meio com 100 % de hexano.

Desta forma, pode-se dizer que a presença de certa quantidade de água em solvente apolares, permite um melhor transporte pela resina devido ao ambiente formado nos poros, que permite concentrar água, e gerar certo *swelling* e ionização dos íons envolvidos. Por este motivo, o óleo também deve ser menos adsorvido na resina e gerar menor impedimento ao transporte de ácido. Além disso, a menor viscosidade causada pela presença do hexano, também auxilia num melhor transporte. Com base nisto, e utilizando condições de operação ótimas, uma melhor eficiência de utilização da coluna pode ser obtida, para este grupo de estudos em comparação aos anteriores.

De forma geral, pode-se concluir que o processo de desacidificação de óleos diretamente empregando-se resina é um processo viável, podendo ser utilizado no processo diferentes configurações de mistura de solventes, permitindo inclusive que o hexano utilizado na extração do óleo da semente não precise ser eliminado do processo antes do refino, como usualmente é feito hoje nas tecnologias existentes, poupando assim energia e etapas no processo de refino de óleos.

5.5.4 – MODELAGEM DAS CURVAS DE RUPTURA

Conforme já mencionado, o ajuste das curvas de ruptura foi feito não só para os ensaios aqui apresentados, mas também para ensaios realizados em estudo prévio (CREN, 2005). Desta forma, os ajustes dos dados serão apresentados a seguir e discutidos conforme o grupo de estudo escolhido. Para os ajustes foi utilizado o pacote CHROMATOGRAPHY do ASPEN[®], considerando o modelo apresentado em 3.6.3.

Em todos os casos, os erros de ajustes foram calculados segundo equação 5.5.4.1 apresentada abaixo:

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{(C(t)/C_o)_{\text{exp}} - (C(t)/C_o)_{\text{ajuste}}}{(C(t)/C_o)_{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (5.5.4.1)$$

A seguir, serão apresentados e discutidos os ajustes realizados para as curvas de ruptura apresentadas em 5.5.1 a 5.5.3, além do ajuste para os ensaios realizados com o ácido oléico + etanol.

5.5.4.1 – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA COM SOLVENTE ETANOL

Neste item serão discutidos e apresentados os dados de ruptura obtidos em estudo prévio (mestrado) para o sistema etanol + ácido oléico. Os dados foram obtidos de um planejamento experimental 2², no qual parâmetros como vazão e concentração de ácido na solução foram variados (CREN, 2005).

A estratégia utilizada no ajuste foi empregar a difusividade efetiva nos poros da resina (D_{ef}) como parâmetro de ajuste. Os demais parâmetros foram retirados diretamente da literatura, como as constantes do modelo de Langmuir (CREN e MEIRELLES, 2005), ou obtidos a partir de correlações disponíveis na literatura, como no caso da difusividade do ácido na fase líquida (KOCHERGINSKY e

GRISHCHENKO, 2000) do coeficiente de dispersão axial (CUSSLER, 1997). A equação 5.5.4.1.1 abaixo, apresenta o modelo de Langmuir para o sistema etanol – ácido oléico – resina aniônica forte Amberlyst A26 OH (CREN e MEIRELLES, 2005).

$$q^* = \frac{1,32.W_{gjf}}{2,60 \times 10^{-6} + W_{gjf}} \quad (5.5.4.1.1)$$

A equação 3.6.3.21 foi utilizada para estimar a difusividade do ácido oléico na solução (KOCHERGINSKY e GRISHCHENKO, 2000), considerando as propriedades da solução, como viscosidade (equação 3.6.3.20) e densidade (equação 3.6.3.19), (AMORIM *et al.*, 2005, NÓBREGA *et al.*, 2007). Os valores de coeficiente de dispersão axial foram obtidos a partir da correlação contida na Figura 3.6.3.3 da referência (CUSSLER, 1997). Os valores destes parâmetros obtidos da literatura, assim como os valores ajustados de D_{ef} , encontram-se na Tabela 5.5.4.1.1. No caso do coeficiente de dispersão axial, considerou-se toda a faixa de variação indicada na Figura supra-mencionada, por isso a incerteza deste parâmetro é elevada, como indicado na Tabela 5.5.4.1.1.

Para uma comparação mais acurada dos dados de ruptura, assim como feito com os dados experimentais, a partir das curvas ajustadas também foi possível obter as áreas e eficiências, conforme descrito em 3.6.3, sendo assim uma discussão comparativa pode ser feita entre as curvas experimentais e ajustadas. Os valores de capacidade da resina em coluna também foram obtidos para as curvas ajustadas e experimentais, conforme descrito no item 3.6.3.

A partir das capacidades calculadas em coluna, pode-se fazer comparações com relação à capacidade obtida nos ensaios de equilíbrio (q_m). Assim, a razão entre capacidade obtida na coluna e capacidade de equilíbrio também pode ser calculada (C_c/q_m), assim como a razão entre a capacidade utilizada eficientemente (até o ponto de ruptura $C(t)/C_o = 0,1$), caracterizada pela área A1, e a de equilíbrio (C_{A1}/q_m).

A seguir algumas curvas ajustadas serão apresentadas como forma ilustrativa (Figuras 5.5.4.1.1 e 5.5.4.1.2). O comportamento apresentado para estas curvas com relação ao ajuste reflete o comportamento observado nas demais curvas. (Demais dados vide Apêndice X).

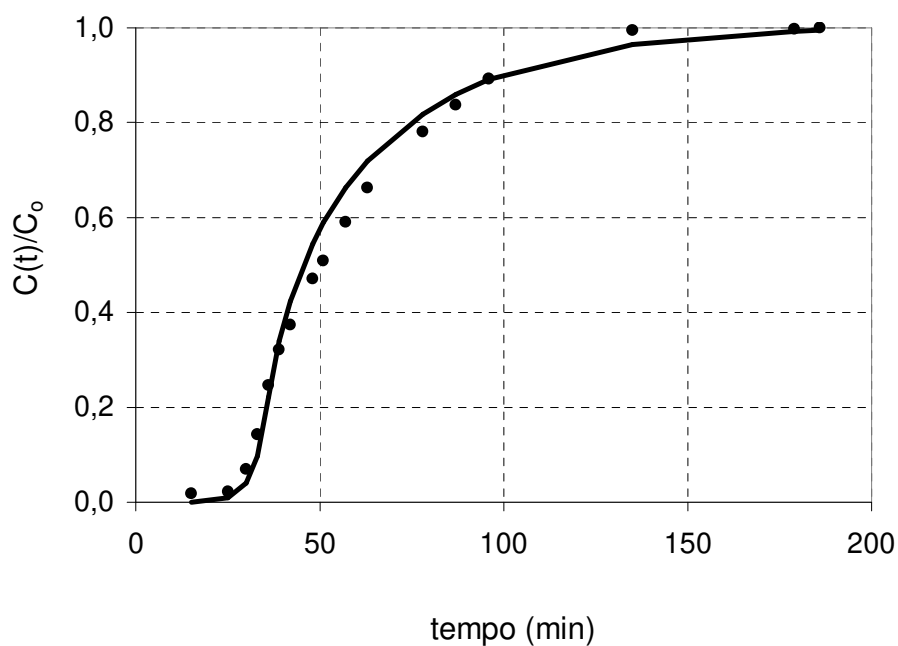


Figura 5.5.4.1.1 - Curvas de ruptura experimental e ajustada para o ensaio do mestrado em sistema etanólico de vazão = 31mL/min e teor de ácido $C_0 = 4\%$ (● experimental, _ modelo).

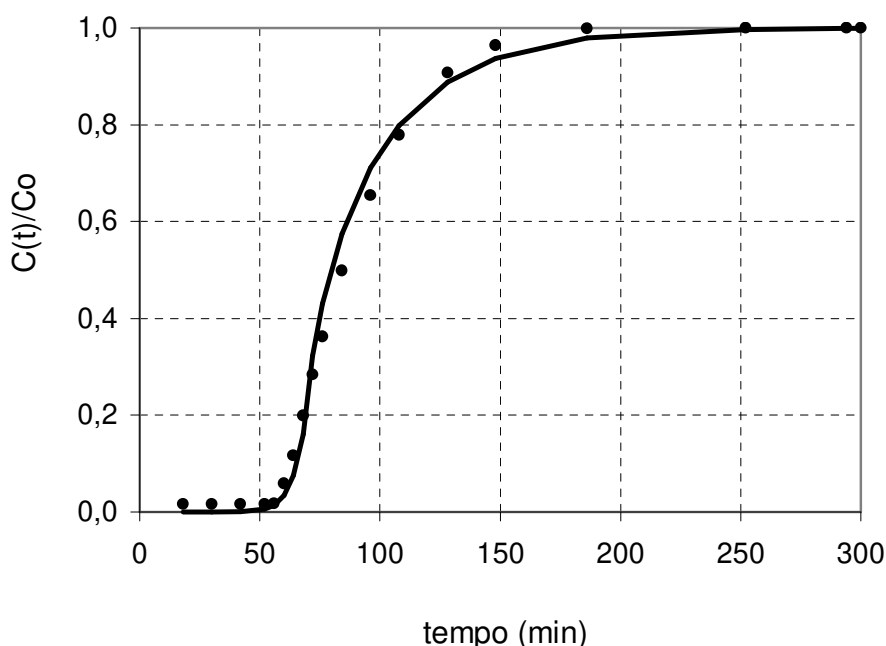


Figura 5.5.4.1.2 - Curva de ruptura experimental e ajustada para o ensaio do mestrado em sistema etanólico de vazão = 16,5 mL/min e teor de ácido $C_0 = 5\%$ (● experimental, _ modelo).

Pode-se notar que o modelo utilizado descreveu bem o comportamento dos dados experimentais, sendo obtido um erro de ajuste entre 7,0 % e 33 %. Na literatura, erros de ajustes de curvas de ruptura entre 0 % e 45 % foram encontrados por HAMDAOUI (2008). Os desvios mais elevados, explicam-se principalmente pela diferença entre o ajuste e os dados experimental na região de baixa acidez, no início da curva. Nesta região, os valores de concentração são muito pequenos, de forma que pequenas diferenças entre os valores experimentais e os do modelo geram erros relativos elevados, como demonstra os cálculos pela equação 5.5.4.1.

A análise do formato das curvas de ruptura, fornece informações sobre o desempenho da adsorção em leito fixo. Conforme FOUST *et.al.* (1982), o coeficiente angular da curva é uma função da velocidade de adsorção, sendo que um soluto que é adsorvido muito rapidamente gera uma curva quase vertical.

Conforme já mencionado anteriormente, a forma das curvas de ruptura também reflete influências do equilíbrio e da cinética de adsorção, sendo que quanto mais vertical for a curva no ponto de ruptura, mais favorável é o processo, ou seja, maior é a preferência do soluto pela resina, a troca iônica é rápida e há um menor efeito combinado de resistência externa à transferência de massa e dispersão axial. Neste caso o coeficiente de dispersão axial, E_z , deve ser pequeno ou então, o número de Peclet, Pe , deve ter valor alto ($Pe = \frac{v_L \cdot H}{E_z} > 100$).

A Tabela 5.5.4.1.1 abaixo, reúne todos os dados obtidos da análise das curvas, quanto a razões entre capacidades, eficiências (E_r e E_f), D_m , E_z , capacidades e D_{ef} , este último parâmetro ajustado pelo modelo. Nestes ensaios o leito teve uma altura de 54 cm.

Tabela 5.5.4.1.1 – Comparação entre parâmetros obtidos das curvas experimentais e ajustados do ensaio em solvente etanólico + ácido oléico (mestrado). Valores de eficiências (E_r) e (E_f), capacidades, razão entre capacidades (C_{A1}/q_m e C_c/q_m) e valores dos parâmetros do modelo D_m , D_{ef} e E_z .

Ensaio		C_{A1}/q_m (%)		C_c/q_m (%)		E_r		E_f		Capacidade (g ácido/g resina seca)		D_m (m ² /s)	D_{ef} (m ² /s)	E_z (m ² /s)
Co (%)	Vazão (ml/min)	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	X 10 ¹⁰	X 10 ¹²	X 10 ⁶
4	19	54	58	93	88	0,98	0,99	0,58	0,66	1,23	1,17	2,87	4,47	1,38 ± 0,78
6	19	57	61	98	93,5	0,98	0,99	0,58	0,65	1,29	1,24	2,72	6,03	1,38 ± 0,78
4	31	46	49	88	89	0,98	0,99	0,53	0,56	1,17	1,18	2,87	4,72	1,37 ± 0,58
6	31	48	51	92	94	0,98	0,99	0,53	0,55	1,22	1,24	2,72	6,33	1,37 ± 0,58
5	16,5	61	65	89	90	0,98	0,99	0,69	0,72	1,18	1,20	2,83	5,08	1,20 ± 0,68
5	33	41	45	86	85	0,98	0,99	0,48	0,53	1,13	1,12	2,83	5,47	1,47 ± 0,62
3,5	25	55	57,5	85	86	0,98	0,99	0,64	0,67	1,13	1,14	2,90	4,47	1,10 ± 0,47
6,5	25	50	57	92	95	0,98	0,99	0,55	0,60	1,22	1,26	2,67	6,33	1,10 ± 0,47
5	25	56	56	93	91	0,98	0,99	0,61	0,61	1,23	1,21	2,83	5,63	1,10 ± 0,47
5	25	49	55	93	91	0,98	0,99	0,52	0,60	1,24	1,21	2,83	5,08	1,10 ± 0,47
5	25	49	55	89	88	0,98	0,99	0,55	0,62	1,18	1,17	2,83	5,10	1,10 ± 0,47

Conforme se pode notar na Tabela 5.5.4.1.1, de uma forma geral, os valores obtidos no ajuste e experimentalmente para as eficiências de recuperação foram muito parecidos, mas os correspondentes para a eficiência de utilização foram um pouco diferentes. Isso porque as áreas A1, A2 e A3, obtidas das curvas de ruptura, foram um pouco diferentes. Os erros relativos entre as áreas das curvas ajustadas e experimentais foram de no máximo 14 % para área A1, mas de até 60 % para a área A2 e de até 23 % para a área A3, sendo as duas últimas as responsáveis pelas maiores diferenças nas eficiências, assim como no erro de ajuste. Os erros relativos entre os valores experimentais e ajustados para as eficiências foram, de até 1,5 % para E_r e de até 16 % para E_f . Apesar do desvio entre os valores experimentais e ajustados, as tendências dos valores de E_r e E_f são as mesmas para ambos os casos, uma vez que o melhor experimento com relação às eficiências, tanto pelas curvas ajustadas quanto pelas experimentais, foi o ensaio com vazão 16,5 mL/min e teor de ácido de $C_o = 5\%$ e o pior foi o realizado a vazão de 33 mL/min e teor de ácido de $C_o = 5\%$. Desta forma as conclusões são as mesmas para ambos os casos.

Nota-se que a eficiência de recuperação gira em torno de 98 e 99 %, para as curvas experimentais e ajustadas, respectivamente, indicando uma grande afinidade entre o ácido e a resina, sendo um mínimo de ácido perdido na saída durante a operação eficiente da coluna. Quanto à eficiência de utilização, os valores giraram em torno de 48 a 69 % para as curvas experimentais e 53 a 72 % para as curvas ajustadas. Embora o modelo super estime o desempenho da resina, a mesma tendência de comportamento é obtida nas curvas experimentais e ajustadas, conforme já mencionado. Em todos os casos praticamente mais que 50 % da coluna foi utilizada eficientemente para remoção de ácido. Em geral, houve um considerável valor para a área A3, a qual descreve a capacidade da coluna utilizada de forma não eficiente, provavelmente devido aos elevados valores de vazão empregados nos ensaios.

Os valores observados para as eficiências em meio etanólico, mostram-se coerentes com os valores obtidos em meio butanólico ou em misturas butanol + hexano. Eficiência de recuperação (E_r) acima de 98 % foram obtidas em todos os

casos, já as de utilização (E_f) variaram conforme as características de operação e meio reacional. Quando menores vazões e maiores concentrações foram utilizadas, em meios menos viscosos, maiores foram as eficiências de utilização (E_f), chegando a valores próximos a 80 %. Pois em concentrações maiores, maior o gradiente de concentração, logo maior a taxa de troca; com mais soluto disponível. Com menores vazões o tempo de residência do soluto na coluna aumenta, aumentando a possibilidade de acesso aos sítios; da mesma forma, se a viscosidade do meio é baixa, mais fácil é a mobilidade e com isso o transporte do soluto.

Quanto aos parâmetros do modelo que foram fixados (E_z e D_m) e o que foi obtido no ajuste (D_{ef}), nota-se que os valores de difusividade no líquido (D_m) estão coerentes, uma vez que sua ordem de grandeza está próxima de valores da literatura para difusividade em líquidos de sistemas similares, sendo o valor de D_m de ácido oléico em óleo da ordem de $2,60 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ e em octano de $5,83 \times 10^{-10}$ (KOCHERGINSKY e GRISHCHENKO, 2000). Também é coerente a ordem de grandeza de D_m e D_{ef} , sendo D_{ef} menor que D_m .

Como forma ilustrativa, para um dos ensaios em coluna (vazão 19 mL/min e teor de ácido de 4 %), realizou-se o ajuste de D_{ef} , em duas situações extremas para valores de D_m , sendo considerado um desvio de 10 % para a estimativa deste parâmetro, com isso, pode-se verificar se o valor de D_m exerce grande influência para obtenção de D_{ef} do ajuste. Assim, o ajuste de D_{ef} foi realizado no extremo mínimo de $D_m = 2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, e máximo de $3,17 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo obtidos valores de $D_{ef} = 4,45 \times 10^{-12}$ e $4,47 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Isso mostra que a variação em D_m , não influi muito no valor de D_{ef} ajustado, sendo o valor obtido no ajuste o que realmente descreve melhor os dados experimentais, já que variação em outros parâmetros estimados que compõe o ajuste como, D_m e E_z , não influenciaram no valor de D_{ef} , mesmo considerando desvios dos parâmetros estimados. Sendo assim, a justificativa para variações obtidas nos valores de D_{ef} ajustado dos ensaios de ruptura, com relação aos valores obtidos na cinética, só pode ser gerado por fenômenos de transferência de massa distintos em cada caso, e não pela influência dos parâmetros fixados (D_m e E_z).

Nota-se que quanto maior a concentração inicial da solução, menor o valor de D_m , isso ocorre devido o aumento da viscosidade na solução, o que diminui a transferência de massa pelo líquido. De forma contrária, o valor de D_{ef} tende a aumentar com o aumento da concentração. Logo enquanto o valor de D_m decresce, o valor de D_{ef} tende a crescer, confirmando observações feitas por autores como HAMDAOUI (2008), SINGH e PANT (2006).

HAMDAOUI (2008), determinou curvas de ruptura para a adsorção de íons Cu^{+2} a partir de soluções aquosas de sulfato de cobre com o emprego de resina catiônica e constatou um aumento da difusividade efetiva de $1,5 \times 10^{-4} m^2/min$ para $1,96 \times 10^{-11} m^2/min$ com o aumento da concentração inicial de sal de 150 para 250 mg/l.

SINGH e PANT (2006), investigaram curvas de ruptura para a adsorção de arsênico de soluções aquosas contendo arsenito de sódio empregando alumina ativada impregnada com oxido de ferro. Neste caso, constatou-se que um aumento de 50 % na concentração de sal triplicou o valor de difusividade nos poros (vide Tabela 5 do referido artigo).

A literatura reporta e explica comportamento semelhante ao obtido para o aumento da difusividade efetiva com a concentração. Segundo HELFERICH (1962), um fenômeno interessante é a dependência do coeficiente de difusão em resinas de troca iônica com relação à concentração da solução. Foi observado que quando a concentração da solução aumenta, a tendência do teor de água livre na resina é decrescer, pois o aumento da concentração diminui a diferença de pressão osmótica entre o interior da resina e o meio externo. Assim, um correspondente decréscimo no coeficiente de difusão deveria ocorrer. Isso é verdade para o co-íon, mas para o coeficiente de difusão do contra-íon ocorre um aumento com a concentração. Este aumento aparentemente ocorre por causa do aumento da concentração de co-íon nos poros, que facilitaria a difusão do contra-íon no interior do sólido.

Duas explicações para o comportamento da difusão intrapartícula do contra-íon são obtidas, segundo SCHLOGL e SPIEGLER, citados por HELFERICH (1962), respectivamente. A primeira diz que o aumento da

concentração de co-íons nos poros, auxiliaria no transporte do contra-íon inicialmente fixado em um sítio para outro sítio ativo mais interno. A maior concentração de co-íons, facilitaria a desconexão de contra-íons já conectados a certos sítios ativos, liberando estes sítios para outros contra-íons que chegam ao poro, enquanto os contra-íons anteriores estariam disponíveis para migrar ainda mais para o interior do poro e alcançar sítios mais distantes. Isso seria mais pronunciado quanto maior a concentração na solução, pois aumentaria a concentração de co-íons nos poros e com isso maior transporte ocorreria de contra-íons no interior dos poros. A outra explicação, seria que nos poros da resina, por esta possuir uma matriz interligada (crosslinked), há regiões onde o contra-íon se fixa ao sítio, (nestas regiões mais interligadas), sendo que a mobilidade nestes casos fica dificultada. Porém, na matriz também há regiões menos interligadas, onde a solução com contra-íons ainda não fixados se acumula nos poros, e nestes casos (contra-íons não fixados), sua mobilidade é bem maior. Logo no agregado destes dois fenômenos no interior dos poros, quanto maior a concentração do contra-íon na solução, maior a concentração dos contra-íons de maior mobilidade nos poros, e assim um maior transporte global seria observado nos poros da resina.

Em concentrações mais elevadas estes efeitos parecem atingir um valor limite, de forma que a difusividade para de variar significativamente com a concentração.

Também na literatura foi encontrado comportamento oposto ao obtido neste trabalho para os valores de D_{ef} ajustados. Ou seja, com o aumento da concentração, ocorreu diminuição da D_{ef} (ANTONIO LUCAS *et al.*, 1997a). Neste caso, a justificativa apresentada pelos autores está relacionada ao fato de a difusão em líquido ser afetada pela viscosidade, conseqüentemente a D_{ef} também seguiria o mesmo comportamento.

Quanto ao valor de D_{ef} , que foi ajustado, este pode ser comparado ao valor de D_{ef} obtido dos ensaios de cinética. A Figura 5.5.4.1.3 a seguir apresenta a comparação entre os valores de D_{ef} dos experimentos cinéticos e dos obtidos pelo ajuste das curvas de ruptura.

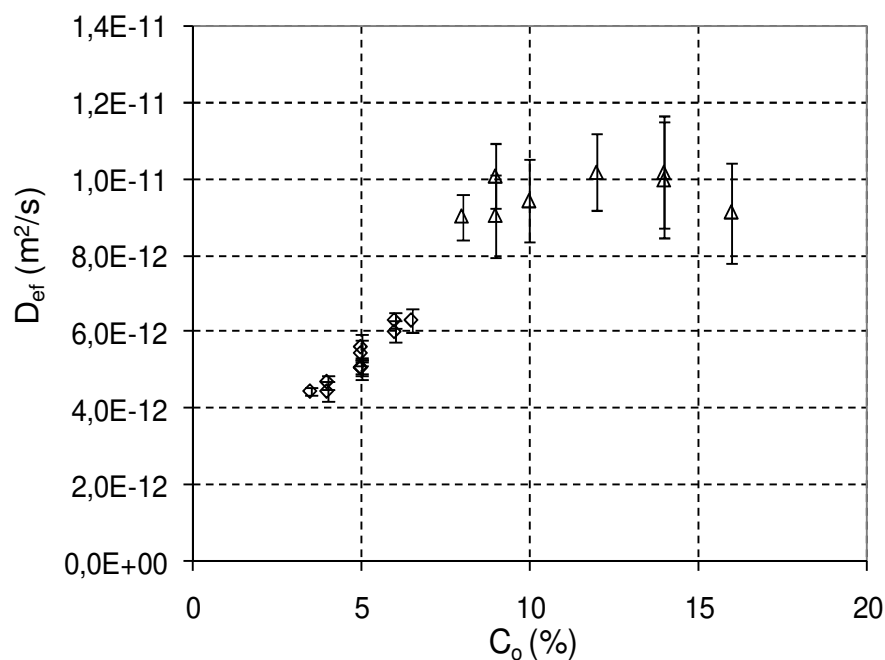


Figura 5.5.4.1.3. – Comportamento da difusividade efetiva (D_{ef}) com relação à acidez na solução inicial. (Δ) dados modelados nos ensaios de cinética e ($\circ$) dados obtidos a partir das curvas de ruptura.

Conforme pode ser visto na Figura 5.5.4.1.3, os valores obtidos para D_{ef} em ensaios cinéticos não variaram com relação à concentração e tiveram valores maiores que os obtidos no ajuste de ruptura. Já os valores obtidos no ajuste de ruptura tiveram variação com relação à concentração.

Na literatura conforme já mencionado, foram encontrados comportamentos quanto a D_{ef} e a concentração, que mostram o aumento dos valores de D_{ef} com a concentração, juntamente com um pequeno aumento no coeficiente de transferência de massa, (SINGH e PANT, 2006 e HAMDAOUI, 2008). Tal comportamento foi observado para os valores ajustados de D_{ef} . HAMDAOUI (2008) reporta que um aumento de concentração de cerca de 1,7 vezes, gera um aumento no valor de D_{ef} de cerca de 31 %. O valor médio de D_{ef} obtido na modelagem dos ensaios de ruptura do presente trabalho foi $5,7 \times 10^{-12} m^2/s$ e nos

ensaios cinéticos foi $9,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, uma diferença de aproximadamente 40 %, para um aumento na concentração de cerca de 4,5 vezes.

No caso da troca iônica, outros mecanismos de transferência de massa se tornam importantes e podem afetar o valor de difusividade no interior dos poros, conforme discutido anteriormente segundo observações de HELFERICH (1962), que explica o comportamento observado de aumento de difusividade efetiva com a concentração da solução. Segundo HAMDAOUI (2008) em muitos casos práticos, a transferência de massa é controlada pela combinação de resistências e conseqüentemente cada passo precisa ser considerado. É necessário identificar o passo limitante que controla a cinética de remoção com relação à taxa de reação, difusão intrapartícula e difusão externa.

Quanto à obtenção de valores menores de D_{ef} pela modelagem de ruptura, em comparação aos valores obtidos para os ensaios cinéticos em batelada, pode-se dizer que a diferença entre os dados em batelada e em coluna foi provavelmente causada pela diferença de mecanismo de transferência de massa que prevalece em cada sistema. Em leito, o mecanismo de transferência de massa intrapartícula é combinado com o efeito da dispersão axial, este último mecanismo não ocorre no sistema em batelada. Por isso valores maiores em batelada são obtidos, pois não possuem o efeito da dispersão axial que sabe-se ser responsável por diminuição na transferência de massa aos poros, podendo assim diminuir a D_{ef} obtidas em coluna quando comparada com sistemas em batelada. (OSTROSKI, 2008).

No ensaio em batelada realizado para determinar a D_{ef} , a resistência externa de transferência de massa foi considerado desprezível, devido à agitação imposta nos ensaios, sendo predominante apenas a difusão intrapartícula. Os valores de D_{ef} não variaram com relação à concentração estudada, uma vez que a viscosidade não variou muito nos ensaios.

Já nos ensaios em coluna, os efeitos de transferência de massa predominantes ou desprezíveis são difíceis de serem identificados, além de possuir influência da dispersão na transferência de massa, podendo estes fatores exercerem influência para a determinação do valor de D_{ef} .

Visto isso, acredita-se que os valores obtidos para D_{ef} , pelos diferentes métodos mostram-se coerentes.

Quanto ao valor do coeficiente de dispersão axial, nota-se na Tabela 5.5.4.1.1 que são valores relativamente pequenos, sendo que na região estudada (baixo Reynolds) a dispersão é influenciada também pela difusão e não só pela vazão (velocidade). Desta forma, para estes ensaios, pela definição já apresentada na equação 3.6.3.8, o valor de Peclet, parâmetro que quantifica a dispersão axial em escoamento em leitos, varia na faixa de 170 a 280. Sendo nesta ordem de grandeza, segundo a Tabela 3.6.3.1, o efeito da dispersão axial é muito pequeno (conforme verificado nos valores de E_z), possuindo o escoamento um pequeno grau de mistura (SOUZA, 1997), o que explica certa inclinação das curvas de ruptura, uma vez que mesmo o pequeno grau de mistura proporcionado pela dispersão, pode alterar a transferência de massa do líquido para o poro, tornando menos eficiente a remoção de acidez pela coluna de resina, o que também explica os valores relativamente altos de área A3 obtidos, região na qual a coluna de resina opera não-eficientemente (RUTHVEN, 1984). Para um melhor desempenho vazões de escoamento menores e que gerem baixa dispersão seriam necessárias.

Na literatura pode-se encontrar valores de E_z (coeficiente de dispersão axial) para alguns compostos em escoamento em leito. Segundo BIAZUS *et al.*, (2006) o valor de E_z para amilase em coluna cromatográfica de resina de troca iônica foi da ordem de $8,87 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e $Pe = 1,88$, já para íons metálicos como Cr^{+3} , Cu, arsênico, valores da ordem de $1,20 \times 10^{-6}$ a $1,20 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ foram encontrados (GAZOLA *et al.*, 2006, SILVA *et al.*, 2002, SINGH e PANT 2006). A faixa de valores de coeficientes de dispersão axial utilizadas no presente caso para a modelagem das curvas de ruptura, apresenta uma ordem de grandeza intermediária entre os resultados supra-mencionados, um resultado coerente com a diferença de tamanho das espécies consideradas, a saber, uma enzima, um ácido graxo e íons metálicos.

Como se vê na Tabela 5.5.4.1.1, os valores calculados para E_z , tiveram desvios consideráveis, porém, tal intervalo de valores de E_z não altera

significativamente o valor de D_{ef} , ajustado, nem a curva de ruptura ajustada. Como forma ilustrativa deste comportamento, para o ensaio 2 (6 % acidez e 19 mL/min) realizou-se o ajuste de D_{ef} para os valores extremos de E_z , a saber, (2,16 e 0,60) $\times 10^{-6}$ m²/s, os valores de D_{ef} obtidos do ajuste para os respectivos valores de E_z foram, $6,03 \times 10^{-12}$ m²/s e $6,02 \times 10^{-12}$ m²/s, isso mostra que os valores são praticamente os mesmos para a faixa de E_z considerada, sendo que mesmo o elevado desvio considerado para o parâmetro E_z , não exerce influência sobre o valor ajustado de D_{ef} . Isso reforça a distinção entre os fundamentos que baseiam cada parâmetro, sendo que a D_{ef} é um parâmetro dependente das propriedades físicas do meio (componentes, viscosidade, densidade), já E_z é um parâmetro principalmente dependente das propriedades de escoamento (vazão, Reynolds) a que o sistema é submetido, assim como das propriedades físicas também.

Quanto aos valores de capacidade para a coluna de resina, obtidos tanto da curva de ruptura experimental quanto da curva ajustada, ambos podem ser comparados com o valor de capacidade obtido no equilíbrio (q_m) para o mesmo sistema. Desta forma, nos ensaios de equilíbrio para sistemas etanólicos com ácido oléico, estudo realizado em trabalho prévio (CREN e MEIRELLES, 2005), valor de q_m de 1,32 g ácido/g resina seca foi obtido, o qual será comparado às capacidades obtidas em coluna.

Pode-se notar que em concentrações maiores e vazões menores, a razão C_{A1}/q_m , foi maior, com uma utilização eficiente da capacidade total da resina na ordem de 57 e 61 % nas curvas experimentais e de 61 a 65 % nas curvas modeladas. Isso ocorre, pois a vazões menores, o tempo de residência do soluto na coluna é maior e suficiente para que a transferência de massa ocorra até os sítios, eficientemente. Além disso, com a alta concentração, o gradiente de concentração é maior, fazendo com que a taxa de transferência de massa na resina seja alta. Pode-se notar nas curvas, que diferenças nas suas inclinações, refletem influência da vazão, principalmente na transferência de massa. VAZQUEZ *et al.* (2006) relatam diminuições na capacidade em coluna de até 60% para aumentos na vazão de até 80 %. Por este motivo, as curvas com maior vazão, exemplo do ensaio com $C_0 = 5$ % e vazão 33 mL/min, geralmente são

menos inclinadas, apresentando valor de capacidade em coluna baixo ($C_c/q_m = 85\%$, com 15% de desvio da capacidade q_m), assim como para capacidade utilizada eficientemente ($C_{A1}/q_m = 45\%$), pois o ácido não tem o tempo de contato para ser removido eficientemente, gerando também valores maiores de dispersão.

Segundo OSTROSKI *et al.* (2008), a concentração, além de afetar a transferência de massa, através da taxa de troca, também afeta a capacidade. O processo de difusão é dependente da concentração, em função do gradiente de concentração, sendo que em concentrações menores foi verificado que a capacidade total da resina determinada no equilíbrio (q_m) não foi completamente utilizada em coluna $C_c/q_m < 90\%$. Com menor concentração, menos ácido esta disponível para troca, logo a remoção não se dá eficientemente, sendo a capacidade da resina subutilizada.

De uma forma geral, na razão C_{A1}/q_m , todos os casos giraram entre 44 a 65 %, refletindo que pelo menos metade da capacidade da resina total determinada no equilíbrio (q_m) é utilizada eficientemente. STABY *et al.* (2005) citaram que para remoção de proteína em resina de troca iônica, essa razão variou de 40 a 80 %, em função da vazão.

Para a razão C_c/q_m , os valores experimentais variaram de 85 % a 98 % e os modelados de 85 % a 95 %, refletindo um uso quase que total da resina nos ensaios em coluna. Vários autores reportam faixas de valores semelhantes às acima obtidas, para capacidade da resina em leito em comparação a valores de capacidade total teórico e/ou de equilíbrio. (JUANG *et al.*, 2003; OSTROSKI *et al.*, 2008; ANTONIO LUCAS *et al.*, 1997a; KOSE e OZTURK, 2008; EDWIN *et al.*, 2003 e HAMDAOUI, 2008).

Erros relativos entre a capacidade de equilíbrio (q_m) e a capacidade total em coluna de no máximo 15 % foram obtidos. Geralmente as diferenças entre os dados obtidos em coluna e em batelada ocorrem devido a diferenças no mecanismo de transferência de massa que prevalece em cada sistema. Nos processos em coluna, os mecanismos de transferência de massa intrapartícula são somados a efeitos causados pela dispersão axial, que prejudica a transferência de massa em coluna, sendo que estes efeitos estão ausentes em

sistemas em batelada (OSTROSKI *et al.*, 2008). Por este motivo, vazões de operação baixas em conjunto com concentrações altas e conseqüente menor dispersão, são preferidas para se obter uma boa utilização total da coluna. Sabe-se que em solvente alcoólico hidratado o comportamento do meio é semelhante ao observado em água, não devendo ser o meio o causador da menor capacidade observada.

Vários autores reportam desvios entre a capacidade de equilíbrio (q_m) obtida em batelada e a capacidade em coluna, com diferenças na ordem de até 40 %. (OSTROSKI *et al.*, 2008; EDWIN *et al.*, 2003; KOSE e OZTURK, 2008; JUANG *et al.*, 2003 e HAMD AOUI, 2008).

Quanto aos desvios entre capacidade experimental e calculada, valores da ordem de até 5 % foram obtidos, sendo reportados na literatura erros de até 40 %. (PAMPEL *et al.*, 2007 e KOSE e OZTURK, 2008).

Coerentemente com o que foi discutido acima, valores de E_f de no máximo 69 % para a curva experimental e de 72 % para curva ajustada, foram obtidos no caso de menor vazão estudada e em uma das maiores concentrações.

Pode-se considerar que o processo teve sucesso com relação à utilização da capacidade da resina em coluna, uma vez que desvio de 15 % no máximo entre a capacidade determinada no equilíbrio (q_m) e a obtida das curvas experimentais pode ser considerado razoável, tendo em conta as influências inerentes a cada tipo de sistema, além das condições de operação. Além disso, a região de interesse do uso da resina industrialmente é até a ruptura, região na qual a troca se dá eficientemente. Logo a capacidade total da resina nunca será utilizada até o fim nos processos industriais. Como neste caso obteve-se uma utilização da capacidade da resina de forma eficiente em torno de 50 %, mesmo sendo utilizadas altas vazões, acredita-se que em vazões menores, provavelmente melhores resultados sejam obtidos. Logo, deve ser objetivo do processo em coluna utilizar a capacidade da resina disponível o mais eficientemente possível (alto E_f) e não necessariamente buscar utilizar o total da capacidade teórica, eventualmente de forma ineficiente.

Sendo assim, podemos dizer que o processo atendeu bem a remoção de acidez de soluções etanólicas em leite, removendo acidez na região de operação da coluna eficiente (até a ruptura), com cerca de 99 % de eficácia, sem perdas na saída. Desta forma o processo de remoção de acidez livre de soluções etanólicas mostra-se possível e viável.

5.5.4.2 – AJUSTE PARA AS CURVAS DE RUPTURA COM BUTANOL E VARIAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO (PRIMEIRO GRUPO)

Este grupo de ensaios corresponde aos ensaios realizados em butanol com diferentes teores de óleo, e já apresentado e discutido anteriormente no item 5.5.1. O ajuste dos dados foi feito com relação a D_{ef} , sendo todos os demais parâmetros fixos, do mesmo modo como feito no caso anterior. Com o ajuste da D_{ef} , pode-se fazer uma comparação com valores obtidos nos ensaios cinéticos do item 5.4.

A partir da curva ajustada, também foi possível obter as áreas, eficiências e capacidades, para cada ensaio. Sendo assim, uma discussão comparativa pode ser feita entre as curvas experimentais e ajustadas.

Vale mencionar ainda, que como mais uma forma de análise dos dados, os valores de razão entre capacidades (C_{A1}/q_m e C_c/q_m) para a resina em coluna foram obtidos tanto para as curvas ajustadas como para as experimentais, do mesmo modo como feito no caso anteriormente apresentado.

As Figuras 5.5.4.2.1 a 5.5.4.2.2 ilustram alguns dos resultados obtidos nos ajustes. (Demais dados vide Apêndice XI).

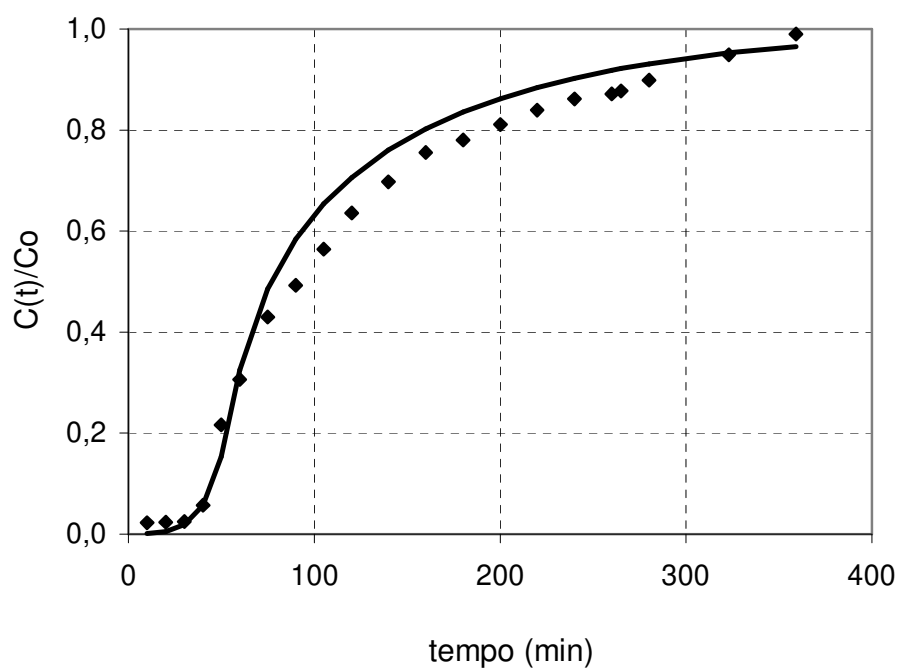


Figura 5.5.4.2.1 - Curva de ruptura experimental e ajustada para o ensaio em butanol + 8 % óleo + 2 % ácido a 25° C (◆ experimental, _ modelo).

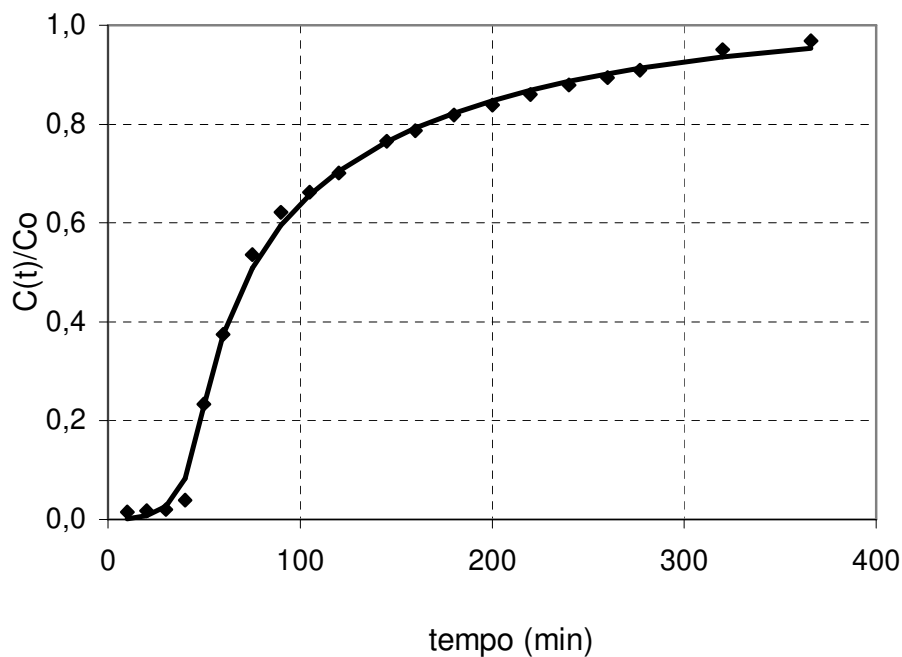


Figura 5.5.4.2.2 - curva de ruptura experimental e ajustada para o ensaio em butanol + 24 % de óleo + 2 % de ácido a 25° C (♦ experimental, _ modelo).

Podemos notar dos ajustes acima, que o modelo foi capaz de descrever bem o comportamento dos dados experimentais, sendo obtidos erros entre 13 e 21 %, estes erros sendo gerados principalmente pelas diferenças na região de baixa concentração, na qual pequenas diferenças causam grandes desvios. Erros de ajustes de curvas de ruptura de até 45 % foram encontrados por HAMDAOUI (2008).

A Tabela 5.5.4.2.1 representa os ensaios em termos dos parâmetros fixados (D_m e E_z) e ajustado (D_{ef}) para o modelo, além das eficiências (E_r e E_f), capacidades e razão entre capacidades, obtidos tanto das curvas experimentais, quanto das ajustadas. Nestes ensaios a altura do leito foi de 24 cm.

Tabela 5.5.4.2.1 – Comparação entre parâmetros obtidos das curvas experimentais e ajustadas para o ensaio em butanol com concentração variável de óleo. Valores de eficiências de utilização (E_f) e recuperação (E_r), capacidade, razão C_{A1}/q_m e C_c/q_m e valores dos parâmetros do modelo D_m , D_{ef} e E_z .

Teores de óleo na solução (%)	C_{A1}/q_m (%)		C_c/q_m (%)		E_r		E_f		D_m (m ² /s)	D_{ef} (m ² /s)	E_z (m ² /s)	Capacidade (g ácido/ g resina seca)	
	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	X 10 ¹⁰	X 10 ¹²	X 10 ⁷	Exp	Calc
-	32	32	73	65	0,97	0,98	0,44	0,49	1,82	2,03	9,00 ± 3,00	0,84	0,74
0	25	26	72	65	0,97	0,98	0,34	0,40	1,72	1,49	9,00 ± 3,00	0,82	0,74
8	24	25	71	63	0,97	0,97	0,34	0,39	1,65	1,53	9,33 ± 3,17	0,81	0,72
12	29	28	68	65	0,98	0,98	0,42	0,44	1,62	1,55	9,33 ± 3,17	0,78	0,74
16 (Amberlyst A26 OH)	25	23	66	65	0,97	0,97	0,38	0,36	1,62	1,59	9,33 ± 3,17	0,75	0,75
16 (Amberlite FPA 98 CL)	24	23	63	64	0,98	0,98	0,38	0,36	1,52	1,24	9,33 ± 3,17	0,72	0,73
24													

Todos os ensaios foram realizados com 2% acidez e vazão de 10 ml/min.

Conforme se pode notar na Tabela 5.5.4.2.1, de forma geral os valores obtidos para as eficiências de recuperação foram muito próximos, e os de eficiência de utilização apresentaram maiores diferenças entre os valores calculados e experimentais. De fato, os valores das áreas das curvas ajustadas e experimentais foram um pouco diferentes, obtendo-se erros relativos de até 7 % para a área A1, de até 28 % para a área A2, e de até 19 % para área A3, sendo as duas últimas áreas as principais responsáveis por grandes diferenças na eficiência de utilização. Os erros para as eficiências entre as curvas experimentais e ajustadas foram, de até 1,0 % para E_r e de até 10 % para E_f . Apesar dos desvios entre os valores experimentais e ajustados, as tendências dos valores de E_r e E_f para os ensaios foram às mesmas tanto nas curvas experimentais como nas obtidas pela modelagem. Nota-se que para a eficiência de recuperação, os valores giraram em torno de 97 – 98 % em todos os casos, para ambas as curvas experimentais e ajustadas, refletindo grande afinidade entre o ácido e a resina. Quanto aos valores de eficiência de utilização experimentais, estes giraram entre 34 a 44 %, valores ligeiramente menores que os obtidos para eficiência de utilização das curvas ajustadas entre 36 a 49 %. Contudo, nota-se de uma forma geral que a eficiência de utilização ficou menor que 50 %, com uma tendência semelhante para todos os ensaios. Isso reflete altos valores para a área A3, que caracteriza a capacidade utilizada não eficientemente pela resina. Como nestes ensaios vazão relativamente alta foi empregada, assim como soluções com baixa acidez, provavelmente isso gerou curvas mais dispersas, e menos eficientes com relação a capacidade de remoção.

Quanto aos parâmetros do modelo que foram fixados (D_m e E_z) e modelado (D_{ef}), nota-se que a ordem de grandeza dos valores de D_m e D_{ef} são coerentes. Conforme já discutido nos ensaios em etanol, os valores de D_{ef} e D_m são muito influenciados pela concentração da solução e com isso pela viscosidade. Como nestes ensaios a concentração de ácido foi constante, sendo variado o teor de óleo entre 0 até 24 %, nota-se que com o aumento do teor de óleo e, por isso, da viscosidade, a D_{ef} diminui, assim como a D_m , pois a alta viscosidade diminui a transferência de massa tanto no líquido quanto no interior dos poros da resina

(ANTONIO LUCAS *et al.*, 1997a). Como o valor de acidez é constante, o valor de D_{ef} não foi influenciado pelo gradiente de concentração nos diferentes ensaios, sendo influenciado apenas pela variação na viscosidade causada pela variação de óleo nos diferentes ensaios. A Figura 5.5.4.2.3 e Figura 5.5.4.2.4 ilustram, respectivamente, a variação na D_{ef} em função do teor de óleo na solução e a variação de viscosidade da solução (cP) em função do teor de óleo, que foi calculada pela equação 3.6.3.20.

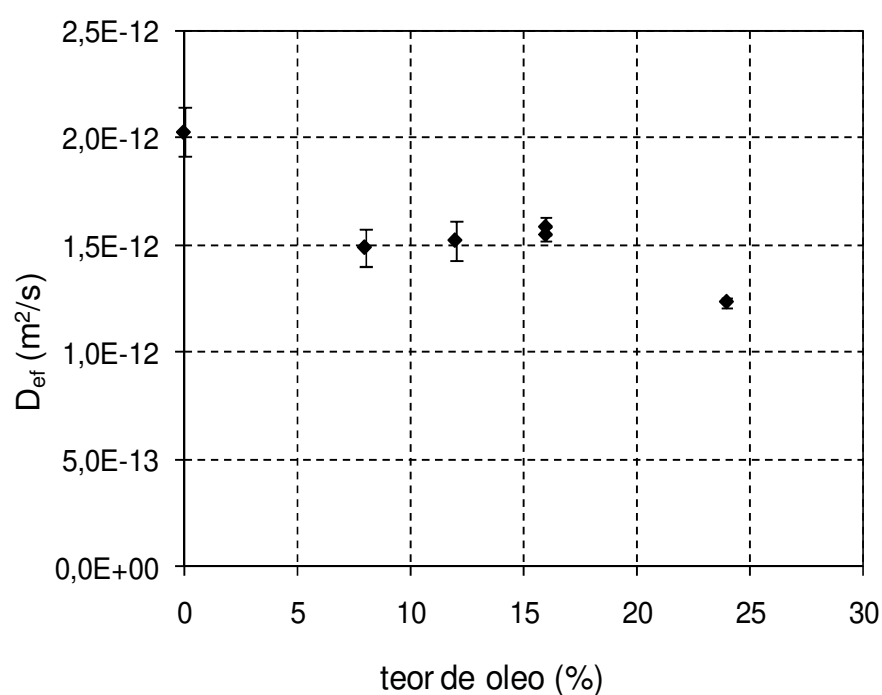


Figura 5.5.4.2.3 – Comportamento da difusividade efetiva (D_{ef}) com relação ao teor de óleo na solução.

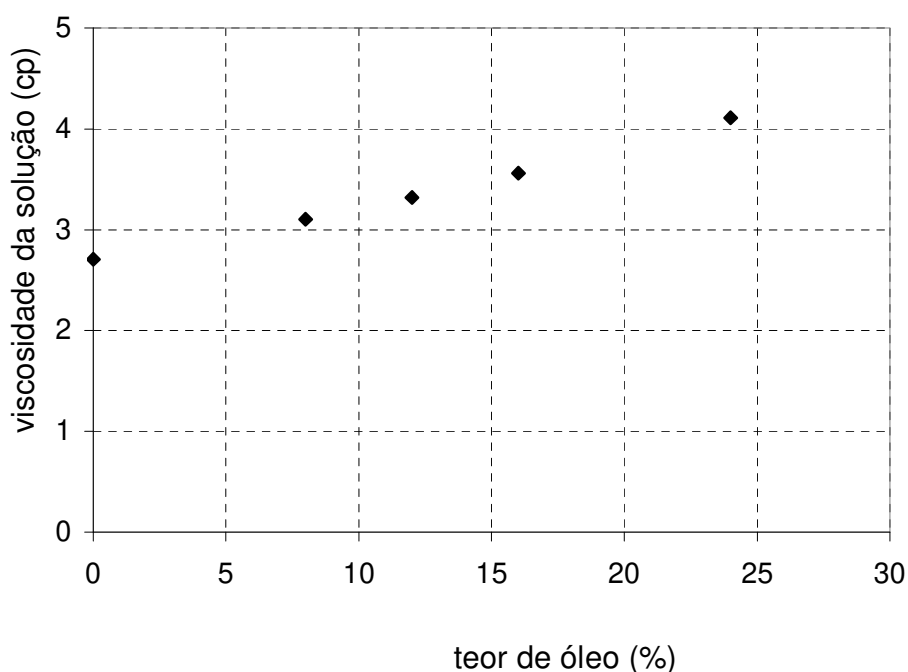


Figura 5.5.4.2.4 – Comportamento da viscosidade da solução com relação ao teor de óleo na solução.

Espera-se assim que a capacidade em coluna também diminua, uma vez que a transferência de massa é afetada pela presença do óleo, em função do aumento da viscosidade da solução.

Os valores de D_{ef} obtidos na modelagem, podem ser comparados aos valores de D_{ef} dos ensaios de cinética, realizados em meio butanol. A Figura 5.5.4.2.5 representa esta comparação entre os valores de D_{ef} dos experimentos cinéticos e dos obtidos pelo ajuste de ruptura.

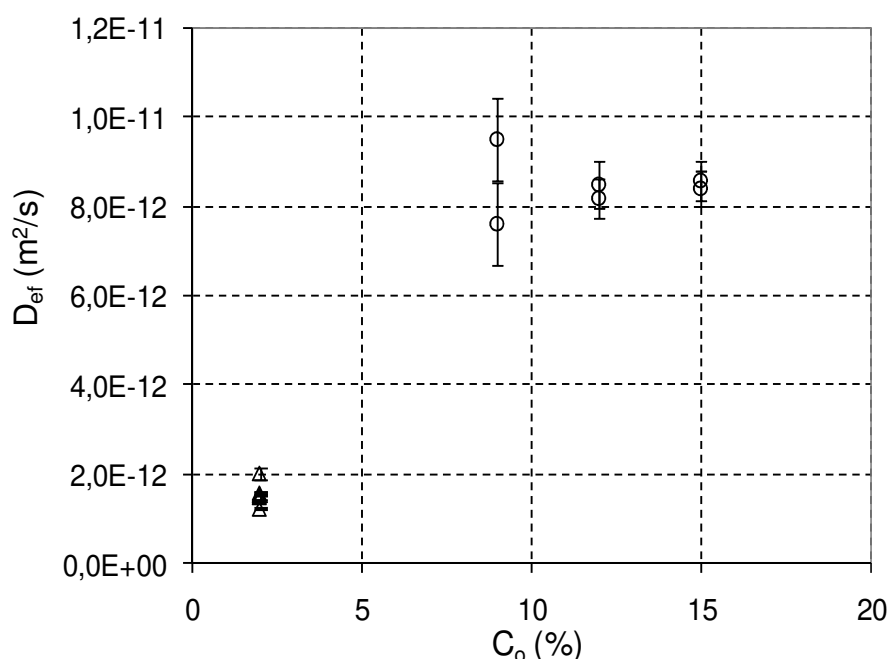


Figura 5.5.4.2.5 – Comportamento da difusividade efetiva (D_{ef}) com relação a acidez na solução. ($\circ$) dados modelados da cinética e (Δ) dados modelados da ruptura.

Conforme pode ser visto na Figura 5.5.4.2.5, os valores obtidos para D_{ef} em ensaios cinéticos não variaram muito em função da concentração e tiveram valores maiores que os obtidos no ajuste de ruptura. O comportamento observado neste caso é similar ao já observado para as curvas de ruptura em meio etanólico, no entanto a diferença entre os valores obtidos nos ensaios cinéticos e os obtidos nos ajustes das curvas de ruptura são maiores no presente caso. A discussão apresentada no caso das soluções etanólicas mantém sua validade também no presente caso, mas o uso de concentrações menores para o ácido graxo e a presença de óleo na maior parte das curvas de ruptura deve ter contribuído para maior diferença observada nos valores de difusividade efetiva.

Quanto ao valor de coeficiente de dispersão axial, nota-se na Tabela 5.5.4.2.1 que são valores pequenos, em região (Reynolds pequeno) na qual o efeito da difusão também é importante em conjunto com a vazão, para determinar

o efeito da dispersão no escoamento em coluna. Os valores foram praticamente constantes para os diferentes ensaios, pois o escoamento pela coluna se deu de mesma maneira em todos os casos (mesma vazão), com pouca influência da viscosidade e densidade da solução. Desta forma, pela definição já apresentada na equação 3.6.3.8, o valor de Peclet oscila em torno de 60 para todos os ensaios, e segundo a Tabela 3.6.3.1, caracteriza um efeito da dispersão significativo que desvia do comportamento de escoamento pistonado, estando envolvido um certo grau de mistura no escoamento, o que explica a inclinação das curvas de ruptura, uma vez que o grau de mistura proporcionado pela dispersão pode prejudicar a transferência de massa do líquido para o poro, tornando menos eficiente a remoção de acidez pela coluna de resina. Por isso, vazões de escoamento baixas e que gerem baixa dispersão são preferidas, o que explica também uma área A3 grande obtida, em comparação a área A3 do ensaio em meio etanólico, sendo esta a região na qual a coluna de resina opera não eficientemente (RUTHVEN, 1984). Apesar de nestes ensaios as vazões serem menores das praticadas nos ensaios com etanol, a altura do leito foi menor, o que, em termos de tempo de contato, acaba exercendo um efeito compensatório, já que para os ensaios em etanol vazões com relação ao leito entre 4,5 e 8 volume-leito/h foram empregadas, enquanto para estes ensaios com butanol uma vazão de 6 volume-leito/h foi utilizada.

Mesmo os valores de E_z sendo pequenos, na região estudada (baixo Reynolds) a difusão também exerce papel importante com relação à dispersão em coluna. Além da vazão, como os valores de D_m foram menores nestes ensaios, o efeito da dispersão é maior, porque o efeito compensatório da difusão com relação à mistura causada pelo escoamento é menor, predominando o efeito desta mistura causada pelo escoamento, que gera um efeito maior de dispersão na coluna.

Quanto aos valores de capacidade da resina em coluna, obtidos tanto para as curvas de ruptura experimentais quanto para as curvas ajustadas, os valores podem ser comparados ao valor obtido para q_m dos ensaios de equilíbrio para os sistemas butanol + ácido graxo + óleo, que reflete a máxima capacidade de remoção de ácido pela resina.

Nos ensaios de equilíbrio para sistemas com ácido oléico dissolvido em butanol, (item 5.3.2.2), um valor de q_m de 1,14 g ácido/g resina seca foi obtido.

Nos ensaios em coluna, pode ser notado na Tabela 5.5.4.2.1, que os menores valores de capacidade total obtidos em coluna, quando comparados com a capacidade obtida no equilíbrio (q_m), geraram uma razão C_c/q_m de 63 % e razão C_{A1}/q_m de 24 %, para o ensaio com teor de óleo de 24 %, considerado o com pior resultado obtido para a capacidade total em coluna. Isso ocorreu, devido a baixa transferência de massa causada pela alta viscosidade da solução. Neste caso pouco mais que 50 % da capacidade total obtida no equilíbrio (q_m) foi utilizada no processo em coluna, sendo utilizada eficientemente apenas 24 % do total da capacidade (q_m).

Valores maiores para a capacidade e as razões entre capacidades foi observado para os menores teores de óleo, sendo que no ensaio com 0% de óleo, foi obtido valores para a razão C_c/q_m 13 % maior e para C_{A1}/q_m 25 % maior.

De um modo geral, a capacidade utilizada eficientemente comparada à capacidade de equilíbrio, teve um valor variando entre 24 a 32 %, sendo menos da metade da capacidade da resina utilizada eficientemente em coluna. Isso mostra o quanto o meio influi no sucesso de troca iônica, uma vez que a transferência de massa é prejudicada pelo aumento de viscosidade do meio, e devido à baixa concentração de ácido, a capacidade de remoção da resina também é afetada, sendo que na ausência de óleo, maiores valores de capacidade foram obtidos.

Já a capacidade total em coluna, se comparada com a capacidade de equilíbrio (q_m), teve um valor máximo de 72 % para o menor teor de óleo, sendo o desvio relativo entre a capacidade total em coluna e a do equilíbrio (q_m) de até 36 %. Quanto ao desvio entre as capacidades ajustadas e experimentais, valores de até 11 % foram obtidos.

Comparativamente com o ensaio anterior em etanol, nota-se uma queda nas capacidades da resina em coluna e também da capacidade utilizada eficientemente. Isso poderia ser atribuído a baixa taxa de transferência de massa (observado nos menores valores de D_{ef} e D_m), devido à baixa concentração de ácido (o que diminui o gradiente de concentração) e também à alta viscosidade da

solução. Apesar de a vazão ser menor, o leito também foi menor, o que acabou gerando ensaios com altas vazões, o que se soma as demais influências citadas, já que um tempo de residência menor para transferência de massa contribui para a obtenção de menores capacidades. Assim, tudo isso reflete um maior efeito da dispersão no escoamento.

O fato de o solvente utilizado ser mais apolar também pode contribuir para um menor *swelling* da resina, principalmente quando o teor de água no sistema é muito pequeno. Neste caso, pode-se diminuir o acesso aos sítios, a ionização das espécies envolvidas, sendo que o alcance do equilíbrio torna-se muito lento, já que apenas porções mais superficiais dos sítios estão acessíveis, em condições usuais de operação da coluna, sendo então o meio reacional muito importante para o sucesso da troca iônica. Por outro lado, em meios apolares a resina pode concentrar água em seus poros, o que facilita o *swelling*, o transporte, a ionização das espécies, etc. No entanto, como a espécie envolvida é o ácido oléico, com cadeia apolar maior que a extremidade polar, o ambiente formado no poro polar pode fazer com que o ácido diminua um pouco sua preferência pela resina, podendo até devido ao caráter mais apolar do meio com presença de óleo, dificultar o acesso do ácido dissolvido no meio aos sítios. Nos ensaios de equilíbrio em butanol, já foi notado uma diminuição na capacidade de remoção de ácido (q_m em butanol < q_m em etanol), devido ao meio reacional. Como em sistemas contínuos fatores diferentes dos presentes em sistemas em batelada influem na transferência de massa, conforme já mencionado, diferenças entre os dados contínuos e em batelada são normais de serem obtidos.

De uma forma geral, a capacidade em coluna será sempre afetada, pois a vazão e concentração, assim como a viscosidade do meio, (que podem afetar D_m , D_{ef} e E_z), podem influenciar muito no acesso aos sítios (transferência de massa). Além disso, em meios orgânicos, as espécies envolvidas podem estar pouco dissociadas, e a troca se torna menos eficiente. Ainda pelo fato de o ensaio em coluna, ser um experimento dinâmico, a presença da dispersão, imposta pelo escoamento, também é uma influência relevante para a transferência de massa aos poros.

Assim, mesmo pequena quantidade de óleo na solução, pode ter dificultado o acesso aos sítios devido à diminuição na transferência de massa, causada pelo aumento da viscosidade (baixos valores obtidos para D_m e D_{ef}), além disso, como a vazão utilizada nos ensaios foi alta, se comparada ao tamanho do leito, isso gerou tempo de residência insuficiente para haver uma eficiente taxa de troca iônica, refletindo em baixas capacidades em coluna, a qual foi agravada pela baixa concentração de acidez (baixo gradiente).

O processo se mostrou possível, mas alcançou eficiência abaixo de 50 % (E_f), apesar de a resina demonstrar uma grande afinidade pelo ácido ($E_r = 97 - 98$ %). Desta forma, é muito importante a definição dos parâmetros de operação da coluna, uma vez que estes influem muito no sucesso da utilização eficiente da troca iônica.

5.5.4.3 – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (SEGUNDO GRUPO)

Estes ensaios compreenderam os experimentos obtidos de um planejamento experimental (item 5.5.2) a fim de avaliar a influência dos parâmetros de processo, como vazão e acidez, sobre a remoção de ácido oléico em coluna. Todos os dados foram ajustados e discutidos da mesma forma descrita no caso anterior.

As Figuras 5.5.4.3.1, 5.5.4.3.2 e 5.5.4.3.3 ilustram alguns ajustes obtidos para os dados experimentais. (Demais dados vide Apêndice XII).

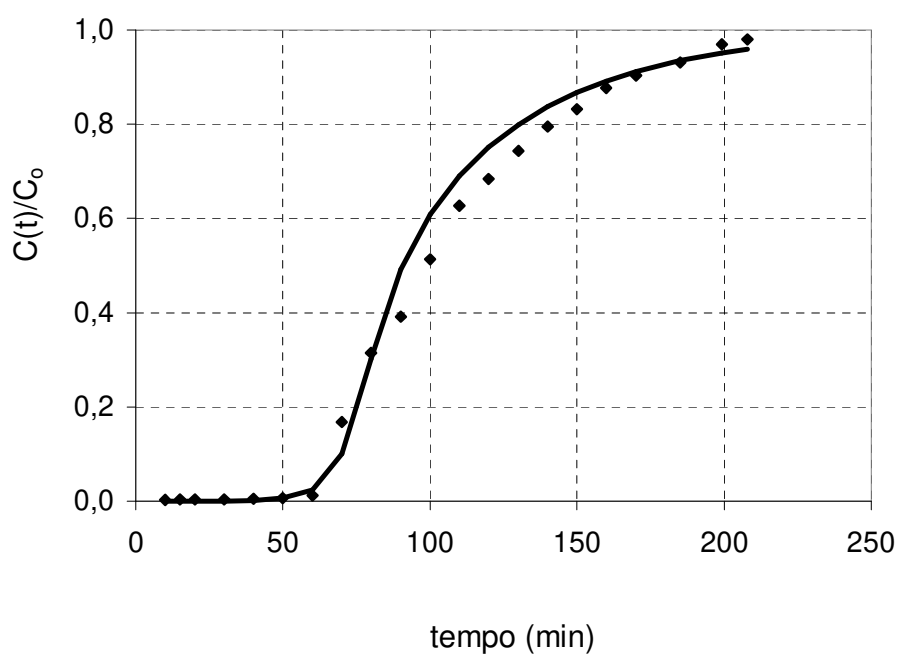


Figura 5.5.4.3.1 - Curva de ruptura experimental e ajustada para o ensaio a vazão de 5 mL/min + teor de ácido de $C_0 = 6,5\%$ em butanol + 34 % de óleo, a 25°C (◆ experimental, _ modelo).

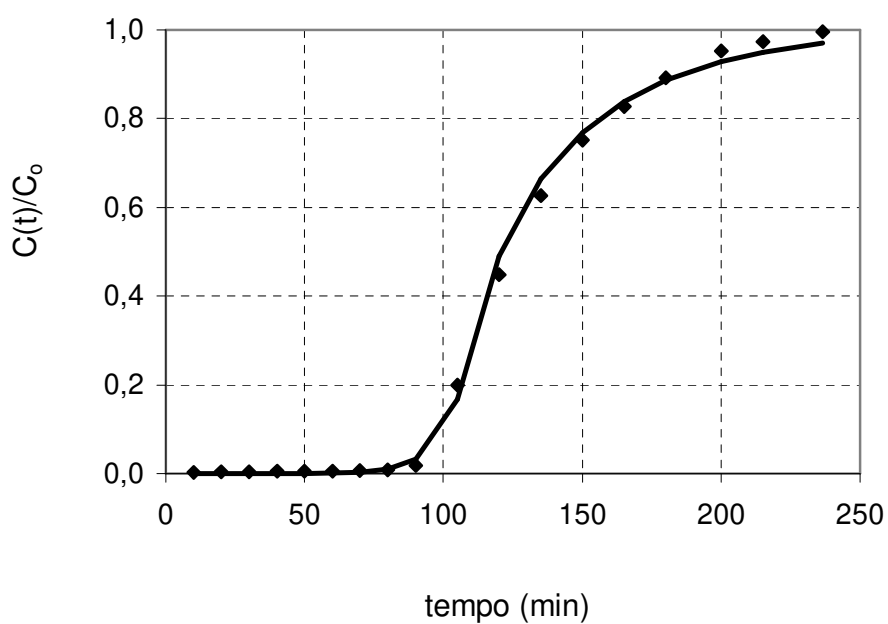


Figura 5.5.4.3.2 - Curva de ruptura experimental e ajustada para o ensaio a vazão de 3,5 mL/min + teor de ácido de $C_0 = 6,5\%$ em butanol + 34 % de óleo, a 25°C (♦ experimental, _ modelo).

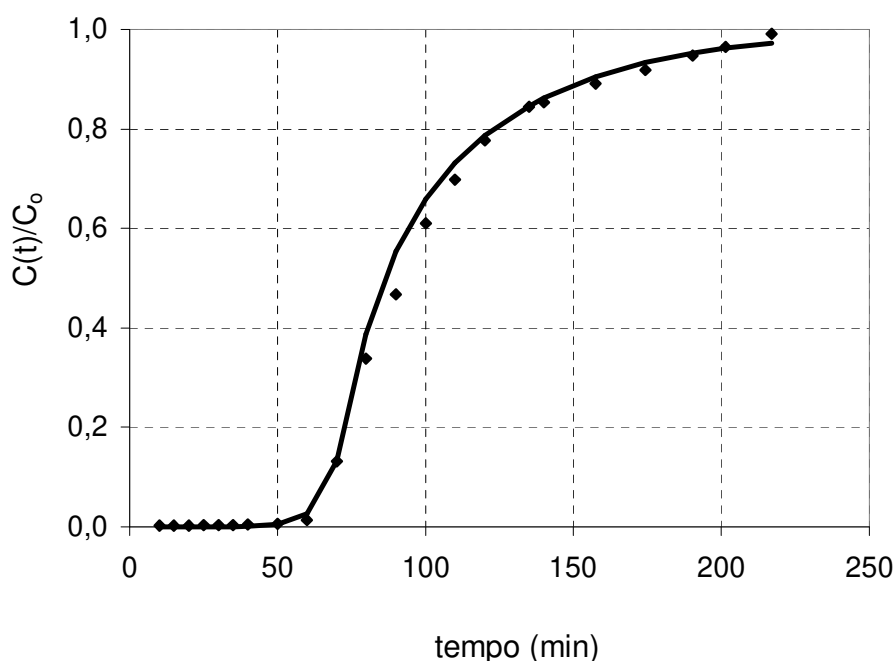


Figura 5.5.4.3.3 - Curva de ruptura experimental e ajustada para o ensaio a vazão de 4 mL/min + teor de ácido de $C_0 = 9\%$ em butanol + 34 % de óleo, a 25°C (◆ experimental, _ modelo).

Conforme pode ser visto nas Figuras 5.5.4.3.1 a 5.5.4.3.3, o modelo descreveu bem os dados experimentais, com desvios de ajustes entre 27 % e 43 %, concentrados principalmente na parte inicial da curva na qual ocorrem os menores valores de concentração.

A Tabela 5.5.4.3.1 apresenta os ensaios em termos dos parâmetros fixados (D_m e E_z) e ajustado (D_{ef}), além das eficiências (E_r e E_f), capacidades e razão entre capacidades (C_{A1}/q_m e C_0/q_m). Nestes ensaios a altura do leito foi de 23 cm.

Tabela 5.5.4.3.1 – Comparação entre parâmetros obtidos das curvas experimentais e ajustadas para o ensaio em butanol. Valores de eficiências de utilização (Ef) e recuperação (Er), capacidades e razão de capacidades C_{A1}/q_m e C_d/q_m . Valores dos parâmetros do modelo D_m , D_{ef} e E_z .

Ensaio		C_{A1}/q_m (%)		C_d/q_m (%)		Er		Ef		Capacidade (g ácido/g resina seca)		D_m (m ² /s)	D_{ef} (m ² /s)	E_z (m ² /s)
Co (%)	Vazão (mL/min)	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	X10 ¹⁰	X10 ¹²	X10 ⁷
4	4	47	48	76	74	0,98	0,99	0,62	0,66	0,86	0,84	1,35	2,18	4,00 ± 1,00
9	4	65	64	100	97	0,99	0,99	0,65	0,66	1,14	1,11	1,24	4,07	4,00 ± 1,00
4	6	44	44	78	74	0,99	0,99	0,57	0,59	0,88	0,85	1,35	2,60	6,17 ± 1,50
9	6	55	59	100	95	0,99	0,99	0,55	0,62	1,14	1,08	1,24	4,83	6,17 ± 1,50
6,5	5	52	56	86	83	0,99	0,99	0,60	0,68	0,98	0,95	1,29	3,63	5,00 ± 1,17
6,5	5	52	56	86	83	0,99	0,99	0,61	0,67	0,98	0,95	1,29	3,55	5,00 ± 1,17
6,5	5	52	56	86	83	0,99	0,99	0,61	0,67	0,98	0,95	1,29	3,57	5,00 ± 1,17
3	5	43	44	72	70	0,98	0,99	0,59	0,63	0,82	0,80	1,37	1,92	5,00 ± 1,17
10	5	66	67	100	100	0,99	0,99	0,64	0,67	1,14	1,14	1,22	4,83	5,00 ± 1,17
6,5	3,5	62	62	85	85	0,99	0,99	0,73	0,73	0,97	0,97	1,29	3,67	3,50 ± 0,83
6,5	6,5	47	47	91	84	0,98	0,99	0,51	0,56	1,04	0,96	1,29	3,48	6,67 ± 1,67

Conforme se pode notar na Tabela 5.5.4.3.1, de forma geral, os valores para as eficiências de utilização (E_f) foram um pouco diferentes entre as curvas ajustadas e experimentais. Os desvios entre os valores das áreas das curvas experimentais e ajustadas foram de até 6 % para área A1, de até 80 % para a área A2, de até 20 % para a área A3, sendo as duas últimas as principais responsáveis pelas diferenças nas eficiências. Os erros para as eficiências entre as curvas experimentais e ajustadas foram de até 0,7 % para E_r e de até 10 % para E_f . Apesar do desvio entre os valores experimentais e ajustados das eficiências, a tendência destes valores é a mesma para ambos os casos, uma vez que o melhor resultado para eficiência de utilização foi obtido para o ensaio com 6,5 % de teor de ácido e 3,5 mL/min de vazão e o pior para o ensaio com 6,5 % de teor de ácido e 6,5 mL/min de vazão, tanto no caso das curvas experimentais, como das ajustadas.

Nota-se que os valores para eficiência de recuperação, tanto das curvas experimentais quanto das ajustadas, giraram em torno de 98 a 99 %, demonstrando grande afinidade entre o ácido e a resina, já que no máximo 2 % de ácido é eliminado na saída da coluna durante a operação eficiente da mesma. Quanto aos valores de eficiência de utilização, para as curvas experimentais estes valores giraram em torno de 51 a 73 % e para as curvas ajustadas em torno de 56 a 73 %. Em ambos os casos a eficiência de utilização ficou maior que 50 %, resultados melhores do que os observados nos demais ensaios até aqui apresentados. De uma forma geral, porém, altos valores da área A3 ainda foram obtidos, o que reflete em menores valores das eficiências de utilização, pois parte ainda significativa da capacidade da resina é utilizada não eficientemente.

Quanto aos parâmetros do modelo que foram fixados (D_m e E_z) e modelado (D_{ef}), estes mostram-se com ordem de grandeza coerentes. Nota-se que os valores de D_m tiveram uma tendência de decréscimo com o aumento da concentração de ácido, uma vez que o teor de óleo manteve-se constante e igual a 34 %. Conforme a concentração de ácido aumentou, a viscosidade da solução também aumentou, diminuindo a difusividade pelo líquido. Comparativamente aos ensaios anteriores, os valores de D_m são menores, devido à viscosidade maior

neste caso. Já os valores de D_{ef} tenderam a aumentar com o aumento da acidez, já que um gradiente maior de concentração se forma, aumentando a taxa de transferência de massa intrapartícula, apesar de a viscosidade ser mais alta, em comparação aos ensaios anteriores. Este fato já foi observado com os dados em etanol e variação de acidez e vazão. Assim, as mesmas conclusões podem ser obtidas para o presente caso, quanto à variação de D_{ef} com a concentração (vide discussão feita nas páginas 217 a 219. Este tipo de observação também foi feita por autores como HAMDAOUI (2008), SINGH e PANT (2006) e HELFERICH (1962).

Os valores de D_{ef} ajustados, podem ser comparados aos valores de D_{ef} dos ensaios de cinética, realizados em meio butanol. A Figura 5.5.4.3.4 apresenta a comparação entre os valores de D_{ef} dos experimentos cinéticos e dos obtidos pelo ajuste de ruptura.

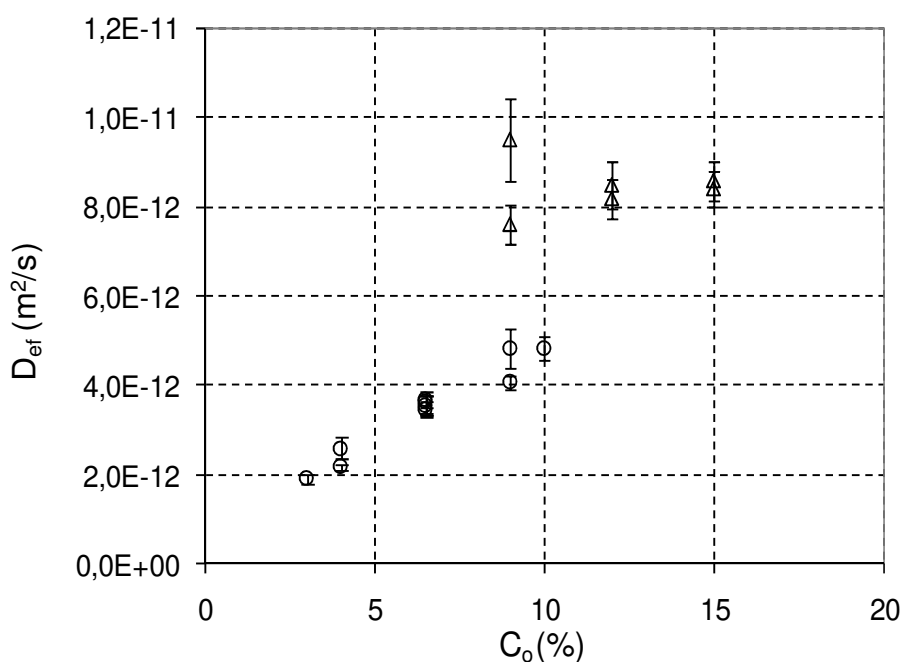


Figura 5.5.4.3.4 – Comportamento da difusividade efetiva (D_{ef}) com relação a acidez na solução. (Δ) dados modelados da cinética e ($\circ$) dados modelados da ruptura.

Conforme pode ser visto na Figura 5.5.4.3.4, os valores obtidos para D_{ef} em ensaios cinéticos não variaram muito em relação à concentração e tiveram valores maiores que os obtidos no ajuste de ruptura. Como o comportamento visto nos casos anteriores, percebe-se também neste caso, que em concentrações baixas o valor de D_{ef} é baixo e afetado pela variação de concentração de ácido. Mas mesmo em concentrações acima de 9 % (nas quais se tem saturação completa da superfície da resina, de acordo com as hipóteses necessárias para os experimentos de cinética), os valores de D_{ef} obtidos do ajuste em coluna foram menores do que os obtidos nos ensaios cinéticos em mesmas concentrações. De toda forma, a diferença entre os valores de D_{ef} obtido pelos diferentes métodos, cai acentuadamente com o aumento da concentração de ácido empregada nos experimentos de ruptura. A diferença nos valores de D_{ef} para o ensaio contínuo e em batelada, conforme já mencionado, pode estar relacionado às diferenças no mecanismo de transferência de massa que prevalece em cada sistema (vide discussão na página 221).

Quanto ao valor de dispersão axial, nota-se na Tabela 5.5.4.3.1 que são valores pequenos, estando em região (Reynolds pequeno) na qual a dispersão é influenciada pela vazão e também pela difusão. Desta forma, pela definição já apresentada na equação 3.6.3.8, o valor de Peclet varia em torno de 55,5, que segundo a tabela 3.6.3.1, leva a uma conclusão semelhante a observada nos ensaios anteriores, sendo o efeito da dispersão significativo. A presença do efeito de dispersão neste caso, pode estar associado a pequena difusão (baixo valor D_m), que torna o efeito de mistura devido o escoamento predominante. Como as vazões foram menores que as utilizadas nos ensaios anteriores, para uma mesma altura de leito, valores de E_z menores foram obtidos neste caso. O uso de baixas vazões e altas concentrações de ácido, pode ter colaborado (compensando o efeito predominante da mistura devido à baixa difusão) para melhorar os dados, quanto à capacidade em leito e quanto às eficiências, pois se tem maior tempo de residência para troca e maior gradiente de transferência de massa devido à concentração de ácido, mesmo sendo a dispersão axial significativa. A dispersão axial explica certa inclinação das curvas de ruptura, pois prejudica a transferência

de massa do líquido para o poro e diminui um pouco a remoção de acidez pela coluna de resina, o que também explica uma área A3 ainda significativa que foi obtida nestes últimos ensaios. (RUTHVEN, 1984).

Os valores de capacidade da resina em coluna, obtidas tanto da curva de ruptura experimental quanto da curva ajustada, podem ser comparados ao valor obtido para $q_m = 1,14$ g ácido/g resina seca, dos ensaios de equilíbrio, para o butanol, que reflete a máxima capacidade de remoção de ácido pela resina.

Comparativamente aos ensaios anteriores também em butanol, nota-se que nestes ensaios uma capacidade maior da resina em coluna, assim como das razões C_c/q_m e C_{A1}/q_m foram obtidas. Tal fato deve ser atribuído ao aumento das concentrações de ácido e diminuição das vazões, o que auxilia na transferência de massa, pois maior gradiente de concentração se forma (e também maiores valores de D_{ef}), aumentando a taxa de troca, além do aumento no tempo de residência do soluto na coluna, melhorando a taxa de troca iônica e aumentando a acessibilidade aos sítios.

Foram observados nestes ensaios, que quanto maior a concentração e menor a vazão, melhores foram os resultados obtidos. Foram determinadas para a razão C_{A1}/q_m valores de até 67 % e para razão C_c/q_m valores de até 100%, pois a capacidade em coluna de resina é utilizada mais eficientemente e praticamente em sua totalidade quando comparada a capacidade obtida no equilíbrio. Conseqüentemente, as curvas são mais inclinadas, com menores valores de dispersão axial (E_z), e área A3.

Valores semelhantes foram encontrados também no caso dos ensaios em coluna com etanol, embora nos ensaios em etanol tenha se empregado menor acidez e maior vazão em comparação com estes últimos ensaios em butanol. Nos ensaios em etanol, valores de capacidade em coluna próximos aos da capacidade no equilíbrio (q_m) também foram obtidos pelo fato de as viscosidades das soluções serem menores, e pelo fato de o solvente, mesmo sendo orgânico (etanol) ter comportamento mais semelhante ao da água em resina, quando comparado com o solvente butanol que caracteriza um meio mais apolar.

Os desvios entre a capacidade obtida no equilíbrio (q_m) e a em coluna variaram entre 0 e 28 %. De um modo geral, a razão entre a capacidade em coluna e a obtida no equilíbrio, (C_c/ q_m) ficou na faixa de 70 a 100 %. Já a razão C_{A1}/ q_m , que caracteriza a razão capacidade utilizada eficientemente pela coluna e a capacidade obtida no equilíbrio, variou entre 44 e 67 %, ou seja, pelo menos metade da capacidade de equilíbrio da resina é utilizada eficientemente em coluna.

Quanto ao desvio entre a capacidade obtida das curvas ajustadas e experimentais, foi obtido um desvio máximo de 8 %.

Desta forma, nota-se que a influência da vazão e concentração nos ensaios, sobre a capacidade obtida em coluna são muito importantes e significativos, gerando valores bem diferentes de capacidade quando estes parâmetros são variados. Observou-se uma melhora na razão C_c/ q_m de até 28 % e na razão C_{A1}/ q_m de até 50 %, quando comparados os diferentes ensaios realizados com butanol (vide tabelas 5.5.4.2.1 e tabela 5.5.4.3.1).

O melhor valor de $E_f = 73\%$ foi obtido no ensaio de menor vazão 3,5 (mL/min) e concentração de 6,5 %, conforme observado no resultado apresentado pelo estudo de superfície de resposta, para eficiência de utilização. Desta forma, enfatiza-se mais uma vez a importância do binômio vazão de operação e concentração no sucesso dos processos contínuos, sendo que, em menores vazões e altas concentrações tem-se melhor utilização eficiente da coluna.

O processo mostrou-se possível, obtendo eficiência de utilização (E_f) acima de 50 %, e com um poder de remoção de 98 % da acidez (E_r), demonstrando grande afinidade ácido-resina. A otimização de um processo em coluna deve ter como objetivo obter o máximo de eficiência de utilização com relação à capacidade total disponível em coluna (maior valor de E_f), mas em regra isto não permite utilizar toda a capacidade disponível da resina.

5.5.4.4 – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA COM SOLVENTE MISTO BUTANOL + HEXANO (TERCEIRO GRUPO)

Estes ensaios foram os realizados com variação do meio (butanol + hexano). Todos os dados foram ajustados e serão discutidos da mesma forma descrita no caso anterior. As Figuras de 5.5.4.4.1 a 5.5.4.4.3 ilustram alguns ajustes obtidos para os dados experimentais. (Demais dados vide Apêndice XIII).

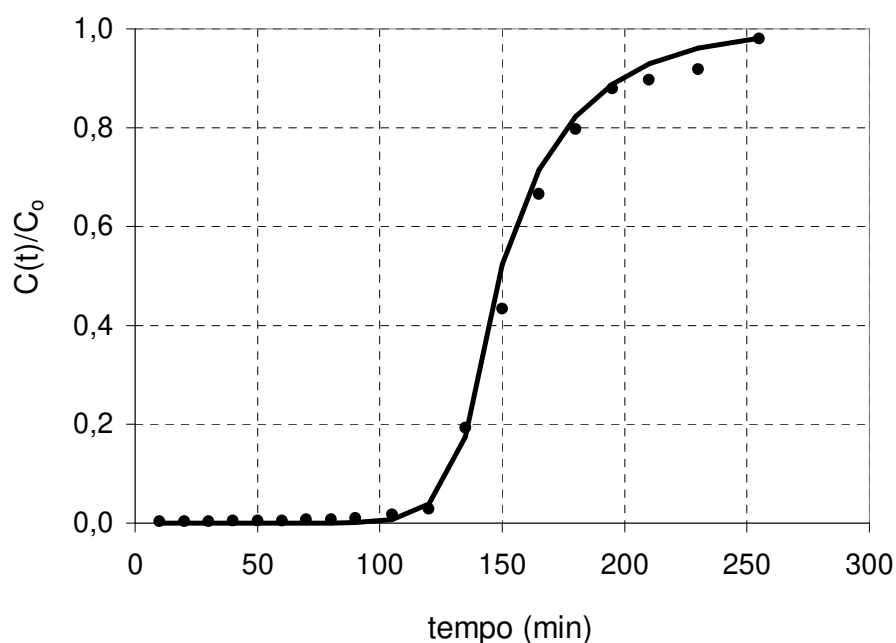


Figura 5.5.4.4.1 - Curva de ruptura e modelo para o ensaio com proporção butanol:hexano de 60:40.

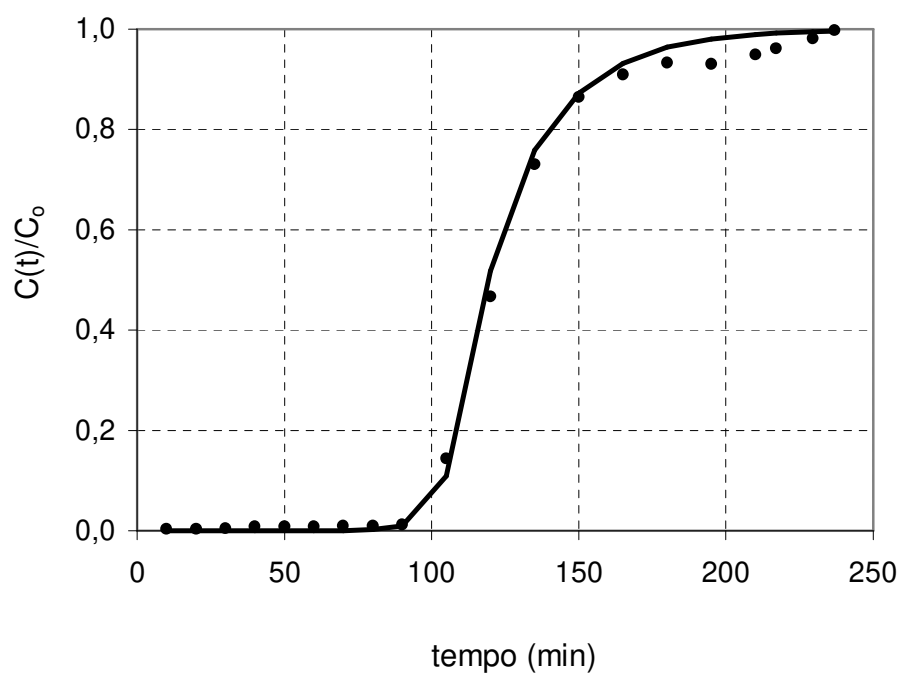


Figura 5.5.4.4.2 - Curva de ruptura e modelo para o ensaio com proporção butanol:hexano de 20:80.

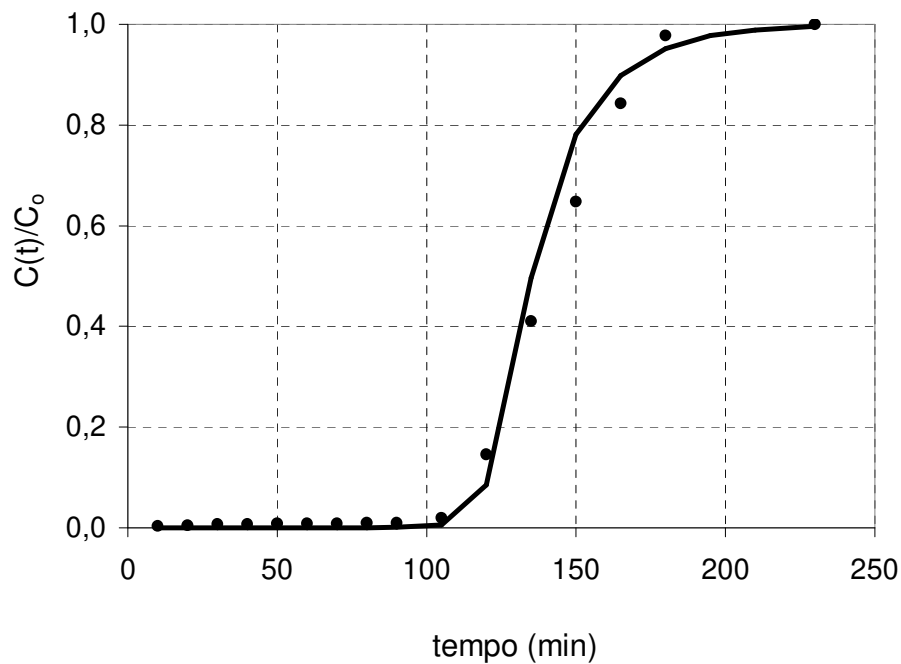


Figura 5.5.4.4.3 - Curva de ruptura e modelo para o ensaio com proporção butanol:hexano de 0:100.

Conforme se pode ver nas Figuras 5.5.4.4.1 a 5.5.4.4.3, o modelo descreveu bem os dados experimentais em todos os casos. A maior parte do desvio pode ser atribuído às diferenças nas menores concentrações, que ocorrem na parte inicial das curvas.

A Tabela 5.5.4.4.1 apresenta os ensaios em termos dos parâmetros fixados (D_m e E_z) e ajustado (D_{ef}), além das eficiências (E_r e E_f), capacidade e razão entre capacidades (C_{A1}/q_m e C_c/q_m). Nestes ensaios a altura do leito foi de 23 cm.

Tabela 5.5.4.4.1 – Comparação entre parâmetros obtidos das curvas experimentais e ajustadas para o ensaio com mistura de solventes (hexano + butanol). Valores para eficiências de utilização (Ef) e recuperação (Er), capacidades, razão de capacidades (C_{A1}/q_m e C_c/q_m) e valores dos parâmetros do modelo D_m , D_{ef} e E_z .

Proporção hexano:butanol	C_{A1}/q_m (%)		C_c/q_m (%)		Er		Ef		D_m (m ² /s)	D_{ef} (m ² /s)	E_z (m ² /s)	Capacidade (g ácido/g resina seca)	
	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	X10 ¹⁰	X 10 ¹²	X 10 ⁷	Exp	Calc
0:100	62	62	85	85	0,99	0,99	0,73	0,73	1,29	3,67	3,83 ± 0,67	0,97	0,97
17:83	63	63	79	78	0,99	0,99	0,81	0,81	1,37	5,67	3,83 ± 0,67	0,91	0,89
40:60	57	58	73	72	0,99	0,99	0,78	0,80	1,49	5,30	3,83 ± 0,67	0,84	0,82
60:40	56	56	70	70	0,99	0,99	0,80	0,81	1,61	7,30	3,83 ± 0,67	0,80	0,80
80:20	57	59	74	73	0,99	0,99	0,77	0,82	1,77	7,30	3,83 ± 0,67	0,85	0,83
100:0	55	56	67	67	0,99	0,99	0,81	0,86	1,95	8,85	3,83 ± 0,67	0,77	0,77

Conforme se pode notar na Tabela 5.5.4.4.1 acima, de uma forma geral, os valores das eficiências de utilização foram pouco diferentes considerando as curvas ajustadas e experimentais. Os erros relativos entre as áreas obtidas para as curvas experimentais e ajustadas foram de até 5 % para área A1, de até 47 % para a área A2, e de até 25 % para área A3, sendo as duas ultimas as responsáveis pelos desvios nas eficiências. Os desvios para as eficiências de recuperação e utilização, considerando as curvas ajustadas e experimentais, foram próximos de 0 % para E_r e de até 6 % para E_f . A tendência dos valores de eficiência é a mesma em ambos os casos, sendo obtido na presença de hexano, valores de E_f por volta de 80 % e na ausência de hexano um valor de $E_f = 73 %$ e E_r por volta de 99 % para todos os casos. Uma utilização eficiente da resina, acima de 70 % quando medida por E_f e próxima a 60 % quando medida pela relação de capacidades C_{A1}/q_m refletindo áreas A3 baixas, foi obtida em todos os casos. Contudo, vale mencionar que a eficiência de utilização melhorou com a presença de hexano na mistura de solvente, isso provavelmente devido a melhor transferência de massa que ocorre com a diminuição da viscosidade em função da adição de hexano a solução.

Quanto aos parâmetros do modelo que foram fixados (D_m e E_z) e modelado (D_{ef}), apresentam ordem de grandeza coerentes, assim como nos demais ensaios apresentados.

Nota-se que o valor de D_m teve uma tendência de crescer com o aumento do teor de hexano na solução, pois a viscosidade da solução foi diminuída com a adição de hexano. Já os valores de D_{ef} , embora a concentração de ácido tenha sido mantida constante nestes ensaios (gradiente de concentração constante), também aumentaram com o aumento do teor de hexano, devido à diminuição da viscosidade da solução. As Figuras 5.5.4.4.4 e 5.5.4.4.5 ilustram respectivamente, a variação dos valores de D_{ef} obtidos nos ajustes com a mudança do teor de hexano na solução e a variação de viscosidade da solução (η) em função do teor de hexano, que foi calculada pela equação 3.6.3.20.

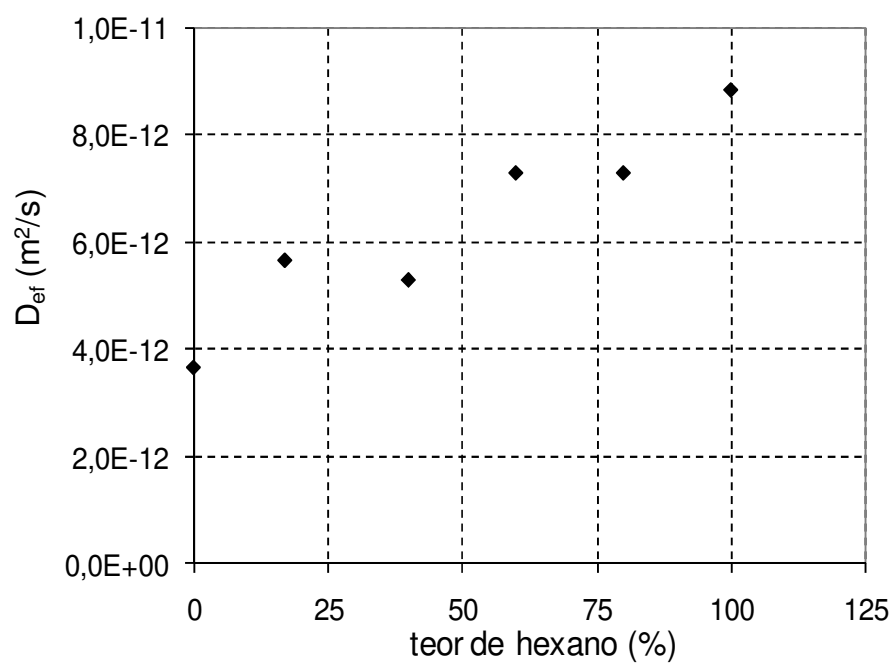


Figura 5.5.4.4.4 – Comportamento da difusividade efetiva (D_{ef}) com relação ao teor de hexano.

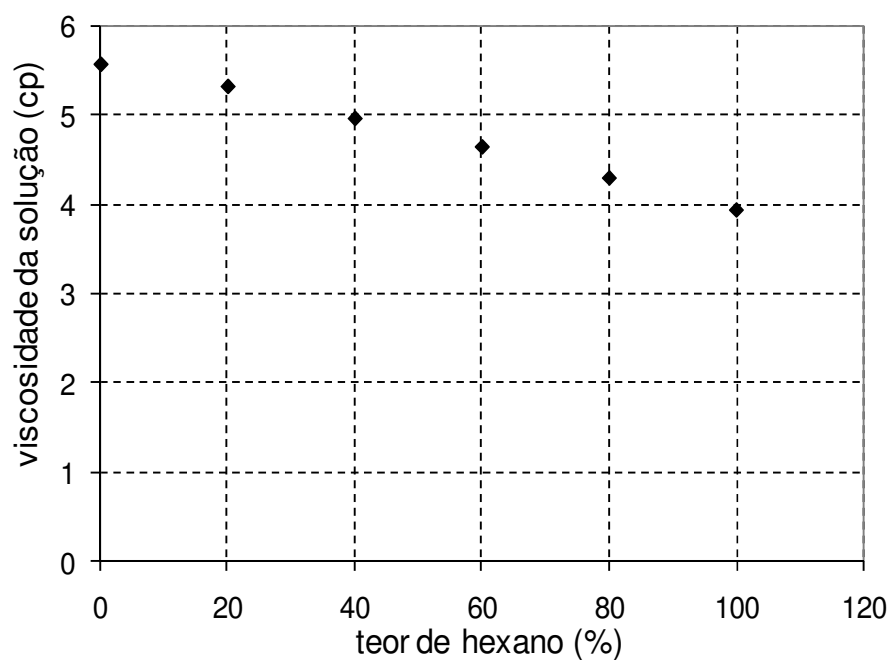


Figura 5.5.4.4.5 – Comportamento da viscosidade da solução com relação ao teor de hexano.

A Figura 5.5.4.4.6 abaixo compara os valores de D_{ef} dos experimentos cinéticos e daqueles obtidos pelo ajuste de ruptura.

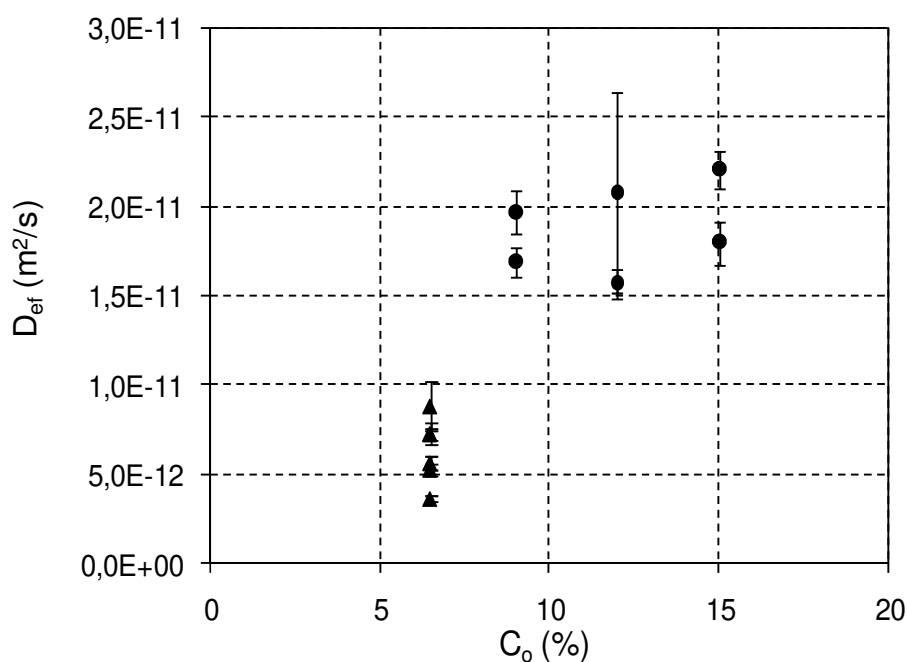


Figura 5.5.4.4.6 – Comportamento da difusividade efetiva (D_{ef}) com relação à acidez na solução. (●) dados modelados da cinética e (▲) dados modelados da ruptura.

Conforme pode ser visto na Figura 5.5.4.4.6, os valores obtidos para D_{ef} em ensaios cinéticos não variaram muito em relação à concentração e tiveram valores maiores que os obtidos no ajuste de ruptura. Assim como discutido nos casos anteriores, os resultados acima levam as mesmas conclusões já apresentadas.

A difusividade aumenta com o aumento do teor de hexano, provavelmente porque a viscosidade da solução diminui com a adição deste solvente. Além disso, em um meio mais apolar rico em hexano o óleo deve ter maior preferência pela solução, reduzindo sua eventual adsorção física na resina e diminuindo assim também, eventual impedimento que a adsorção do óleo cause no acesso do ácido aos sítios ativos da resina. A água que tende a se acumular no interior da resina, pode também ser benéfica para o transporte do ácido, já que na presença de um solvente mais apolar, o ambiente nos poros da resina se torna mais polar,

favorecendo o *swelling* da resina e ionização das espécies, o que melhora o transporte do ácido (HELFERICH, 1962).

Quanto ao valor de dispersão axial, nota-se na Tabela 5.5.4.4.1 que são valores pequenos. Os valores foram os mesmos para todos os ensaios, pois o escoamento pela coluna se deu de mesma maneira em todos os casos (mesma vazão), e o valor de Peclet manteve-se em torno de 54,5.

Uma observação importante pode ser feita com relação a influência do valor D_m , sobre o efeito da dispersão. Como pode-se observar os valores de D_m foram muito pequenos nos ensaios, o que contribuiu para obtenção de um efeito da dispersão mais significativo no sistema. Assim, pode-se notar que em D_m maiores (em viscosidade menor) o efeito da dispersão foi menor, obtendo-se valores de E_f maiores, com curvas mais inclinadas e área A_3 menor.

Os valores de capacidade da resina obtidos das curvas de ruptura experimentais e ajustadas podem ser comparados ao valor obtido para q_m dos ensaios de equilíbrio, com hexano e butanol, que reflete a máxima capacidade de remoção de ácido pela resina. Nos ensaios de equilíbrio para sistemas em butanol + hexano com ácido oléico, apresentados no item 5.3.2.2, o valor de q_m de 1,14 g ácido/ g resina seca foi obtido.

Apesar de o aumento da concentração de hexano nas soluções possibilitar maiores valores de D_{ef} , nota-se que menores foram as capacidades obtidas em coluna, como indicam as razões C_c/ q_m e C_{A1}/ q_m . Valores mínimos de 67 % e 55 % foram obtidos respectivamente, para aquelas razões no ensaio com teor de 100 % de hexano. Valores maiores na ausência de hexano foram obtidos, chegando à razão C_c/ q_m a ser 21 % maior e a razão C_{A1}/ q_m 12 % maior.

Um desvio entre a capacidade obtida no equilíbrio (q_m) e a em coluna de até 33 % foi obtido, quando 100 % de hexano foi utilizado. Isso sugere que o meio reacional influi muito no processo de troca iônica em coluna. Apesar de a D_{ef} ter aumentado com o teor de hexano, a diminuição na capacidade em coluna pode ser atribuída ao fato de o hexano ser muito apolar, e competir com os sítios da resina pela preferência do ácido que tem uma grande ramificação apolar. Também conforme a água se forma e acumula-se na resina, a partir de um certo teor de

água a solução altamente apolar pode ser repelida dos poros com ambiente altamente polar, inibindo também o acesso do ácido, por isso se tem uma capacidade eficientemente utilizada mas não total, pois o transporte pode ter se dado muito eficiente até um certo momento, onde a partir daí a remoção se torna muito lenta.

Contudo, mesmo sendo menores os valores de capacidade para os ensaios na presença de hexano, de um modo geral mais da metade da capacidade obtida no equilíbrio (q_m) foi utilizada eficientemente ($C_{A1}/q_m = 56$ a 62%) em todos os casos, assim como a capacidade em coluna até a saturação se comparada com a capacidade no equilíbrio ($C_c/q_m = 67$ a 85%).

Desvios entre as capacidades experimentais e ajustadas de até 10% foram obtidos.

Os valores de E_f giraram em torno de 80% , quando hexano estava presente na solução, sendo o valor de 73% obtido na ausência de hexano. Isso pode ser explicado pela facilidade de transferência de massa, a medida que o teor de hexano aumenta, pois a viscosidade da solução diminui, aumentando D_{ef} e D_m . Assim, apesar dos impedimentos impostos pelo meio para a remoção de ácido (refletindo em menor capacidade em coluna se comparada com a capacidade no equilíbrio $C_c/q_m < 85\%$), a remoção que ocorre, acontece mais eficientemente devido a uma maior taxa de troca quando o hexano está presente ($E_f = 80\%$).

Assim, observa-se que mesmo a capacidade em coluna não tendo atingido o máximo de remoção, a capacidade utilizada eficientemente (C_{A1}/q_m) sempre foi mais próxima da capacidade da saturação obtida em coluna com aumento do teor de hexano, demonstrando o efeito da maior transferência de massa, na capacidade utilizada eficientemente na coluna.

O processo mostrou-se viável, obtendo eficiência de utilização do leito (E_f) acima de 70% , e com um poder de remoção de 99% da acidez (E_r). Apesar de a capacidade total obtida no equilíbrio para a resina (q_m) não ter sido utilizada em coluna, o que foi utilizado se deu de uma forma muito eficiente, (E_f acima 70%). De uma forma geral a presença do hexano melhorou um pouco a eficiência de

utilização, provavelmente devido à interação resina-solvente-soluto, fazendo com que a velocidade de transporte pela resina fosse melhor, assim como em solução.

Conclusões comparativas finais

Comparando o conjunto de resultados podemos notar que em meio etanólico o valor de D_m ficou na ordem de $2,75 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo que nos demais casos, em meio butanol ou mistura butanol + hexano, a ordem foi de $1,25 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $1,67 \times 10^{-10}$, ou seja, ocorreu uma diminuição da mobilidade do ácido no líquido. Em todos os casos a ordem de grandeza foi coerente com a literatura (KOCHERGINSKY e GRISHCHENKO, 2000), e sempre os valores obtidos para D_m foram maiores que os correspondentes para D_{ef} . O valor de D_m influencia a facilidade de remoção do ácido pela resina, afetando principalmente o seu transporte até a superfície do sólido. O valor de D_m diminui quanto mais o meio se torna viscoso devido principalmente à presença de óleo. Se D_m é menor, o perfil de escoamento gerado pelo fluxo na coluna é menos alterado devido à difusão no líquido (D_m), assim predomina o efeito da dispersão na coluna devido ao próprio escoamento. A diminuição da capacidade, observada para os ensaios em coluna em comparação com os dados de equilíbrio pode ser justificado também por esta dificuldade de transferência de massa na fase líquida, juntamente com as condições de operação da coluna. Conforme OSTROSKI *et al.*, (2008), as diferenças observadas entre os ensaios em bateladas e coluna podem ocorrer devido às diferenças nos mecanismos de transferência de massa de cada sistema, já que em coluna a transferência de massa intrapartícula acrescenta-se ao fenômeno da dispersão axial. A D_{ef} em todos os casos se mostrou dependente da concentração de ácido, mas também da viscosidade da solução. Em viscosidades menores e gradientes de concentração maiores, foram observados os maiores valores para D_{ef} . Estes valores giraram em torno de $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ no ensaio em etanol, e em torno de $1,2 \times 10^{-12}$ a $8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para os ensaios com butanol e/ou hexano.

No caso da mistura de solventes a D_{ef} , foi muito influenciada pelo meio reacional, provavelmente pelo efeito da mudança de viscosidade da solução com a adição do hexano. A menor viscosidade do meio favorece a transferência de massa, pois aumenta a mobilidade das espécies.

A resina tende a manter uma concentração maior de água ao longo do processo de troca iônica, podendo esta água ser favorável para a transferência de ácido para resina, uma vez que um melhor *swelling* é obtido com a concentração de água na resina conforme mais apolar o solvente, expandindo a resina e seus poros e aumentando o poder de ionização das espécies, e os transportes. No entanto, a presença de água na resina também pode prejudicar a remoção de ácido quando o solvente é muito apolar, pois afeta o equilíbrio e pode competir com a resina (polar) concentrada com água, pelo ácido devido à sua grande ramificação apolar.

Assim, a facilidade de transporte não está necessariamente associada a uma maior remoção, pois o solvente quanto mais apolar menos miscível com água, podendo competir com a resina pelo ácido.

Os valores de Peclet, variaram em uma faixa na qual se observa um efeito significativo para a dispersão em coluna, com Pe entre 30 e 280. Pelo fato de as vazões empregadas serem sempre pequenas, estas geraram número de Reynolds pequenos, caracterizando uma região na qual Peclet não é constante e não varia linearmente com a vazão, sendo E_z influenciado também pela difusão e não só pela vazão, pois nesta região tanto o escoamento quanto à difusão são importantes. O efeito da dispersão é menor quanto maior o tempo de residência e a mobilidade dos íons (HELFERICH, 1962), pois uma difusão maior (D_m) gera uma mistura que inibe as distorções provocadas pelo escoamento.

Para o parâmetro E_z , notou-se que em todos os estudos a dispersão foi pequena, mas significativa (entre 0,16 e 1,2), exercendo alguma influência na transferência de massa pela coluna, verificou-se que em menores vazões, os valores de E_z também foram menores, mas não necessariamente com melhor transferência de massa, pois o efeito da dispersão também é influenciado pela difusão.

Em vazões menores e gradientes de concentração maiores, assim como viscosidades menores, a eficiência de utilização (E_f) teve um aumento, pois estes fatores melhoram a mobilidade do ácido e aumentaram o tempo para ocorrer a troca iônica. Isso também foi verificado por outros autores (SINGH e PANT, (2006) LEE *et al.*, (2004), JUANG *et al.*, (2003)).

Quanto às capacidades, notou-se de um modo geral que a capacidade em coluna é muito afetada pelas condições operacionais (vazão e concentração), pois estes parâmetros influem na eficiência de transferência de massa pela coluna, já que influem no gradiente de concentração e com isso na taxa de troca, assim como no tempo de residência na coluna o qual permite um maior acesso aos sítios ativos. VAZQUEZ *et al.* (2006) relatam uma diminuição da capacidade em coluna de até 60 % quando a vazão é aumentada em até 80 %.

Embora em alguns ensaios em coluna tenha-se atingido a capacidade de equilíbrio (q_m), na maioria dos ensaios em coluna não se utilizou a capacidade total especificada no equilíbrio. As diferenças são obtidas, pelo fato de mecanismos de transferência de massa serem diferentes em sistemas em batelada e em sistemas contínuos, e que são muito influenciados pelas condições operacionais da coluna. As capacidades menores em coluna se devem ao efeito conjunto da dispersão axial e do processo de transferência de massa intrapartícula. Sabe-se que a dispersão é prejudicial para o transporte do ácido até a superfície da resina devido a mistura gerada pelo escoamento.

Na literatura vários autores reportam faixas de valores de C_c/q_m entre 85 a 98 %, semelhantes às obtidas nestes trabalhos. (JUANG *et al.*, 2003; OSTROSKI *et al.*, 2008; ANTONIO LUCAS *et al.*, 1997a; KOSE e OZTURK, 2008; EDWIN *et al.*, 2003 e HAMD AOUI, 2008).

De modo geral, quanto menor a vazão e maior a concentração, assim como menor a viscosidade refletindo em maiores valores de D_m , maior capacidade foi obtida em coluna, assim como a eficiência de utilização (E_f). Observou-se eficiências de utilização (E_f) de até 80 %. Na região de interesse para operação (ponto até a ruptura), o ácido foi removido em todos os casos com eficiência (E_r) de 97 a 99 %, demonstrando grande afinidade do ácido pelos sítios ativos da

resina. Mesmo que em coluna a capacidade da resina seja menor que a teórica, sabe-se que nestes processos o interesse de operação é até a ruptura, logo nunca a capacidade da resina será utilizada completamente. Deve-se buscar, em processos em coluna, utilizar o máximo possível eficientemente a capacidade disponível (obter maiores E_f), como mostra os ensaios com misturas hexano + butanol.

À medida que o solvente utilizado nos ensaios tornou-se mais apolar, maior foi o efeito sobre a capacidade obtida em coluna, sendo que nos solventes mais apolares, a vazão e concentração foram, respectivamente, reduzida e aumentada para obter-se capacidade em coluna próxima ou igual a de equilíbrio (q_m).

Excluindo-se a possibilidade de separação de fases, incluindo um eventual bloqueio da transferência de massa daí decorrente, a utilização de solventes mais apolares gerou dois tipos diferentes de resultados: 1) diminuiu a proporção de ácido que opta pela fase resina, mesmo nos ensaios em batelada, reduzindo assim a capacidade efetivamente utilizada, 2) aumentou os valores das difusividades D_m e D_{ef} , provavelmente por diminuir a viscosidade das soluções e aumentar o *swelling* da resina.

Em meio etanólico o processo de troca iônica mostrou-se menos complicado, pois apesar de a troca iônica ser afetada pelas características do meio orgânico, em meio etanólico hidratado sabe-se que o comportamento é semelhante ao observado em meio aquoso (HELFERICH, 1962).

De modo geral, pode-se dizer que nos meios e condições estudados, a remoção de ácido na presença de óleo vegetal pela resina de troca iônica (processo contínuo) mostrou-se viável.

5.6 – ENSAIO COM ÓLEO DE SOJA DEGOMADO

Com o intuito de testar a capacidade da resina remover acidez em situações reais de operação, foi realizado ensaio com o sistema real envolvendo óleo de soja degomado + solvente.

Os ácidos graxos livres estão presentes naturalmente nos óleos vegetais brutos em teores de 4 a 2 %, dependendo do óleo. Esta acidez livre deve ser removida e estar presente no óleo vegetal em teores menores que 0,3 %, expresso em ácido oléico, a fim de torná-lo comestível (ANVISA, 1999). A presença de acidez livre no óleo geralmente gera problemas gastro-intestinais, agredindo o intestino.

O objetivo foi remover a acidez presente no óleo bruto degomado para níveis aceitáveis na legislação (0,3 %), simulando assim o processo alternativo de desacidificação por resina de troca iônica para óleos vegetais semi-processados.

Cerca de 100 mL de resina condicionada na forma já mencionada em 5.2, foi empacotada em coluna. Uma vazão de 5 mL/min foi utilizada. Solução contendo 36 % de (teor de óleo + ácido) foi preparada com o óleo degomado dissolvido na mistura hexano+butanol. Neste óleo o teor de ácido inicial determinado por titulação foi de 2,12 %. O solvente utilizado foi uma mistura de 20 % de hexano e 80 % de butanol.

Neste ensaio o intuito foi verificar possíveis alterações no óleo e a capacidade de remoção de acidez pela resina. Como forma de avaliar o processo, tanto o óleo após o processo quanto o anterior ao processamento, foram analisados conforme metodologias pertinentes, com relação a composição de ácidos graxos, composição triglicéridica, além de suas características químicas e físicas, como índice de iodo (que mede o grau de insaturação dos compostos graxos) e índice de saponificação (que mede o grau de matéria saponificável).

Os valores de índice de iodo e índice de saponificação foram obtidos segundo metodologia oficial da AOCS, método oficial cd 1c-85, 1997 e método oficial cd 3a-94, 1997, respectivamente, no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA-UNICAMP. A Tabela 5.6.1 abaixo apresenta os valores de índice de iodo e

saponificação para o óleo degomado de soja antes e após o processo de desacidificação por troca iônica. Além disso, os limites permitidos pelo CODEX ALIMENTARIUS (2001) e ANVISA (1999) também são apresentados.

Tabela 5.6.1 – Valores de índice de iodo e saponificação para o óleo.

	Índice de iodo	Índice de saponificação
Óleo inicial	130,9	192,7
Óleo final	130,5	192,6
Codex alimentarius	124-139	189-195
Anvisa	120-143	189-195

Como pode ser visto na Tabela 5.6.1, os índices avaliados permaneceram praticamente inalterados no óleo mesmo depois do processo de desacidificação por troca iônica. Além disso os índices apresentam-se dentro da faixa especificada tanto pelo CODEX quanto pela ANVISA.

Quanto à análise de composição em ácidos graxos e triglicerídica, as metodologias empregadas foram as oficiais da AOCS, método oficial ce 1-62, (1988) e método oficial ce 5b-89, (1997), respectivamente. As análises também foram realizadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da FEA-UNICAMP.

A composição em ácidos graxos e triglicerídica para o óleo de soja degomado antes do processo foram apresentadas no item 4.2.1.1. Para o óleo após processamento de desacidificação, os valores da composição em ácidos graxos e triglicerídica são apresentados nas Tabelas 5.6.2 e 5.6.4, respectivamente.

Tabela 5.6.2 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja degomado após processamento de desacidificação.

Símbolo	Ácido graxo	Mm ^b (g.mol ⁻¹)	% molar	% massa	
P	Palmítico	C16:0	256,43	10,94	10,08
S	Estearico	C18:0	284,48	3,33	3,41
O	Oléico	C18:1	282,47	25,11	25,49
Li	Linoléico	C18:2	280,45	54,14	54,55
Le	Linolênico	C18:3	278,45	6,48	6,47

^a em C_x : y, x = número de carbonos, e y = número de duplas ligações, ^b Mm = massa molecular

Conforme pode-se notar nas Tabelas 4.2.1.1.3 e 5.6.2, para composições em ácidos graxos do óleo de soja degomado antes e após processo de desacidificação, respectivamente, a composição em ácidos graxos permaneceu praticamente inalterada. Como mais uma comparação, a Tabela 5.6.3 abaixo, mostra os limites de composição em ácidos graxos para óleo de soja, permitidos pelo CODEX e ANVISA. Nota-se que o óleo degomado antes do processo de desacidificação, assim como depois, possui composição de ácidos graxos dentro das especificações.

Tabela 5.6.3 – Composição em ácidos graxos para óleo de soja segundo Codex e Anvisa.

Símbolo	Ácido graxo		Codex (% molar)	Anvisa (% molar)
P	Palmítico	C16:0	8,0-13,5	7,0-14,0
S	Esteárico	C18:0	2,0-5,4	1,4-5,5
O	Oléico	C18:1	17,0-30,0	19,0-30,0
Li	Linoléico	C18:2	48,0-59,0	44,0-62,0
Le	Linolênico	C18:3	4,5-11,0	4,0-11,0

Quanto a composição triglicerídica, a Tabela 5.6.4 e a Tabela 4.2.1.1.4 do item 4.2.1.1, mostram a composição do óleo após processamento e antes do processamento, respectivamente.

Tabela 4.6.4 – Composição em triacilglicerol para o óleo degomado de soja após processo de desacidificação.

grupo	Triacilglicerol	Mm ^b (g.mol ⁻¹)	(% molar)	(% massa)
50:2	PLP	831,35	3,11	2,96
52:2	POO	859,40	3,65	3,60
52:3	PLO	857,39	9,64	9,48
52:4	PLL	855,37	15,03	14,75
52:5	PLnL	853,37	2,90	2,84
54:3	OOO	885,44	3,90	3,96
54:3	SLO	885,44	1,73	1,75
54:4	OLO	883,43	11,56	11,72
54:4	SLL	883,43	1,12	1,13
54:5	OLL	881,41	20,55	20,78
54:6	LLL	879,43	21,65	21,84
54:7	LLLn	877,38	5,16	5,19

Nota-se da Tabela 5.6.4 e Tabela 4.2.1.1.4, que a composição em triacilglicerol, também não se alterou muito no óleo de soja degomado, mesmo após desacidificação com resina de troca iônica. Isso sugere que o óleo não sofre modificação quando desacidificado por resina de troca iônica.

Além das análises no óleo apresentadas acima, amostras foram retiradas de tempos em tempos ao longo do ensaio de ruptura, a fim de monitorar a acidez presente na corrente de saída, assim como o teor de água e de óleo, segundo metodologias descritas em 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3, respectivamente.

O ensaio teve uma duração de 10 h, sendo que ao final do experimento a acidez do óleo na corrente de saída ainda se encontrava em níveis aceitáveis de acordo com a legislação (< 0,3 %). Em média a acidez na saída permaneceu em

torno de 0,23 % no óleo. O teor inicial de água na resina condicionada foi de 12,83 % e a umidade de 89 %.

As Figuras 5.6.1 a 5.6.3 a seguir mostram a curva de ruptura da acidez e óleo, assim como a de água nas amostras de saída ao longo do tempo.

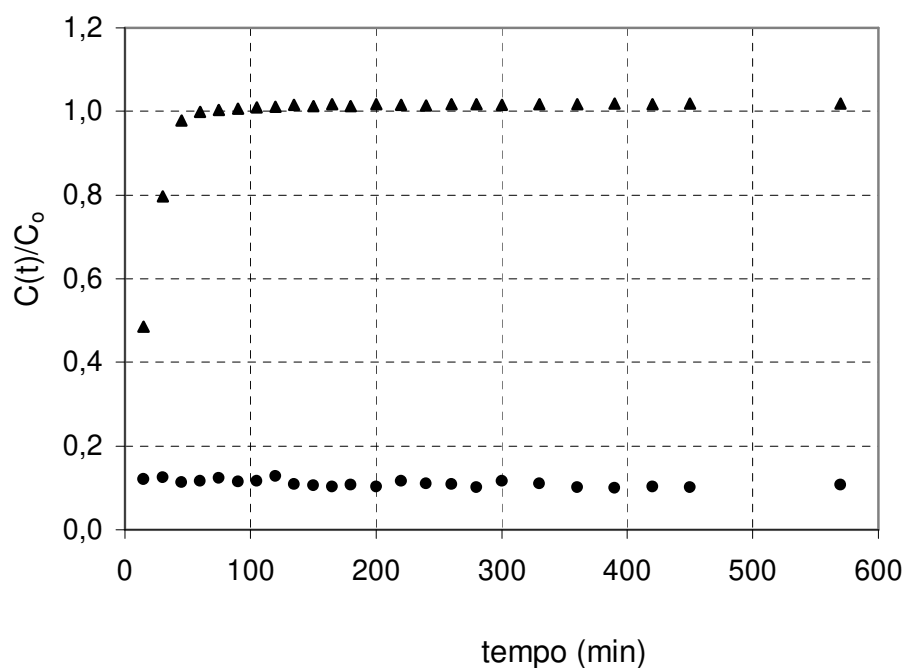


Figura 5.6.1 – Curva de ruptura para o ensaio com óleo degomado. (●) Curva para o ácido e (▲) curva para o óleo.

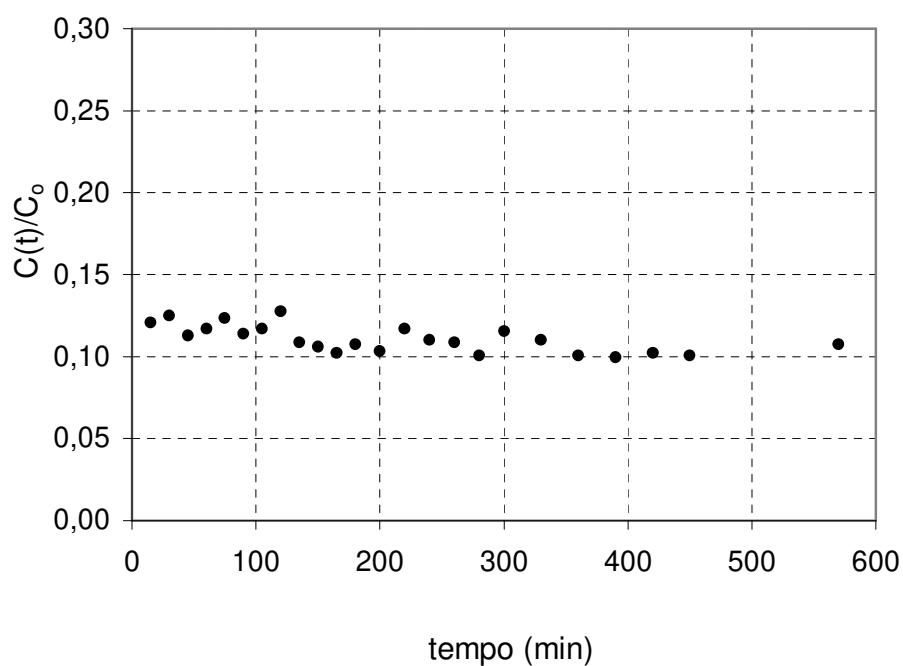


Figura 5.6.2 – Ampliação da curva de ruptura para o ácido no ensaio com óleo degomado.

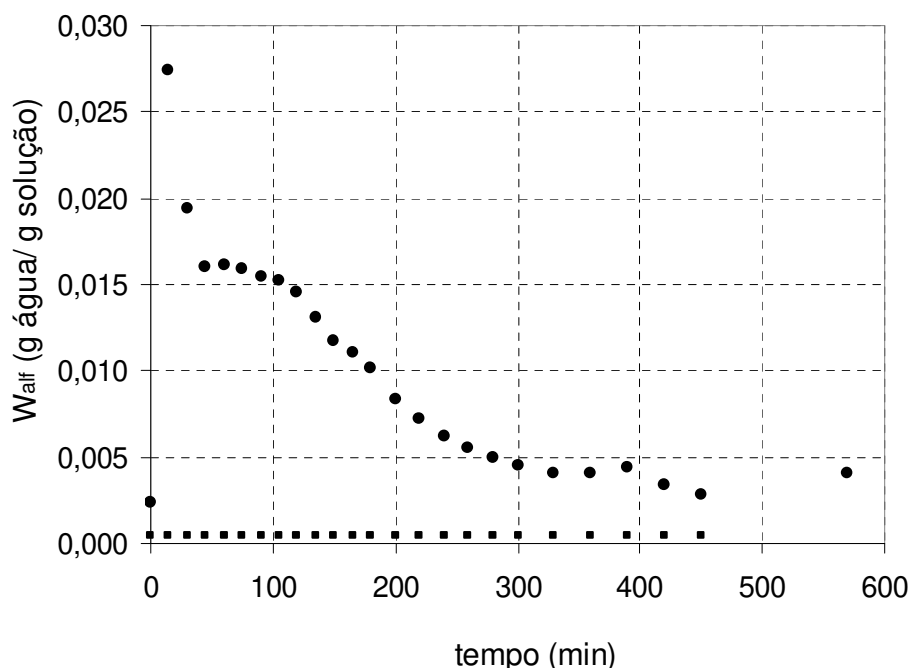


Figura 5.6.3 – Comportamento da água no ensaio com óleo degomado. (■) Curva de água formada na troca iônica e (●) curva de água total na solução de saída.

Nota-se nas Figuras 5.6.1 a 5.6.3 que a acidez durante todo o ensaio permaneceu em torno do valor de ruptura ($C(t)/C_0 = 10\%$), com teor de ácido no óleo na saída não maior que 0,23 %, dentro das especificações exigidas por lei. O óleo não impede a remoção de acidez, tendo sua saturação devido à adsorção física já alcançada no início do processo. Quanto à água, esta também teve seu valor sempre decaindo na saída, sendo a água removida principalmente no início devido à “lavagem” com a solução que esta sendo alimentada. Também com a adsorção de óleo e, principalmente, com a troca iônica, a água na resina provavelmente vai diminuindo devido um ambiente mais hidrofóbico que se forma no interior da mesma. Além disso, o teor de água diminui com o tempo porque certa quantidade mínima de água prefere ficar no interior da resina, logo a água total de saída na solução vai decaindo mas tendendo a este valor mínimo. Quanto à água formada na troca iônica, esta é pequena e constante, uma vez que a

acidez inicial é baixa na solução (0,79 %) e a ruptura ainda não foi atingida, continuando o processo de troca iônica e a formação de água.

Os comportamentos acima observados em sistema real são muito semelhantes aos observados nos estudos com sistemas modelo, demonstrando que os sistemas modelo representaram bem o comportamento de remoção de acidez em presença de óleo em resina de troca iônica. Na literatura não há relato de resultados deste tipo em meio orgânico oleoso. O óleo desacidificado por resina de troca iônica não sofreu qualquer alteração significativa com relação as suas características físicas, químicas e de composição, a não ser na acidez livre. Logo, pode-se dizer que diante dos resultados obtidos neste trabalho, o uso de resinas de troca iônica para a desacidificação de óleos vegetais é viável.

CAPÍTULO 6

6 - PROPOSTA E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL VIA RESINA DE TROCA IÔNICA.

A maioria dos óleos vegetais brutos passa por algum tipo de processamento antes de ser destinado ao consumo humano. Os objetivos do processo são: remover odor, acidez, gomas, ceras, pigmentos, etc.

As etapas que compõem o processamento dos óleos em geral são: preparação da semente ou polpa ou farelo, extração mecânica ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização.

Na proposta de uso de resina para o refino, propõe-se substituir os métodos de desacidificação atualmente empregadas que são desfavoráveis e para a qualidade do óleo, tornando possível a desacidificação até mesmo logo após a extração do óleo, utilizando parte do solvente de extração.

Conforme já mencionado, este trabalho teve como objetivo inicialmente estudar a possibilidade de utilizar resina de troca iônica na recuperação de ácido graxo da corrente de extrato da extração líquido-líquido, corrente esta rica em solvente e acidez removida do óleo. Neste caso o objetivo seria recuperar o solvente para reutilização, uma vez que neste processo há uma alta demanda de solvente e sendo a corrente de extrato um efluente, o processo poderia ter seu efluente tratado com resina para recuperar o solvente. Outra possibilidade de utilização de resina de troca iônica é o seu emprego no refino direto de óleos vegetais, gerando um processo alternativo aos já existentes. Mostrou-se nos estudos apresentados de equilíbrio, cinética e troca iônica em coluna que a resina tem bom desempenho para remover acidez mesmo na presença de óleo e em diferentes solventes e misturas destes. Neste novo processo a resina seria utilizada para remover acidez livre de óleo vegetal bruto, logo após a extração do óleo da semente.

Sabe-se que hoje a extração com solvente é realizada geralmente com hexano, porém devido às suas características de inflamabilidade e impacto

ambiental, vários outros solventes estão sendo investigados como possíveis substituintes.

Após a extração, a miscela contém cerca de 25 a 30 % de óleo no solvente. Esta miscela geralmente vai para evaporadores para redução do teor de solvente e recuperação do hexano. A miscela chega então a teores de 90 % ou mais de óleo, sendo destinada à coluna de destilação ou *stripping* para a remoção final de solvente (MILLIGAN e TANDY, 1974).

O óleo bruto tem em geral de 500 a 1000 mg/kg de resíduo de solvente, que são eliminados durante o refino físico ou desodorização. O teor de hexano no óleo refinado não deve exceder 1 mg/kg (KARLESKIND, 1996).

Sendo assim, no novo processo de óleos vegetais empregando-se resina de troca iônica, propõe-se utilizar misturas de solventes, de preferência com o solvente geralmente já utilizado na extração de óleo (hexano), adicionando também butanol ou alternativamente, mesmo o solvente puro poderia ser utilizado no processo de extração e troca iônica, em substituição ao hexano puro. No processo proposto é objetivo gerar menores custos energéticos e menores perdas de óleo neutro e maior qualidade do óleo.

O hexano poderá ser removido parcialmente da miscela de extração, algo que pode ser feito em condições mais brandas e utilizado, em combinação com um solvente alcoólico, para formar uma nova miscela, a qual poderá ser desacidificada em resina de troca iônica.

Após a etapa de troca iônica, a miscela de óleo desacidificado pode ser direcionada a uma coluna de destilação ou de esgotamento, para separação do solvente e do óleo. Esta coluna pode ser operada sob vácuo e em condições mais amenas de temperatura (até 140° C) de forma a preservar compostos termolábeis, como os carotenos, ou que podem ser perdidos por evaporação, como os tocoferóis. Se condições mais drásticas forem admitidas, pode-se combinar a etapa de desodorização à etapa de desolventização do óleo neutro, eliminando praticamente todo o solvente sem necessidade de um vácuo muito alto e com temperaturas de até 250° C, ainda assim menores que os maiores valores utilizados no refino físico (275° C). Assim, é possível desenvolver um novo

processo com recuperação de 99,9 % do óleo com teor de hexano ou butanol desprezível (traços), já que por legislação o teor de solvente (hexano) no óleo deve ser de no máximo 1 mg/kg (KARLESKIND, 1996).

Após a separação do solvente e o óleo, o solvente pode ser recuperado e desidratado, para posterior utilização no processo, com algo próximo a 99 % do solvente sendo recuperado em destiladores.

Assim, um processo completo de desacidificação foi proposto, envolvendo todas as etapas do processo para obtenção de óleo neutro e recuperação dos solventes envolvidos, para sua posterior reutilização.

Desta forma, simulações envolvendo condições reais de operação foram feitas utilizando-se o software ASPEN PLUS®. Em todos os casos foram simulados processos envolvendo óleo de soja (com teor de ácido inicial de 4 % valor alto para óleo de soja, mas que já analisa a viabilidade do processo para óleos de maior acidez), com solventes butanol, e misturas de solventes compostas por (90 % de butanol e 10 % de hexano) e (20% de butanol e 80 % de hexano). O teor de óleo no solvente foi de 34 %.

Na simulação, foram consideradas algumas especificações exigidas para o óleo comestível, como teor de hexano e/ou butanol no óleo final menor que 1mg/kg (KARLESKIND, 1996), e teor de acidez menor que 0,3 %. Além disso, temperatura máxima de 250° C foi considerada na separação do óleo neutro dos solventes, praticada geralmente no processamento de óleos, porém temperaturas de até 160° C também puderam ser obtidas para óleos com componentes sensíveis ao calor, preservando assim propriedades nutracêuticas no óleo.

6.1 – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM RESINA COM SOLVENTE BUTANOL

As Figuras 6.1.1 apresentam o esquema da simulação de desacidificação de óleo bruto por resina de troca iônica, com cada etapa do processo proposto assim como as linhas de entrada e saída.

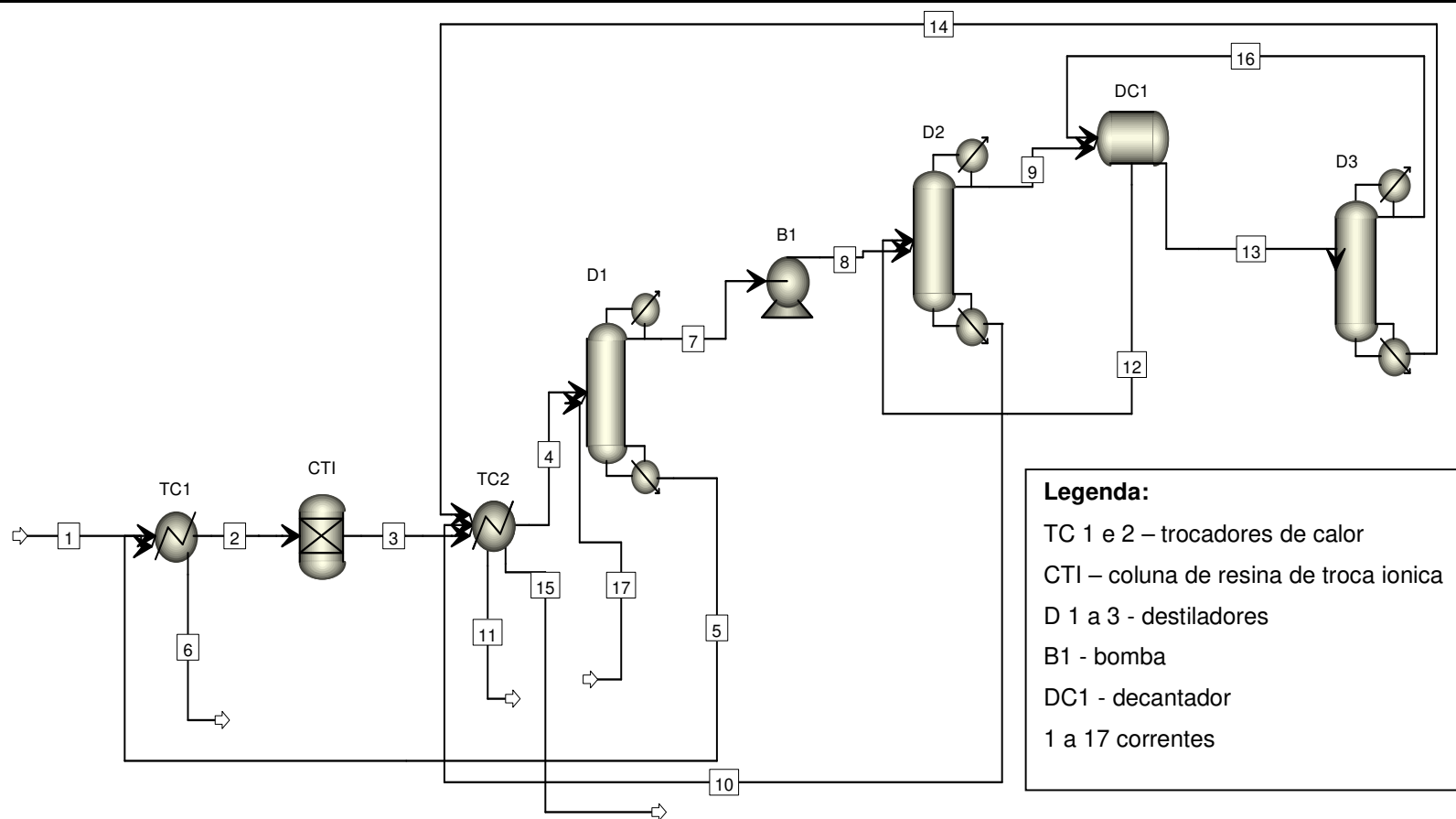


Figura 6.1.1 – Fluxograma do processo de desacidificação de óleo bruto por resina de troca iônica e recuperação do solvente butanol.

Na Figura 6.1.1 pode-se notar que o processo alternativo proposto de desacidificação por resina de troca iônica de óleo bruto em solvente butanol, além de obter o óleo neutro na saída da coluna de resina com no máximo 0,3 % de acidez e obter na saída do destilador 1 (D1), óleo desacidificado com pureza de praticamente 100%, com traços de butanol e perdas de óleo no processo de no máximo 0,27%. Neste processo alternativo, o butanol é praticamente totalmente recuperado no sistema. Como vapor de água é utilizado para auxiliar na separação do óleo e do solvente, esta água, além da gerada pelo sistema de troca iônica, também deve ser separada do solvente.

A recuperação do solvente envolve 3 etapas interligadas entre si, a saber, a primeira destilação para separação parcial da água e butanol, decantação do destilado rico em água, e a segunda destilação da fase aquosa do decantador (DC1). Para tal o sistema de recuperação de solvente é composto dos destiladores 2 (D2) e 3 (D3) e o decantador (DC1). A pureza do butanol recuperado chega a 99,1 %, sendo perdido apenas cerca de 0,4 % de butanol.

Além disso, pode-se notar no processo proposto acima, que a utilização de trocadores de calor permite a reutilização do calor das correntes quentes para aquecer as correntes frias, recuperando assim energia. Apesar da reutilização energética, as correntes quentes ainda necessitam de um resfriamento adicional com água para chegarem a temperatura ambiente.

Pode-se notar ainda que com uma pressão de vácuo de aproximadamente 90 mmHg no destilador 1 pode-se separar o óleo neutro do solvente, tendo o óleo na saída, uma temperatura máxima de 161,5° C, temperatura esta inferior as utilizadas em desodorizadores (200 a 275° C e vácuo de 4 a 6 mmHg) (CARLSON, 1996). Sendo que nestas condições brandas características naturais de alguns óleos podem ser preservadas.

No entanto, para óleos cujas características naturais não se deseja preservar, pode-se usar vácuo menor no destilador 1 (D1), configurando em economia, sendo obtido óleo a 248° C sob vácuo de aproximadamente 240 mmHg.

Pode-se notar que tanto na maior temperatura, quanto na menor temperatura empregada no destilador para separação do óleo desacidificado dos

solventes, vácuo mais brando que o observado no desodorizador é utilizado, gerando assim menor custo com equipamentos.

Na Tabela 6.1.1 abaixo estão descritas as principais condições de operação testadas na simulação do processo representado na Figura 6.1.1.

Para todas as simulações apresentadas, testaram-se duas possibilidades alternativas, principalmente em relação à pressão de operação da coluna de desolventização, coluna D1. Na situação 1, utiliza-se menor vácuo e maior temperatura e na situação 2 emprega-se maior vácuo e menor temperatura de fundo.

Tabela 6.1.1 – Condições de operação para o processo de desacidificação de óleo bruto com resina de troca iônica e solvente butanol.

Equipamentos ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
TC1	750 mmHg	750 mmHg	Aquece corrente 1 Resfria corrente 5
TC2	750 mmHg	750 mmHg	Aquece corrente 3 Resfria corrente 10 e 14
CTI	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Coluna empacotada com resina (desacidificação)
D1	240 mmHg	90 mmHg	Separação entre óleo neutro e solvente, com injeção de vapor (corrente 17).
D2	750 mmHg	750 mmHg	Primeira etapa de Separação parcial entre butanol e água
D3	750 mmHg	750 mmHg	Terceira etapa de Separação entre butanol e água

Capítulo 6 – Proposta e Simulação de um Processo de Desacidificação de Óleo Vegetal Via Resina de Troca Iônica

Equipamentos ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
B1	787,5 mmHg	787,5 mmHg	Bomba para pressurizar a corrente
DC1	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Segunda etapa de Separação entre butanol e água
1	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente de entrada de óleo bruto 4 % acidez, 30 % óleo neutro, 66 % butanol
2	52,1° C 750 mmHg	50,8° C 750 mmHg	Corrente 1 aquecida de óleo bruto + solvente, pronta para desacidificação em coluna de troca iônica.
3	48,8° C 750 mmHg	47,8° C 750 mmHg	Corrente de óleo neutro + solvente + água formada na troca iônica.
4	96,5° C 750 mmHg	94,5° C 750 mmHg	Corrente 3 aquecida, pronta para separação do óleo e solvente
5	248° C 240 mmHg	161,6° C 90 mmHg	Corrente de óleo sem solvente (traços de butanol e acidez < 0,3 %)
6	150° C 750 mmHg	52° C 750 mmHg	Corrente de óleo resfriada pela troca de calor com corrente 1.
7	76° C 240mmHg	53,6° C 90mmHg	Corrente de solvente + água (8 % água, 0,11 % óleo e 91,82 % butanol)
8	76° C 787,5 mmHg	53,6° C 787,5 mmHg	Corrente 7 pressurizada

Capítulo 6 – Proposta e Simulação de um Processo de Desacidificação de Óleo Vegetal Via Resina de Troca Iônica

Equipamentos ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
9	95,1°C 750 mmHg	95,1°C 750 mmHg	Corrente de solvente + água parcialmente separada (55 % água + 44 % butanol + 46 µg/kg óleo)
10	116,6° C 750 mmHg	116,8° C 750 mmHg	Corrente de butanol com 99 % de pureza
11	48,8° C 750 mmHg	53° C 750 mmHg	Corrente 10 de butanol resfriada pela troca de calor com corrente 3
12	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente orgânica do decantador que volta para o destilador 2 77,5 % de Butanol + 22,5 % de água
13	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente aquosa do decantador que vai para a segunda etapa de recuperação do solvente no destilador 3 (91,3 % água + 8,7 % butanol)
14	96,5° C 750 mmHg	95,5° C 750 mmHg	Corrente de água separada do solvente (94,8 % água + 5,2 % butanol)
15	80° C 750 mmHg	53° C 750 mmHg	Corrente 14 de água, resfriada pela corrente 3
16	95,1° C 750 mmHg	95,1° C 750 mmHg	Corrente do destilador 3 que volta para decantador (58,9 % água e 41,1 % de butanol)

Equipamentos ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
17	150° C 375mmHg	150° C 375mmHg	Corrente de vapor que entra para auxiliar na separação do óleo (1,8 % vazão entrada de produto)

Pode-se concluir que o processo proposto alternativo de desacidificação de óleo bruto com solvente butanol empregando resina de troca iônica mostra-se viável.

6.2 – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESACIDIFICAÇÃO EM COLUNA COM SOLVENTE MISTO BUTANOL + HEXANO

As Figuras 6.2.1 e 6.2.2 apresentam os esquemas das simulações com as respectivas etapas do processo alternativo proposto para desacidificação de óleo bruto em meio butanol + hexano e recuperação dos solventes.

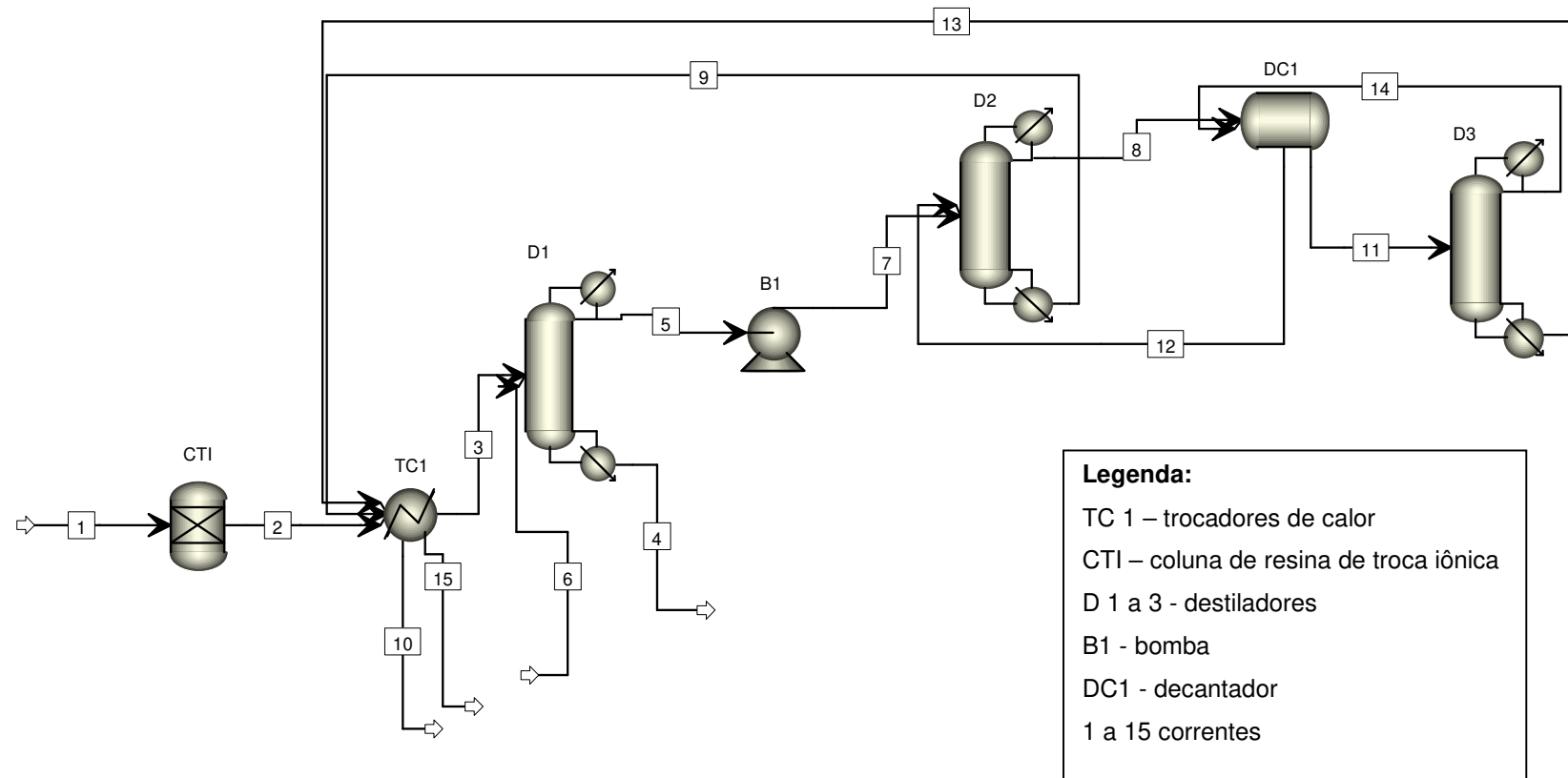


Figura 6.2.1 – Fluxograma do processo de desacidificação de óleo bruto por resina de troca iônica e recuperação do solvente (10 % hexano + 90 % butanol).

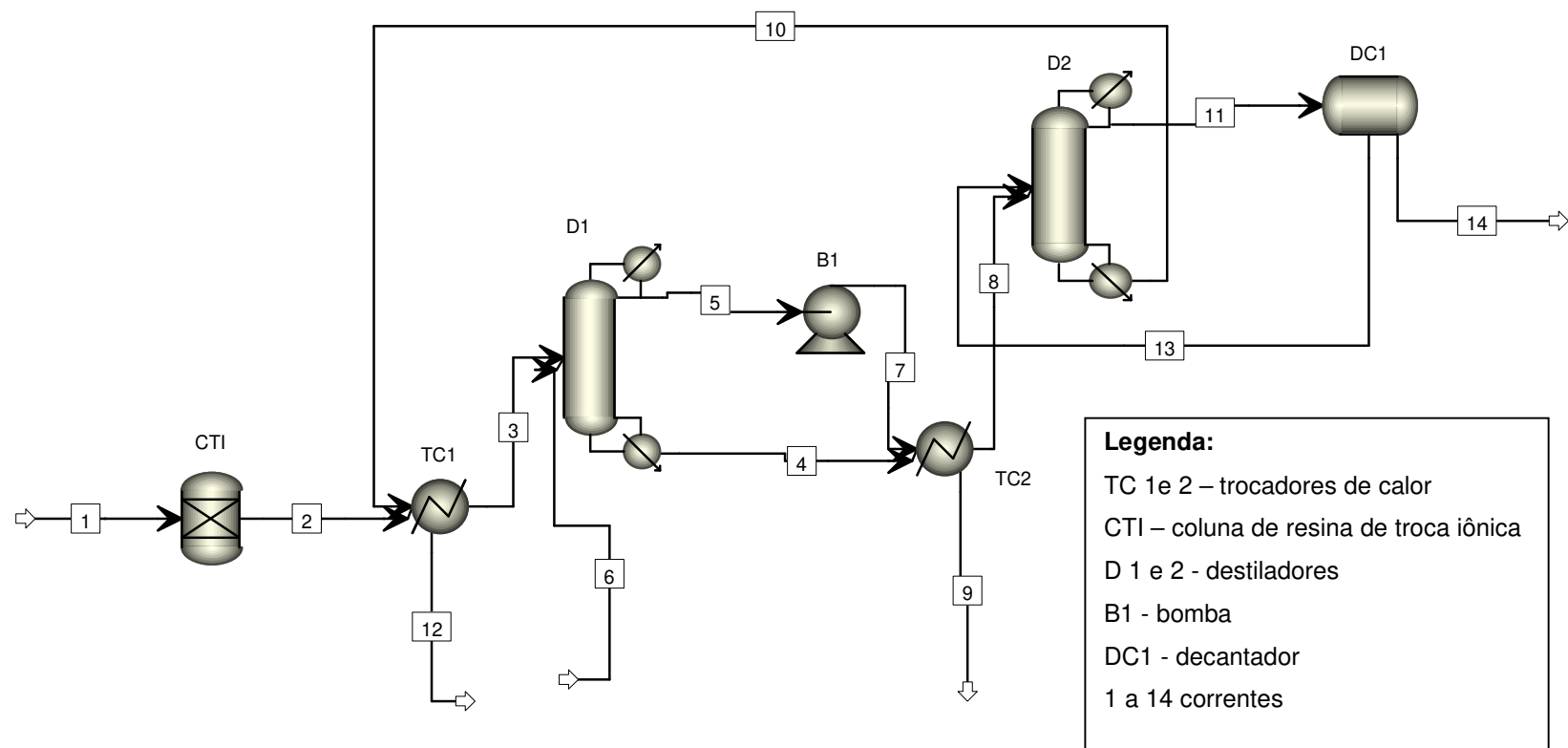


Figura 6.2.2 – Fluxograma do processo de desacidificação de óleo bruto por resina de troca iônica e recuperação do solvente (20 % hexano + 80 % butanol).

Nas Figuras 6.2.1 e 6.2.2 pode-se notar que o processo alternativo proposto de desacidificação por resina de troca iônica de óleo bruto em solvente 90 % butanol + 10 % hexano e 80 % butanol + 20 % hexano, respectivamente, seguiu o mesmo raciocínio e objetivo do processo proposto e apresentado no item 6.1 para solvente butanol, porém nestes outros, buscou-se considerar uma certa quantidade de hexano na composição de solvente como se este viesse da extração de óleo da semente.

Nestes 2 processos propostos acima, além de obter-se o óleo neutro na saída da coluna de resina com no máximo 0,3 % de teor de ácido no óleo (em base livre de solvente), foi e obtido na saída do destilador 1 (D1) óleo desacidificado com pureza de praticamente 100%, com traços de butanol e hexano, e com perdas de óleo no processo de no máximo 0,26 %. Em ambos processos alternativos, o butanol, assim como o hexano, são praticamente totalmente recuperados no sistema. Como vapor de água é utilizado para auxiliar na separação do óleo e do solvente, esta água, além da gerada pelo sistema de troca iônica, também deve ser separada do solvente.

A recuperação dos solventes, assim como mostrado no item 6.1 envolve 3 etapas interligadas entre si, para a separação da mistura, água + 10% hexano + 90% butanol. A primeira destilação para separação parcial da água e dos 2 solventes, decantação do destilado rico em água, e a segunda destilação da fase aquosa do decantador (DC1). Para tal o sistema de recuperação de solvente é composto dos destiladores 2 (D2) e 3 (D3) e o decantador (DC1). A pureza dos solventes recuperados chega a 99,9 %, sendo perdido apenas cerca de 37 µg/kg de butanol e traços de hexano junto com a água retirada do processo 9corrente 13).

No caso da mistura de solvente 20 % hexano + 80 % butanol, a separação do solvente da água e recuperação é um pouco mais simples, como pode-se ver na Figura 6.2.2. Pois como o teor de hexano é maior, a separação da água e recuperação dos solventes é facilitada pelo caráter muito apolar da mistura de solvente. Para este caso, a recuperação do solvente necessita apenas de 1 destilador para fazer a separação parcial dos solventes e da água e um

decantador para separar a fase aquosa da fase orgânica ainda rica em solventes, sendo dispensado o uso do terceiro destilador, empregado nos outros casos. Para este processo, a recuperação de solvente também é praticamente total, sendo obtido os solventes com pureza de até 99,8 % e perdas de até 0,5 % de butanol e 32 mg/kg de hexano.

Além disso, pode-se notar nos processos propostos acima, que a utilização de trocadores de calor permite a reutilização do calor das correntes quentes para aquecer as correntes frias, recuperando assim energia. Apesar da reutilização energética, as correntes quentes ainda necessitam de um resfriamento adicional com água para chegarem à temperatura ambiente.

Pode-se notar ainda, em ambos os casos, que com uma pressão de vácuo de aproximadamente 67,5 mmHg no destilador 1 (D1) pode-se separar o óleo neutro do solvente, tendo o óleo na saída uma temperatura máxima de 141,4° C, temperatura esta inferior às utilizadas em desodorizadores (200 a 275 °C e vácuo de 4 a 6 mmHg) (CARLSON, 1996). Nestas condições brandas características naturais de alguns óleos podem ser preservadas.

No entanto, para óleos cujas características naturais não se deseja preservar, pode-se usar vácuo menor no destilador 1 (D1), configurando uma economia, e sendo utilizado a temperatura de 250° C sob vácuo de aproximadamente 244 mmHg.

Na Tabela 6.2.1 abaixo estão descritas as principais condições de operação testadas na simulação do processo representada na Figura 6.2.1., para o caso do solvente misto contendo 10 % de hexano e 90 % de butanol.

Tabela 6.2.1 – Condições de operação para o processo de desacidificação de óleo bruto com resina de troca iônica e solventes 10 % hexano + 90 % butanol.

Equipamento ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
TC1	750 mmHg	750 mmHg	Aquece corrente 2 Resfria as correntes 9 e 13
CTI	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Coluna empacotada com resina (desacidificação)
D1	244 mmHg	67,5 mmHg	Separação entre óleo neutro e solventes, com injeção de vapor (corrente 6).
D2	750 mmHg	750 mmHg	Primeira etapa de Separação parcial entre os solventes e água
D3	750 mmHg	750 mmHg	Terceira etapa de Separação entre os solventes e água
B1	787,5 mmHg	787,5 mmHg	Bomba para pressurizar a corrente
DC1	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Segunda etapa de Separação entre solventes e água
1	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente de entrada de óleo bruto (4 % acidez, 30 % óleo neutro, 6,6 % hexano, 59,4 % butanol) pronta para desacidificação
2	26,8° C 750 mmHg	26,3° C 750 mmHg	Corrente 1 de óleo neutro + solvente + água formada da troca iônica.

Capítulo 6 – Proposta e Simulação de um Processo de Desacidificação de Óleo Vegetal Via Resina de Troca Iônica

Equipamento ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
3	70° C 750 mmHg	69,9° C 750 mmHg	Corrente 2 aquecida de óleo neutro + solvente + água formada na troca iônica.
4	250° C 244 mmHg	141,4° C 67,5 mmHg	Corrente de óleo sem solvente (traços de solventes e acidez < 0,3 %)
5	51,8° C 244 mmHg	28,8° C 67,5 mmHg	Corrente de solventes + água (8 % água, 0,11 % óleo, 82,6 % butanol e 9,2 % de hexano)
6	150° C 375mmHg	150° C 375mmHg	Corrente de vapor que entra para auxiliar na separação do óleo (1,8 % vazão entrada de produto)
7	51,8° C 787,5mmHg	28,8° C 787,5mmHg	Corrente 5 pressurizada
8	49,5° C 750 mmHg	49,5° C 750 mmHg	Corrente de solventes + água parcialmente separada (11,7 % água + 1,7 % butanol + 86,6 % hexano e 1 µg/kg óleo)
9	88,9° C 750 mmHg	88,9° C 750 mmHg	Corrente de solventes com 99 % de pureza (89,9 % butanol e 10 % hexano)
10	30° C 750 mmHg	30° C 750 mmHg	Corrente 9 resfriada pela troca de calor com corrente 2

Capítulo 6 – Proposta e Simulação de um Processo de Desacidificação de Óleo Vegetal Via Resina de Troca Iônica

Equipamento ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
11	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente aquosa do decantador que vai para a segunda recuperação do solvente no destilador 3 (97,4 % água + 2,6 % butanol + 50 mg/kg hexano)
12	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente orgânica do decantador que volta para o destilador 2 (2 % de Butanol + 98 % de hexano+ 589 mg/kg de água)
13	99,6° C 750 mmHg	99,6° C 750 mmHg	Corrente de água separada do solvente (100 % água + 6 µg/kg de butanol + 37 µg/kg de hexano)
14	71,8° C 750 mmHg	74,7° C 750 mmHg	Corrente do destilador 3 que volta para decantador (94,9 % água + 5,1 % de butanol + 99 mg/kg de hexano)
15	30° C 750 mmHg	31° C 750 mmHg	Corrente 13 de água, resfriada pela corrente 2

Na Tabela 6.2.2 abaixo estão descritas as principais condições de operação testadas na simulação do processo representado na Figura 6.2.2., para o caso do solvente misto contendo 20 % de hexano e 80 % de butanol.

Tabela 6.2.2 – Condições de operação para o processo de desacidificação de óleo bruto com resina de troca iônica e solventes 20 % hexano + 80 % butanol.

Equipamento ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
TC1	750 mmHg	750 mmHg	Aquece corrente 2 Resfria a corrente 10
TC2	750 mmHg	750 mmHg	Aquece corrente 7 Resfria a corrente 4
CTI	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Coluna empacotada com resina (desacidificação)
D1	244 mmHg	67,5 mmHg	Separação entre óleo neutro e solventes, com injeção de vapor (corrente 6).
D2	750 mmHg	750 mmHg	Separação parcial entre os solventes e água
B1	787,5mmHg	787,5mmHg	Bomba para pressurizar a corrente
DC1	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Separação entre solventes e água
1	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente de entrada de óleo bruto (4 % acidez, 30 % óleo neutro, 13,2 % hexano, 52,8 % butanol) pronta para desacidificação
2	27° C 750 mmHg	27° C 750 mmHg	Corrente 1 de óleo bruto + solvente + água formada da troca iônica e presente na resina inicial, já sem acidez.
3	53,8° C 750 mmHg	53,8° C 750 mmHg	Corrente 2 aquecida de óleo neutro + solvente + água formada na troca iônica

Capítulo 6 – Proposta e Simulação de um Processo de Desacidificação de Óleo Vegetal Via Resina de Troca Iônica

Equipamento ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
4	250° C 244 mmHg	141,2° C 67,5 mmHg	Corrente de óleo sem solvente (traços de solventes e acidez < 0,3 %)
5	26,2° C 244 mmHg	1,3° C 67,5 mmHg	Corrente de solventes + água (8 % água, 0,11 % óleo, 18,36 % butanol e 73,46 % de hexano)
6	150° C 375mmHg	150° C 375mmHg	Corrente de vapor que entra para auxiliar na separação do óleo (1,8 % vazão entrada de produto)
7	26,2° C 787,5 mmHg	1,3° C 787,5 mmHg	Corrente 5 pressurizada
8	75,1° C 787,5 mmHg	23,8° C 787,5 mmHg	Corrente 7 aquecida pela corrente 4
9	27° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente 4 resfriada pela corrente 7
10	68,9° C 750 mmHg	68,9° C 750 mmHg	Corrente de solventes com pureza de 99 % (19,9 % hexano + 79,9 % de butanol + 0,1 % de água)
11	46,3° C 750 mmHg	46,3° C 750 mmHg	Corrente de destilado da separação parcial da água e solventes com 22,3 % de água + 0,4 % de butanol + 77,3 % de hexano
12	30° C 750 mmHg	30° C 750 mmHg	Corrente 10 resfriada pela corrente 2
13	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente orgânica do decantador com 402 mg/kg de água + 0,4 % de butanol + 99,6 % de hexano

Capítulo 6 – Proposta e Simulação de um Processo de Desacidificação de Óleo Vegetal Via Resina de Troca Iônica

Equipamento ou correntes	Condição de operação		Descrição
	Situação 1	Situação 2	
14	25° C 750 mmHg	25° C 750 mmHg	Corrente de água do decantador com 99,4 % de água + 0,5 % de butanol + 32 mg/kg de hexano

Como pode ser notado das condições de operação mostradas nas Tabelas 6.1.1, 6.2.1 e 6.2.2, em todos os casos, o óleo é obtido com baixa acidez e contaminação de solventes. Além disso os solventes em todos os casos são quase que totalmente recuperados para posterior reutilização. O uso de butanol para o processo mostrou-se viável assim como o uso de misturas de solventes, com certo teor de hexano advindo da extração de óleo da semente. Condições brandas podem ser utilizadas para obter o óleo livre de solventes preservando características desejáveis nos óleos. Recuperação energética também foi realizada. Perdas de óleo e de solvente foram pequenas.

Sendo assim, o processo alternativo para desacidificação de óleos vegetais empregando resina de troca iônica mostra-se viável, com baixo gasto energético, baixa perda de óleo e de qualidade, num processo que visa a reciclagem dos solventes envolvidos gerando o mínimo de efluentes.

CAPÍTULO 7

7 – CONCLUSÕES

1) O equilíbrio de troca iônica para o ácido graxo foi investigado em meio contendo butanol ou misturas de butanol e hexano, na presença ou ausência de óleo vegetal. Os dados experimentais foram correlacionados empregando-se os modelos de Langmuir simples e competitivo, com bons resultados em ambos os casos, sendo que o modelo de Langmuir simples foi capaz de descrever todos os casos. Os valores de capacidade máxima da resina (q_m) foram iguais para butanol puro ou para misturas hexano e butanol, no entanto foram menores que os obtidos em trabalhos anteriores com soluções etanólicas. Os valores da constante de dissociação (K_d) aumentaram com o aumento do caráter apolar do meio, ou seja, $K_d (\text{hexano} + \text{butanol}) > K_d (\text{butanol}) > K_d (\text{etanol})$. Porém, de uma forma geral em todos os casos K_d foi < 1 e > 0 , refletindo comportamento de afinidade do ácido pela resina. Tais resultados indicam que solventes mais apolares reduziram o acesso da resina a sítios ativos mais distantes (menor q_m) e também reduziram um pouco a afinidade do ácido pelos sítios ativos da resina. Em meios mais apolares, acentuou-se a preferência da água por manter-se nos poros da resina, um efeito contrário sendo observado no caso do óleo vegetal.

2) Investigou-se a cinética de adsorção por troca iônica do ácido graxo em meio etanol, ou butanol puro ou ainda em meio misto butanol e hexano, na presença ou ausência de óleo. A difusividade efetiva foi obtida com base em modelo que despreza a resistência externa à transferência de massa e admite isoterma retangular. Os valores de difusividade efetiva foram relativamente próximos nos casos de meio etanólico ou contendo butanol, mas aumentaram de valor em meio contendo hexano, provavelmente em função da diminuição da viscosidade do meio. A presença de óleo aparentemente reduziu um pouco a difusividade efetiva, embora este efeito tenha se mantido próximo à margem de erro das medidas. Todos os experimentos cinéticos foram conduzidos com elevada concentração inicial de acidez, sendo que na faixa de valores utilizados (8

a 16 %) não se observou modificação significativa da difusividade com a concentração.

3) Construíram-se curvas de ruptura do ácido graxo dissolvido em meio butanol ou meio misto butanol e hexano, na presença ou ausência de óleo. Calcularam-se as eficiências de recuperação do soluto e de utilização da resina, além da capacidade utilizada da mesma em coluna. Em todos os experimentos a eficiência de recuperação apresentou valor elevado, maior ou igual a 0,97, indicando a viabilidade da desacidificação das correntes graxas utilizadas. A eficiência de utilização diminui com o aumento do teor de óleo na solução de alimentação, com o aumento da vazão e com a diminuição da concentração de ácido. Notou-se que se o tempo de contato entre solução e resina é maior (menor vazão) e mais íons estão disponíveis para troca (maior concentração), mais eficiente é o processo de troca na coluna. A capacidade total utilizada da resina diminui com a concentração de óleo, com o aumento da vazão e com a diminuição da concentração de ácido. Na maioria dos experimentos, a capacidade total utilizada ficou abaixo do valor de capacidade máxima obtida nos experimentos de equilíbrio. O aumento do teor de hexano no solvente aumentou a eficiência de utilização da resina, mas diminuiu a capacidade total utilizada. Parte dos experimentos de curva de ruptura foram conduzidos de acordo com um planejamento fatorial, sendo que a análise estatística confirmou os efeitos mencionados acima de vazão e da concentração inicial de acidez.

4) As curvas de ruptura determinadas neste trabalho e em trabalho prévio (mestrado), medidas em meio etanólico, foram modeladas empregando o software CHROMATOGRAPHY do ASPEN[®]. Valores de difusividade na solução e de coeficiente de dispersão axial foram estimados com base em indicações da literatura. A modelagem utilizou como parâmetro de ajuste a difusividade efetiva intrapartícula. A mesma foi exitosa, com pequenos desvios entre as curvas calculadas e ajustadas. Os valores de difusividade efetiva obtidos nestes ajustes sempre foram menores que os correspondentes obtidos nos experimentos de cinética. No entanto, estes valores sempre aumentaram com a elevação da concentração inicial de acidez e tenderam a se aproximar dos valores obtidos nos

experimentos de cinética quando as concentrações iniciais de acidez eram maiores. De acordo com a literatura, o aumento da concentração de soluto que será adsorvido (contra-íon) eleva a concentração de co-íon (NH_4^+ ou H^+) no interior dos poros da resina e este aumento aumenta a mobilidade dos próprios contra-íons (oleato) no interior da estrutura do sólido. Como já observado nos estudos de cinética, a presença de hexano aumenta a difusividade efetiva, possivelmente em função da diminuição da viscosidade do meio, inclusive aquele situado no interior dos poros. Porém em meios altamente apolares, também notou-se diminuição maior da capacidade da resina em coluna, provavelmente devido à dificuldade imposta por estes solventes para acessibilidade aos sítios e disponibilidade dos mesmos, conforme já discutido no equilíbrio.

5) A desacidificação de óleos com resina de troca iônica foi testada com êxito em um sistema real contendo óleo de soja degomado dissolvido em mistura hexano + butanol. O óleo alimentado, com acidez inicial de 2,12 %, teve sua acidez reduzida para 0,23 %.

6) Empregando-se o *software* de simulação ASPEN PLUS® desenvolveu-se um processo completo de desacidificação de óleos vegetais com resina de troca iônica, incluindo também as etapas de desolventização do óleo, recuperação e desidratação do solvente e uso eficiente das fontes energéticas disponíveis dentro do processo.

CAPÍTULO 8

8 - SUGESTÕES

Para trabalhos futuros ficam as seguintes sugestões:

- ✓ Estudo do emprego de outros solventes e misturas destes sobre o tratamento de misturas graxas em resina de troca iônica;
- ✓ Estudo de outras possibilidades de aplicação de resina de troca iônica no tratamento de misturas graxas, como recuperação de componentes minoritários com alto valor agregado (vitaminas, antioxidantes, etc).
- ✓ Estudos da regeneração da resina.

CAPÍTULO 9

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIA. Associação Brasileira das Indústrias de Alimentos. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.abia.com.br/>>. Acesso em: 8/maio/2007.

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/estatistica_br_0607.html/>. Acesso em: 8/maio/2007.

ABOISSA. Indústria de Óleos Vegetais. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/soja/tab_sojagrao4.htm#oleo/>. Acesso em: 8/maio/2007.

ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. *AIChE Journal*. v.40, p. 1210 – 1222, 1994.

ADLOF, R.O.; EMKEN, E.A. Partial argentation resin chromatography (PARC): III. The effects of sodium ion incorporation and solvent on the separation of mixture of fatty acids, of fatty esters, and of triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.2, p. 99-101, 1981.

AKIO, K.; MASAKASU, M. Separation of tocopherol and tocotrienol. *JP n.PI 5900555178*, 12/01/1984.

ALTHER, G. Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*. v. 15, p.623 – 628, 1995.

AMORIM, J.A.; FILHO, O.C.; RAJAGOPAL, K.; PAREDES, M.L.L. Avaliação de regras de mistura para viscosidade e massa específica de dois sistemas representativos de fração de petróleo em condições de reservatório. 3º congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás, Salvador, Brasil, 2005.

ANASTHAS, H.M.; GAIKAR, V.G. Adsorptive separation of alkylphenols using ion exchange resins. *React. Funct. Polym.* v. 39, p.227-237, 1999.

ANASTHAS, H.M.; GAIKAR, V.G. Adsorption of acid on ion exchange resin in non-aqueous conditions. *React. Funct. Polym.* v. 47, p.23-35, 2001.

ANDERSON, D.A. primer on oils processing technology. In: HUI, Y.H. Bailey's industrial oil and fat products. 5 ed., v. 4, New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 1-61.

ANDREWS, A.T. Bovine milk acid phosphatase: III. Purification and characterization of the enzyme. Bioch. Bioph. Acta (BBA)- Protein Structure. v. 434, p. 345-353, 1976.

ANTONIASI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of corn oil with ethanol. I- Equilibrium Data. 9th World Congress of Food Science and Technology, Budapest, Hungria, 1995.

ANTONIASI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A.J.A. Pretreatment of corn oil for physical refining. J.Am. Oil Chem. Soc. v.75, n.10, p.1411-1415, 1998.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; CANIZARES, P.; RODRIGUEZ, J.F.; GRACIA, I. Potassium removal from water – methanol – polyol mixtures by ion exchange on amberlite 252. Chem. Eng. J. v. 66, p. 137-147, 1997a.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; CANIZARES, P.; RODRIGUEZ, J.F. Ion exchange kinetics for the removal of potassium from crude polyols on strong acid resins. Sep. Sci. Technol. v. 32, p. 1805-1820, 1997b.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; VALVERDE, M.C.R.; GOMEZ, J.; RODRÍGUEZ, J. Ion exchange equilibria in nonaqueous and mixed solvents on the cationic exchanger Amberlite Ir 120. J. Chem. Eng. Data. v. 46, p. 73-78, 2001.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, desenvolvido pelo governo federal, vinculado ao Ministério da Saúde, 13 out. 1999. Apresenta a Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer aos óleos e gorduras vegetais. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.anvisa.com.br/>>. Acesso em: 19/ set/ 2008.

ARAUJO, M.O.D. Adsorção de albumina de soro bovino em resinas trocadoras de íons. 1998. 85 f. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

ARÉVALO, E.; RENDUELES, M.; FERNANDEZ, A.; DIAZ, M. Equilibrium and simulation of the operation for the adsorption of albumin proteins in a iodicacetic Cu bounded ion exchange resin (IMAC). Sep. Purif. Techn. v. 18, p. 217-225, 2000.

ATKINS, P.W. Physical chemistry. 3 ed. New York: W.H.Freeman and Comoany, 1986. 857 p.

AZEREDO, M.A.A.; AZEREDO, L.C.; SOARES, J.C.A.; Determinação de potássio em mel após precipitação com tetrafenilborato de sódio e separação em coluna de troca iônica. *Química. Nova.* v. 21, n. 5, p. 651-654, 1998.

BAI, R., YANG, R.T. A thermodynamically Consistent Langmuir Model for mixed gas adsorption. *J. Colloid and Interface Science.* v. 239, p. 296-302, 2001.

BARRALES, P.O .; DE CORDOVA, M.L.F.; DIAZ, A.M. Indirect determination of ascorbic acid by solid-phase spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta.* v. 360, n. 1, p. 143-152, 1998.

BARRETO JUNIOR, A.G.; CARVALHAES, S.F.; TADDEU, L.E.M.; BISCAIA, E. Adsorção de produtos naturais (ácidos carboxílicos) em resinas de troca iônica: determinação da cinética e da isoterma de equilíbrio. 23º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Brasil, 2000.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* v. 44, p. 1360 – 1364, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C.G.; GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Prediction of Liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids and ethanol. *J. Chem. Eng. Data.* v. 44, p. 1365 – 1369, 1999b.

BATISTA, E.; WOLF MACIEL, M.R.; MEIRELLES, A.J.A. Simulation of the deacidification of vegetable oil by liquid-liquid extraction. 2nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Budapest, Hungary, p.163-168, 1999c.

BELTER, P. A .; CUSSLER, E.L.; HU, W. Bioseparations: downs tream processing for biotechnology. New York: John Wiley & sons, 1988, 368 p.

BENITEZ, P.; CASTRO, R.; BARROSO, C.G. Removal of iron, copper and magnese from white wines through ion exchange techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning. *Anal. Chim. Acta.* v. 458, p. 197-202, 2002.

BHATTACHARYYA, A.C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D.K. Refining of FFA rice bran oil by isopropanol extraction and alkali neutralization. *Oléagineux.* v.42, n.11, p.431-433, 1987.

BIAZUS, J.P.M.; SEVERO JR., J.B.; SANTANA, J.C.C.; SOUZA, R.R.; TAMBOURGI, E.B. Study of amylases recovery from maize malt by ion exchange expanded bed chromatography. *Process Biochem.* v.41, p. 1786 – 1791, 2006.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. Introdução a Química de Alimentos, 2º ed, varela, 1995.

BODAMER, G.W. Behavior of ion exchange resins in solvents other than water. *Ind. Eng. Chem.* v.45, p. 2577, 1953.

BONCUKCUOLU, R.; YLLMAZ, A.E.; KOCAKERIM, M.M.; ÇOPUR, M. An empirical model for kinetics of boron removal from boren-containing wastewaters by íon exchange in a batch reactor. *Desalination.* v. 159, p. 166, 2004.

BONOMO, R.C.F., SARAIVA, S.H. Multicomponent adsoption of whey proteins by ion exchangers. *Brazilian Journal of Food Technology.* v.6, p. 323-326, 2003.

BOUDY, V.; VOUTE, N.; PRADEAU, D.; CHAUMEIL, J.C. Adsorption of an ionizable drug onto microspheres: experimental and modeling studies. *International J. Pharmaceutics.* v. 2, p. 13-22, 2002.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. J. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* v. 62, p. 1723, 1940.

CAO, X.; YUN, H.S.; KOO, Y. Recovery of l-(+) lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA – 400. *Biochem. Eng. J.* v. 11, p. 189-196, 2002.

CÁRDENAS, M.S.; BALLESTEROS, E.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M. Sequential determination of triglycerides and free fatty acids in biological fluids by use of a continuous pretreatment module coupled to a gas chromatograph. *Anal. Biochm.* v. 222, p. 332-341, 1994.

CARLSON, K.F. Deodorization. In: HUI, Y.H. *Bayley's industrial oil and fats products.* 5 ed. v.4, New York: John Wiley & Sons, p. 339-391, 1996.

CARTIER, S.; TATOUD. L.; THEOLEYRE, M.A.; DECLOUX. M. Sugar refining process by coupling flocculation and crossflow filtration. *J. Food Eng.* v. 32, p. 155-166, 1997.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B.; RABELO, J.; CARUSO, M.; CUNHA, A.C.C.; CAVALERI, F.W.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A.J.A. Group contribution model for predicting viscosity of fatty compounds. *J. Chem. Eng. Data.* v. 52, p. 965 – 972, 2007.

CHEN, Q.; MOU, S.; HOU, X.; NI, Z. Simultaneous determination of caffeine, theobromine and theophylline in foods and pharmaceutical preparations by using ion chromatography. *Anal. Chim. Acta.* v. 371, p. 287-296, 1998.

CHERN, J.M.; CHIEN, Y.W. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activate carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Research.* v. 37, p. 2347-2356, 2003.

CHOY, K. K. H., PORTER, J.F., MCKAY, G. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. Chem. Eng. J. 2004.

CHRISTENSEN, S.G.; THOMSEN, K. Experimental measurement and modeling of the distribution of solvent and ions between an aqueous phase and an ion exchange resin. Fluid Phase Equilibria. p.247-260, 2005.

COCA, M.; GARCIA, M.T.; MATO, S.; CARTON, A.; GONZALEZ, G. Evolution of colorants in sugarbeet juices during decolorization using styrenic resins. J. Food Eng. v. 89, p. 429 – 434, 2008.

CODEX ALIMENTARIUS, Codex standard for named vegetable oils, Codex –Stan 210, 1999. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.jsp>. Acesso em: 12/ fev/ 2009.

CREN, E.C., MEIRELLES, A.J.A. Adsorption Isotherms for oleic acid removal from ethanol + water solutions using the strong anion exchange resin Amberlyst A26 OH. J. Chem. & Eng. Data. v.50, p. 277, 2005.

CREN, E.C. Recuperação de Ácidos Graxos Livres em Resina de Troca Iônica. 2005. 159 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CRUZ, M.J. Adsorção de insulina em resina trocadora de íon utilizando leitos fixos e fluidizados. 1997. 118 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CUNHA, O.A.A. Resinas de troca iônica – Purificação de produtos alimentícios. Palestra ministrada na Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 06 / 06 / 2003.

CUSSLER, E.L. Diffusion mass transfer in fluid systems. 2 ed. Cambridge: University Press, 1997, 580p.

DABEK, R. Studies on the Hydration Process of Cation-Exchange Membrane with the Isopiestic Equilibrium and Dielectric Methods. J. Colloid and Interface Science. v. 132, p. 291-299, 1989.

DECKERE, E.A.M.; KORVER, O. Minor constituents of Rice bran oil as functional foods. Nutrition Reviews. v.54, n.11, p.120S-126S, 1996.

DeJARLAIS, W.J.; ADLOF, R.O.; EMKEN, E.A. Acetonitrile as eluent in silver resin column chromatography. J.Am.Oil Chem.Soc. v.60, n. 5, p.83-85, 1983.

DEMIR, N.; ACAR, J.; SARIOGLU, K.; MUTLU, M. The use of commercial pectinase in fruit juice industry. Part 3: Immobilized pectinase for mash treatment. J. Food Eng. v. 47, n. 4, p. 275-280, 2001.

DIPPR: Student chemical database. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: <www.dippr.byu.edu/students>. Acesso em: 17/08/2008.

DORFNER, K. Ion Exchangers. Berlin: Walter de Gruyter, 1991, 1495 p.

EDWIN, V.C.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; SANDEAUX, R.; POURCELLY, G. Deacidification of the clarified passion fruit juice (*P. edulis f. flavicarpa*). Desalinization. v. 149, p. 357-361, 2002.

EDWIN, V.C.; DORNIER, M.; RUALES, J.; VAILLANT, F.; REYNES, M. Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. J. Food Eng. v. 57, p. 199 – 207, 2003.

EITENMILLER, R.R. Vitamin E content of fats and oils: Nutritional implications. Food Technol. v.51, n.5, p.78-81, 1997.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nation, United Kingdom, 4-8 nov 1996. Report of 15^o Session of Codex Committee on Fats and Oils. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em: < <http://www.fao.org> >. Acesso em: 19/set/2002.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. Sep. Purif. Technol. v. 50, pp.132-140, 2006.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. Princípios das operações unitárias. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670 p.

GABLE, R.W.; STROBEL, H.A. Nonaqueous ion exchange. I. Some cation equilibrium studies in methanol. J. Physic. Chem. v.60, p. 513, 1956.

GAIKAR, V.G.; MAITI, O. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion exchange resins. React. Funct. Polym. n. 31, p. 155-164, 1996.

GAZOLA, F.C.; PEREIRA, M.R.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E.A.; ARROYO, P.A. Removal of Cr⁺³ in fixed bed using zeolite NaY. Chem. Eng. J. v.117. p. 253 – 261. 2006.

GEANKOPLIS, C.J. Transport processes and unit operations. 3 ed, 1993.

GERBERDING, S.J.; BYERS, C.H. Preparative ion-exchange chromatography of proteins from dairy whey. J Chrom., v. 808, p. 141-151, 1998.

GIACOBELLO, S.; STORTI, G.; TOLA, G. Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations. J. Chrom. A., v. 872, p. 23-35, 2000.

GONÇALVES, C.B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15K. J. Chem. Eng. Data., v. 47, p. 416-420, 2002.

HANCOCK, R.D.; CHUDEK, J.A.; WALTER, P.G.; PONT, S.D.A.; VIOLA, R. Ascorbic acid conjugates isolated from the phloem of *cucurbitaceae*. Phytochemistry. v. 69, p. 1850 – 1858, 2008.

HAMDAOUI, O. Removal of copper (II) from aqueous phase by purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: modeling. J. Harzardous Materials. 2008, in press.

HARLAND, C.E.; Ion exchange theory and practice. Royal society of chemistry paperbacks, 2 ed., 1994, 285 p.

HARTMAN, L. Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.

HELFFERICH, F. Ion Exchange. New York: McGraw – Hill Book Company inc., 1962, 624p.

HIESTER, N.K.; VERMEULEN, T.; KLEIN, G. Adsorption and ion Exchange. In Chemical Engineer's Handbook, ed. Perry, J.H. 4 ed. New York: Mc graw Hill. Section 16, p.1- 40, 1963.

HYEONG, L.Y.; BONG, M.G. Removing method of free fatty acid in oils and fats. Kr n. PI 20010002402, 15/01/2001.

IBA, N.; SERRES.V.; BENJELLOUN.B.; DELMAS.M.; GASET.A. Separation of methyl-linoleate and linolenate on silver ion exchange resins. Revue Francaise Dês Corps Gras. n.39, p. 153-160, 1992.

IBANEZ GONZALEZ, M.J.; ROBLES MEDINA, A.; ESTEBAN CERDAN, L.; CAMACHO PAEZ, B.; GIMENEZ GIMENEZ, A.; MOLINA GRIMA, E. Adsorption equilibria of fatty acids between methanol/water and reversed phase chromatography adsorbents. J. Am. Oil Chem. Soc. v.78, n.3, p.277-283, 2001.

IEA, Instituto de Economia Agrícola. Referência bibliográfica de documento eletrônico. Disponível em:
<<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=6990>>. Acesso em:
8/maio/2007.

INDYK, H.E.; EDWARDS, M.J.; WOOLLARD, D.C. High performance liquid chromatographic analysis of lactose-hydrolysed milk. *Food Chem.* v. 57, p. 575-580, 1996.

IUPAC, standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 6th edição, parte 1 (seções I e II). PAQUOT, C. editor, Pergamon Press, 1979.

JAWAD, I.M.; KOCHHAR, S.P.; HUDSON, B.J.F. Quality characteristics of physically refined soyabean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature. *J. Food Technol.* v.18, n.3, p.353-360, 1983.

JIANLONG, W.; XIANGHUA, W.; DING, Z. Production of citric acid from molasses integrated with in-situ product separation by ion-exchange resin adsorption. *Bioresource Technology.* v. 75, p. 231-234, 2000.

JUANG, R.S.; LIN, S.H.; WANG, T.Y. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin. *Chemosphere.* v. 53, p. 1221-1228, 2003.

JUANG, R.S.; LIN, S.H.; TSAO, K.H. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. *J. Colloid Inter. Scien.* v. 269, p. 46-52, 2004.

KARADJOVA, I.; BELGIN, I.; SEREF, G. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* v. 57, p. 581-590, 2002.

KARGER, J.; RUTHVEN, D.M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. New York: John Wiley & Sons, 1992, 605p.

KARLESKIND, A. In: KARLESKIND, A. Oils and fats manual: a comprehensive treatise, v.2, Paris: Lavoisier, 1996.

KAZUHIKO, T.; KAZUHOKU, O.; FRITZ, J.S. Ion exclusion chromatography of aliphatic carboxylic acids on a cation-exchange resin by elution with polyvinyl alcohol. *J. Chromatogr.* n.770, p. 211-218, 1997.

KAZUHIKO, T.; HISAO, C.; WENZHI, H.; KIYOSHI, H. Separation of carboxylic acids on a weakly acidic cation-exchange resin by ion exclusion chromatography. *J. Chromatogr.* v. 850, p. 187-196, 1999.

KHAN, S.H.; RAHMAN, K. Inversion of sucrose solution by ion exchange: evaluation of reaction rate and diffusivity. *Chem. Eng. J.* v. 61, n. 1, p. 7-12, 1996.

KIM, J.I.; BORN, H.J.; LAGALLY, H. Ion Exchange in Aqueous-Organic Solvents – III The Swelling Behaviours of the Anion Exchange in Mixed Aqueous-Organic solvents. *J. Inorg. Nucl. Chem.* v.37, p. 1259-1268, 1975.

KLAMPFL, C.W.; BUCHBERGER, W.; RIEDER, G.; BONN, G.K. Retention behavior of carboxylic acids on highly cross-linked poly(styrene-divinylbenzene)-based and silica-based cation exchangers. *J. Chrom. A.* v. 770, p. 23-28, 1997.

KOCHERGINSKY, N.M.; GRISHCHENKO, A.B. Mass transfer of longchain fatty acids through liquid-liquid interface stabilized by porous membrane. *Sep. and Purif. Tech.* p. 197 – 208, 2000.

KOSE, T.E.; OZTURK, N. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Column sorption-elution studies. *J. Hazardous Mat.* v. 152, p. 744-749, 2008.
KUNIN, R.; MYERS, R.J. *Ion Exchange Resins*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1952, 212p.

LEE, J.W.; KWON, T.O.; MOON, I.S. Adsorption of monosaccharides, disaccharides and maltooligosaccharides on activated carbon for separation of maltopentaose. *Carbon*, v. 42, p. 371-380, 2004.

LEIBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.60, p.347A-351A, 1983.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3 ed. Edgard blucher LTDA, 2000, 563 p.

LING, D.; WU, G.; WANG, C.; WANG, F.; SONG, G. The preparation and characterization of an immobilized l-glutamic decarboxylase and its application for determination of l-glutamic acid. *Enzyme and Microbiol. Technol.* v. 27, n. 7, p. 516-521, 2000.

LISEC, O., HUGO, P., SEIDEL-MORGENSTERN, A. Frontal analysis method to determine competitiveadsorption isotherms. *J. Chromatogr.* n.908, p. 19-34, 2001.

LIU, H.; RUTHVEN, D.M. Diffusion in carbon molecular sieves. *Fundamentals of adsorption. Proceedings of the fifth international conference on fundamentals of adsorption.* Boston, Massachussts, 1996.

LO, T.C.; BAIRD, M.H.; HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction*. New York: John Wiley and Sons, 1983, 980p

LUNDGREN, S.M.; RUTHS, M.; DANERLOV, K.; PERSSON, K. Effects of unsaturation on film structure and friction of fatty acids in a model base oil. *J. Coll.Interf. Scienc.* v. 326, p. 530-536, 2008.

LUKEY, G.C., VAN DEVENTER, J. S. J., SHALLCROSS, D.C. Equilibrium model for the selective sorption of gold cyanide on different ion exchange functional groups. *Minerals Engineering.* v. 13, p. 1243-1261, 2000.

LUZ, D.A.; RODRIGUES, A.K.O.; SOLVA, F.R.C.; TORRES, A.E.B.; CAVALCANTE JR., C.L.; BRITO, E.S.; AZEVEDO, D.C.S. Adsorptive separation of fructose and glucose from an agroindustrial waste of cashew industry. *Bioresource Techn.* v. 99, p. 2455 – 2465, 2008.

MAEDA, A.; ADACHI, S.; MATSUMO, R. Chromatographic separation of 3-ketoglucose and glucose or 3-ketocellobiose and cellobiose using a cation-exchange resin in potassium form. *Biochem. Eng. J.* v. 13, p. 15-20, 2003.

MARTON, A.; KOCSIS, É.; INCZÉDY, J. Equilibrium and Calorimetric Study of the Hydration of Anion-Exchange Resins. *Talanta.* v.30, n.9, p. 709-712, 1983.

MASEL, R.I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York: John Wiley and Sons, 1996, 804 p.

MAY, C.Y.; HAN, N.M. Method for extracting and isolating minor component from vegetable oil. Jp n. PI 200411175805, 24/06/2004.

McCASKILL, D.; ZHANG, F. Use of Rice bran oil in Foods. *Food Technol.* v.53, n.2, p.50-52, 1999.

MELIS, S., MARKOS, J., CAO, G., MORBIDELLI, M. Multicomponent equilibria on ion-exchange resins. *Fluid Phase Equilibria.* v. 117, p. 281-288, 1996.

MIERS, J.A.J. Regulation of ion exchange resins for the food, water and beverage industries. *Reactive polymers.* v. 24, p. 99-107, 1995.

MIGLIORINI, C., MAZZOTTI, M., MORBIDELLI, M. Design of simulated moving bed multicomponent separations: Langmuir systems. *Separation and Purification Technology.* v. 20, p. 79-96, 2000.

MILLIGAN, E.D., TANDY, D.C. Distillation and solvent recovery. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* v.51, p. 347 – 350, 1974.

MOLDES, A.B.; ALLONSO, J.L.; PARAJO, J.C. Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins. *Bioprocess and Biosystems Engineering.* v. 25, n. 6, p. 357-363, 2003.

MONNERAT, S.M. Desacidificação de óleos vegetais por meio de extração líquido-líquido: determinação de dados de equilíbrio. 1995. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MORELLI, A.C. Estudo do processo de recuperação de ácido linoléico e tocoferol de sistemas etanólicos em resina de troca iônica. 2007. 55p. Relatório final de iniciação científica (Processo Fapesp 06/03788-4). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade estadual de Campinas. Campinas. 2007.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. Manual de soluções, reagentes e solventes. 2 ed. São Paulo, 1972, 627p.

NAMPOOTHIRI, K.M. e PANDEY, A . Fermentation and recovery of L-glutamic acid from cassava starch hydrolysate by íon-exchange resin column. Rev. Microbial. v. 30, n. 3, p. 258-264, 1999.

NAVEH, D.; TANG, J. Method of purifying protein. Biotechnol. Adv. v. 14, p. 534, 1996.

NOBREGA, G.A.S.; AMORIM, J.A.; PEGADO, R.M.; NETO, A.A.D.; FILHO, O.C.; PAREDES, M.L.L. Utilização dos modelos de Ronningsen e Eyring para avaliação da viscosidade de gel de fraturamento hidráulico. 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

NOLL, K.E.; HAAS, C.N.; MENEZ, J.P.; AGUWA, A.A.; SATOH, M.; BELALIA, A.; BARTHOLOMEW, P.S. Direct differential reactor studies on adsorption from concentrated liquid and gaseous solutions. Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the Engineering Foundation Conference. Bavaria, West Germany, 1983.

NORIMATSU, Y.; KUMAGAI, H.; NAGAI, R. Deamidation of wheat-flour gluten with ion exchange resin and its functional properties. J. Jpn Soc. Food Sci. v. 49, p. 639-645, 2002.

Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 3 ed. AOCS Press: Champaign, IL, v. 1 and 2, 1988.

Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 3 ed. AOCS Press: Champaign, IL, v. 1 and 2, 1997.

OHTA, K. *et.al.* separation of aliphatic carboxylic acids and benzenecarboxylic acids by ion-exclusion chromatography with various cation-exchange resin columns sulfuric acid as eluent. J. Chrom. v.997, p. 117-125, 2003.

OHZEKI, K. *et.al.* Preconcentration of nickel II in white wine using quinoxaline – 2,3 dithiol and a finely divided anion exchange resin for determination by solid-phase spectrophotometry. Microchem. J. v. 49, p. 256-264, 1994.

OK, C.E.; HWAN, K.I. Production of decolorized sesame oil using active acid clay. Kr n. PI 20040070383, 09/08/2004.

OKADA, T. Nonaqueous anion-exchange chromatography. I. Role of solvation in anion-exchange resin. J Chrom. n.758, p.19-28, 1997.

OKADA, T. Nonaqueous ion exchange chromatography and eletrophoresis approaches to nonaqueous solution chemistry and design of novel separation. J. Chrom. n.804, p.17-28, 1998.

OLIVEIRA, A.H.; Avaliação de um sistema de descoloração de caldas de açúcar para obtenção de açúcar líquido. 2000. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran oil; Healthy Lipid Source. Food Technology, Chicago, v.50, n.12, p.62-64, 1996.

OSBORN, G.H.; Synthetic ion exchangers. Recent developments in theory and application. 1 ed. New York: The Macmillan Company, 1956, 165p.

OSTROSKI, I.C.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E.A.; DANTAS, J.H.; ARROYO, P.A.; LIMA, O.C.M. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. J. Hazardous Mat. 2008. In Press.

PALACIOS, V.M.; CARO, I.; PEREZ, L. Application of ion exchange techniques to industrial process of metal ions removal from wines. Adsorption. v. 7, n. 2, p. 131-138, 2001.

PAMPEL, L.; BOUSHABA, R.; UDELL, M.; TURNER, M.; HOOKER, N.T. The influence of major components on the direct chromatographic recovery of a protein from transgenic milk. J. Chrom. A. v. 1142, p. 137-147, 2007.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. Chemical Engineers Handbook. 5 ed. New York: Mc Graw-Hill, 1973.

PINA, C.G.; MEIRELLES, A.J.A Deacidification of corn oil by solvent extration in a perforated rotating disc column. J. Am. Oil Chem. Soc. n. 77, p. 553 – 559, 2000.

QURESHI, A.A.; BRADLOW, B.A.; SALSER, W.A.; BRACE, L.D. Novel tocotrienols of rice bran modulate cardiovascular disease risk parameters of hypercholesterolemic humans. Nutritional Biochem. v.8, p.290-298, 1997.

RABELO, J.; BATISTA, E.; CAVALERI, F.W.; MEIRELLES, A.J.A. Viscosity prediction for fatty systems. JAOCS. v.77, p. 1255 – 1262, 2000.

RIBEIRO, E. J. Imobilização de invertase em resinas trocadoras de íons e estudo cinético de inversão da sacarose em reator tubular. 1983. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.

RODRIGUES, C.E.C. Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido – líquido. 2004. 221 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RODRIGUES, M.V.N. Otimização da produção do xarope de açúcar invertido através do uso de resinas de troca-iônica. 1998. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RODRIGUES, M.V.N.; RODRIGUES, R.A.F.; SERRA, G.E. Produção de xarope de açúcar invertido obtido por hidrólise heterogênea, através de planejamento experimental. *Cienc. Tecnol. Aliment.* v. 20, n. 1, p. 103-109, 2000.

RODRIGUEZ, J.F.; ANTONIO DE LUCAS; CARMONA, M.; CANAS, F. Application of ion exchange to purify acarbose from fermentation broths. *Biochem. Eng. J.* v. 40, p. 130 – 137, 2008.

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data.* v. 48, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C.E.C.; PESSÔA FILHO, P.A.; MEIRELLES, A.J.A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -orizanol + tocots. *Fluid Phase Equilibria.* v. 216, p. 271-283, 2004.

ROHM and HAAS, Ion Exchange Laboratory Guide, USA, p. 29, 1993.

RONG, N.; AUSMAN, L.M.; NICOLASI, R.J. Oryzanol decreases cholesterol absorption and aortic fatty streaks in hamsters. *Lipids.* v.32, n.3, p.303-309, 1997.

RUTHVEN, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: J. Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D.M. The rectangular isotherm model for adsorption kinetics. *J. International Adsorpt. Soci.* v. 6, p. 287-291, 2000.

RUTHVEN, D.M.; KAUL, B.K. Adsorption of aromatic hydrocarbons in NaX Zeolite. 2. Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 32, p. 2053-2057, 1993.

SADRAMELI, S.M .; SEAMES, W.; MANN, M. prediction of higher heating values for saturated fatty acids from their physical properties. *Fuel.* v. 87, p.1776 – 1780, 2008.

SANHUEZA, J.T. Capítulo V: Métodos de remoção de cromo de águas residuais. (2003). Disponível em: < www.icp.csic.es/cyted/monografias/monografias_teneria_capitulo_V.pdf >, acesso em 15/11/2008.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; CARRÁ, S. Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.21, p. 446-451, 1982.

SAUNDERS, M.S.; VIEROW, J.B.; CARTA, G. Uptake of phenylalanine and tyrosine by a strong-acid cation exchanger. *AIChE J.* v. 35, p. 53 – 68, 1989.

SCAVARIELLO, E.M.S.; BARRERA-ARELLANO, D. γ -Oryzanol: un importante componente del aceite de salvado de arroz. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion.* v.48, n.1, p.7-12, 1998.

SCHOCH, T.K.; MANNERS, G.D.; HASEGAWA, S. Recovery of limonoid glucosides from citrus molasses. *J. Food Sci. Technol.* v. 67, p. 3159-3163, 2002.

SCHWEITZER, P.A. Handbook of separation techniques for chemical engineers. 3 ed. Mc Graw hill, 1997, 1200 p.

SEETHARAMAIAH, G.S.; CHANDRASEKHARA, N. Comparative hypocholesterolemic activities of oryzanol, curcumin and ferulic acids in rats. *J. Food Sci. Technol.* v.30, n.4, p.249-252, 1993.

SHAH, K.J.; VENKATESAN, T.K. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.66, n.6, p.783-787, 1989.

SHERMAN, F.B.; KATZ, B.M.; EVENKO, G.N. Aquametric Microdetermination of Hydration of Ion-Exchange Resins. *Talanta.* v.33, n.5, p. 429-434, 1986.

SHOUJIAN, N. Deacidification adsorber of oil product and its preparation method. *Cn n. PI 1903990*, 31/01/2007.

SILVA, E.A.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; FILHO, L.C.; GUIRARDELLO, R. Modeling of cooper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. In fixed-bed column. *Process Biochemistry.* v. 38, pp. 791-799, 2002.

SILVA, I.J. Separação cromatográfica dos enantiômeros do anestésico Bupivacaína e projeto de condições de operação em leito móvel simulado. 2006. 162 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

SINGH, T.S.; PANT, K.K. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) íons from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* v. 48, pp. 288-296, 2006.

SOUZA, R.R. Estudo e desenvolvimento de um extrator de palhetas rotativas. 1997. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SOUZA, D.O.C. Granulação de alimentos: caracterização morfológica das partículas e modelagem matemática do processo. 2007. 173 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SRIDHAR, P.; SATRI, N.V.S.; MODAK, J.M.; MUKHERJEE, A.K. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. *Chem. Eng. Technol.* v. 17, n. 6, p. 422 – 429, 1994.

STABY, A.; SAND, M.B.; HANSEN, R.G.; JACOBSEN, J.H.; ANDERSEN, L.A.; GERSTENBERG, M.; BRUUS, U.K.; JENSEN, I.H. Comparison of chromatographic ion-exchange resins: IV. Strong and weak cation-exchange resins and heparin resins. *J. Chrom. A.* v. 1069, p. 65-77, 2005.

STREAT, M.; CLOETE, F.L.D. Ion Exchange. In *Hand Book of separation process technology*. Ed. Rousseau, R.W. New York: Wiley interscience publication, p.697 – 732, 1987.

TAKAC, S.; CALIK, G.; AYTAR, M.; OZDAMAR, T.H. Separation kinetics of L-phenylalanine by ion exchange process. *Biochem. Eng. J.* v. 2, n. 2, p. 101-112, 1998.

TAKEDA, H.; HIDANO, T.; KINOSHITA, S. The industrial crystallization method for fructosylxyloside produced by *Scopulariopsis brevicaulis*. *J. Ferment. Bioeng.* v. 80, p. 492-498, 1995.

TANAKA, K.; DING, M.Y.; TAKAHASHI, H. Vacancy ion exclusion chromatography of carboxylic acids on a strongly acidic cation exchange resin. *Anal. Chim. Acta.* v. 474, p. 31-35, 1999.

TIHOHEN, J. sorption of neutral components in ion exchange resins. 2. sorption of D-Xylose in sulfonated PS-DVB resins from water-ethanol mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 38, p. 4843-4849, 1999.

TOBINAGA, S.; SUZUKI, K.; KAGUEI, S.; WAKAO, N. Liquid- phase adsorption of p-Xylene onto zeolite Y – Surface diffusion Model and pore diffusion Model. *Sekiyu Gakkaishi.* v. 34, p. 518 – 523, 1991.

TONG, W.Y.; FU, X.Y.; LEE, S.M.; YU, J.; LIU, J.W.; WEI, D.Z.; KOO, Y.M. Purification of L (+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger amberlite IRA – 92. *Biochem. Eng. J.* v. 18, p. 89 – 96, 2004.

TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

UTSUNOMIYA, Y. Government regulations on the use of ion exchange resins for the processing of potable water, food products and pharmaceuticals in Japan. *React. Polym.* v. 24, p. 121-132, 1995.

VÁZQUEZ, G.; ALONSO, R.; FREIRE, S.; GONZALEZ-ALVAREZ, J.; ANTORRENA, G. Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a *Pinus pinaster* bark packed bed. *J. Hazardous Materials.* p. 61-67, 2006.

VIARD, V.; LAMELOISE, M.L. Modelling glucose-fructose separation by adsorption chromatography on ion exchange resins. *J. Food Eng.* v. 17, p. 29-48, 1992.

VILLAESCUSA, I.; FIOL, N.; MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research.* v. 38, p. 992-1002, 2004.

WITT, W.; SAUTER, J.J. Purification and characterization of α -amylase from poplar leaves. *Phytochem.* v. 41, p. 365-372, 1996.

YE, X.; YOSHIDA, S.; NG, T.B. Isolation of lactoperoxidase / lactoferrin / α -lactalbumin / β -lactoglobulin B and β -lactoglobulin A from bovine rennet whey using ion exchange chromatography. *International J. Biochem. Cell. Biol.* v. 32, p. 1143-1150, 2000.

YUKITAKA, H.; KATSURO, N. Method for purifying oil and oil purifier therefore. *Jp n. PI 2002332491*, 22/11/2002.

ZAKI, A.B.; SHEIKH, M.Y.B.; EVANS, J.; EL-SAFETY, S.A. Kinetics and Mechanism of the Sorption of Some Aromatic Amines onto Amberlite IRA-904 Anion-Exchange Resin. *Journal Colloid. Interface. Science.* v. 221, p. 58-63, 2000.

ZHANG, W.; CHEN, J.; PAN, B.; CHEN, Q.; HE, M.; ZHANG, Q. Modeling cooperative adsorption of aromatic compounds in aqueous solutions to nonpolar adsorbent. *Sep. Purif. Technol.* v. 49, p. 130-135, 2006.

APÊNDICES
APÊNDICE I – DADOS DE EQUILÍBRIO DAS CURVAS BINODAIS.**Tabela A1** – Dados de concentração de água, óleo e butanol em equilíbrio em uma única fase (curva binodal).

MASSA INICIAL ADICIONADA			BUTANOL TITULADO		CONCENTRAÇÃO FINAL (FRAÇÃO MASSICA)			
ÓLEO (g)	ÁGUA (g)	TOTAL (g)	MASSA (g)	VOL (mL)	ÓLEO (g)	ÁGUA (g)	BUTANOL (g)	TOTAL (g)
10,0203	0,0010	10,0213	0,0000	0,00	0,9999	0,0001	0,0000	10,0213
9,8072	0,2513	10,0585	4,4789	6,01	0,6746	0,0173	0,3081	14,5374
9,6327	0,3395	9,9722	5,2336	7,02	0,6335	0,0223	0,3442	15,2058
9,5715	0,4167	9,9882	5,4013	7,25	0,6220	0,0271	0,3510	15,3895
9,4876	0,5020	9,9896	6,4472	8,65	0,5772	0,0305	0,3922	16,4368
9,0361	1,0115	10,0476	10,1529	13,63	0,4473	0,0501	0,5026	20,2005
8,4802	1,5248	10,0050	14,6258	19,63	0,3443	0,0619	0,5938	24,6308
7,9945	2,0641	10,0586	18,9588	25,45	0,2755	0,0711	0,6534	29,0174
7,5086	2,5132	10,0218	21,7734	29,23	0,2362	0,0790	0,6848	31,7952
6,9742	3,0231	9,9973	25,3583	34,04	0,1973	0,0855	0,7172	35,3556
6,4612	3,5291	9,9903	28,8688	38,75	0,1663	0,0908	0,7429	38,8591
6,0078	4,0343	10,0421	31,2319	41,92	0,1456	0,0977	0,7567	41,2740
5,4833	4,5109	9,9942	33,3715	44,79	0,1264	0,1040	0,7695	43,3657
5,0419	5,0060	10,0479	35,8390	48,11	0,1099	0,1091	0,7810	45,8869

Tabela A2 - Dados de concentração de água, óleo e butanol em equilíbrio em uma única fase (curva binodal).

MASSA INICIAL ADICIONADA			PROPANOL TITULADO		CONCENTRAÇÃO FINAL (FRAÇÃO MASSICA)			
ÓLEO (g)	ÁGUA (g)	TOTAL (g)	MASSA (g)	VOL. (mL)	ÓLEO (g)	ÁGUA (g)	PROPANOL (g)	TOTAL (g)
10,0203	0,0010	10,0213	0,0000	0,00	0,9999	0,0001	0,0000	10,0213
9,6114	0,2231	9,8345	14,4179	17,87	0,3963	0,0092	0,5945	24,2524
9,6437	0,3676	10,0113	21,8616	27,09	0,3026	0,0115	0,6859	31,8729
9,5584	0,4202	9,9786	22,1796	27,48	0,2972	0,0131	0,6897	32,1582
9,4606	0,5139	9,9745	24,4666	30,32	0,2747	0,0149	0,7104	34,4411
8,9701	1,0317	10,0018	40,4178	50,08	0,1779	0,0205	0,8016	50,4196
8,4549	1,5410	9,9959	50,6974	62,82	0,1393	0,0254	0,8353	60,6933
8,0376	2,0167	10,0543	60,4233	74,87	0,1140	0,0286	0,8573	70,4776
7,4646	2,5263	9,9909	64,4583	79,87	0,1003	0,0339	0,8658	74,4492
7,0421	3,0292	10,0713	66,1062	81,92	0,0924	0,0398	0,8678	76,1775
6,4630	3,5252	9,9882	73,7937	91,44	0,0771	0,0421	0,8808	83,7819
5,9964	4,0156	10,0120	77,3719	95,88	0,0686	0,0460	0,8854	87,3839
5,4134	4,4961	9,9095	81,8459	101,42	0,0590	0,0490	0,8920	91,7554
4,9088	5,0536	9,9624	83,9877	104,07	0,0522	0,0538	0,8940	93,9501

Tabela A3 - Dados de concentração de água, óleo e butanol em equilíbrio em uma única fase (curva binodal).

MASSA INICIAL ADICIONADA			ISOPROPANOL TITULADO		CONCENTRAÇÃO FINAL (FRAÇÃO MASSICA)			
ÓLEO (g)	ÁGUA (g)	TOTAL (g)	MASSA (g)	VOL. (mL)	ÓLEO (g)	ÁGUA (g)	ISOPROPANOL (g)	TOTAL (g)
10,0203	0,0010	10,0213	0,0000	0,00	0,9999	0,0001	0,0000	10,0213
9,7574	0,2249	9,9823	48,7642	60,65	0,1661	0,0038	0,8301	58,7465
9,4470	0,5308	9,9778	58,9814	73,36	0,1370	0,0077	0,8553	68,9592
8,9600	1,0653	10,0253	67,6872	84,19	0,1153	0,0137	0,8710	77,7125
8,5061	1,5042	10,0103	73,2476	91,10	0,1022	0,0181	0,8798	83,2579
7,9937	2,0533	10,0470	78,5138	97,65	0,0903	0,0232	0,8866	88,5608
7,4584	2,5065	9,9649	84,7432	105,40	0,0788	0,0265	0,8948	94,7081
7,0509	3,0223	10,0732	87,8402	109,25	0,0720	0,0309	0,8971	97,9134
6,4832	3,4997	9,9829	91,8088	114,19	0,0637	0,0344	0,9019	101,7917
6,0658	4,0587	10,1245	94,6694	117,75	0,0579	0,0387	0,9034	104,7939
5,4796	4,5194	9,9990	95,3222	118,56	0,0520	0,0429	0,9051	105,3212

APÊNDICE II – DADOS DAS CURVAS DE HIDRATAÇÃO

Tabela A4 – Dados de hidratação obtidos por balanço de massa para etanol.

fase resina	fase solução
w_{asf}^* (g água/ g solução adsorvida)	w_{alf} (g água/ g solução)
7,9610	1,9200
6,2087	2,4167
8,8684	3,0267
8,9430	4,0500
11,0837	4,7133
12,8812	6,5367
15,6137	8,5233
18,6641	8,2767
23,8386	14,1133
30,8281	17,4800
33,3032	18,3300
41,8520	29,3500
0,0000	0,0000

Tabela A5 – Dados de hidratação obtidos experimentalmente para o etanol.

Fase resina	fase solução
w_{asf}^* (g água/ g solução adsorvida)	w_{alf} (g água/ g solução)
0,0000	0,0000
2,0894	1,5750
3,5179	1,9500
4,7755	2,5500
6,0452	3,4300
7,4549	4,1150
9,0328	4,9150
9,7363	5,6850
13,0169	6,5200
15,5719	7,1900
19,2888	8,1850
19,5432	8,8400
20,0903	10,7200
21,8617	11,7450
24,5675	13,9950
28,7195	17,2850
45,0334	34,6850
62,4107	51,3100
76,6474	71,6350

Tabela A6 – Dados de hidratação obtidos experimentalmente para o butanol.

fase resina	fase solução
w_{asf}^* (g água/ g solução adsorvida)	w_{alf} (g água/ g solução)
0,0000	0,0000
5,8957	0,7750
7,1898	1,2150
12,4213	1,9100
15,0685	2,6000
17,1808	2,7800
18,1201	3,3850
20,0455	4,1100
26,0073	4,7750
27,4533	5,3150
28,0493	5,9550
31,6639	6,6900
31,6585	8,2350

Tabela A7 – Dados de número de hidratação e fração molar de água obtidos experimentalmente para o etanol

Nh (mols água na resina/sítios ativos)	x_{af} (mols água inicial/ mols solução)
0,8200	0,0393
1,5302	0,0484
2,0061	0,0627
2,5506	0,0832
2,8798	0,0989
3,1722	0,1167
3,8710	0,1335
4,9975	0,1513
5,6511	0,1653
7,5288	0,1855
7,1209	0,1986
8,2457	0,2348
8,3172	0,2538
9,1176	0,2937
11,6509	0,3481

Tabela A8 – Dados de número de hidratação e fração molar de água obtidos experimentalmente para o butanol.

Nh (mols água na resina/sítios ativos)	x _{af} (mols água inicial/ mols solução)
1,8030	0,0312
3,4377	0,0482
3,1542	0,0742
3,4265	0,0990
3,6846	0,1053
3,3636	0,1261
4,9236	0,1500
5,0017	0,1711
6,0933	0,1877
6,5497	0,2068
7,5730	0,2279
9,1121	0,2698

APÊNDICE III – DADOS DE EQUILÍBRIO DO BALANÇO DE ÓLEO
Tabela A9 – Dados de equilíbrio para o balanço de óleo.

W_{olf} (g óleo/ g solução)	W_{os}^* (g óleo/ g solução adsorvida)	Meio
0,2732	0,2709	34% óleo + butanol
0,2677	0,2718	34% óleo + butanol
0,2960	0,3088	34% óleo + butanol + ácido
0,0646	0,1148	10% óleo + butanol
0,1475	0,1951	20% óleo + butanol
0,2334	0,2504	30% óleo + butanol
0,3212	0,3027	40% óleo + butanol
0,1052	0,0901	10% óleo + butanol + hexano
0,1933	0,1545	20% óleo + butanol + hexano
0,2925	0,2168	30% óleo + butanol + hexano
0,3826	0,3383	40% óleo + butanol + hexano

APÊNDICE IV – DADOS DE EQUILÍBRIO DAS ISOTERMAS

Tabela A10 – Dados de equilíbrio para o ensaio com butanol + ácido oléico a 25°C.

q* (g ácido/ g resina/ g seca)	W _{gjf} (g ácido/ g solvente)	q* modelo	erro de ajuste (%)
0,7568	0,000027	0,6347	16,13
0,8270	0,000068	0,8621	4,24
0,8732	0,000081	0,8960	2,61
0,8900	0,000091	0,9168	3,01
0,9450	0,000139	0,9802	3,73
0,9226	0,000143	0,9838	6,63
0,9444	0,000159	0,9967	5,54
1,0013	0,000172	1,0056	0,42
1,0073	0,000185	1,0133	0,59
1,0365	0,000192	1,0171	1,87
1,1097	0,000488	1,0818	2,52
1,0792	0,001772	1,1151	3,32
1,1741	0,002657	1,1195	4,65
1,1226	0,001789	1,1152	0,66
1,1100	0,000324	1,0595	4,55
			4,03

Tabela A11 – Dados de equilíbrio para o ensaio com butanol + ácido oléico a 50°C.

q* (g ácido/ g resina/ g seca)	W _{gjf} (g ácido/ g solvente)	q* modelo	erro de ajuste (%)
0,8104	0,000027	0,7251	10,52
0,7988	0,000052	0,8755	9,60
0,8324	0,000061	0,9054	8,76
0,8089	0,000065	0,9165	13,30
0,9130	0,000067	0,9217	0,95
0,9222	0,000068	0,9242	0,21
0,9526	0,000073	0,9357	1,77
0,9657	0,000076	0,9421	2,45
1,0312	0,000084	0,9571	7,19
1,0479	0,000087	0,9621	8,18
1,0644	0,000265	1,0675	0,29
1,1031	0,001346	1,1156	1,13
1,1713	0,001562	1,1173	4,61
1,0367	0,000936	1,1102	7,09
1,1011	0,000165	1,0340	6,09
			5,48

Tabela A12 – Dados de equilíbrio para o ensaio com butanol + ácido oléico + óleo a 25°C.

q* (g ácido/ g resina seca)	W _{gjf} (g ácido/ g solvente)	q* modelo	erro de ajuste (%)
0,9059	0,0001	0,9491	4,77
0,9507	0,0001	0,9503	0,04
1,0094	0,0001	0,9794	2,97
1,0171	0,0001	1,0081	0,88
0,9982	0,0001	1,0172	1,91
1,0333	0,0001	1,0429	0,92
1,0108	0,0001	1,0399	2,87
1,1018	0,0002	1,1026	0,07
1,1886	0,0002	1,0981	7,61
1,1630	0,0003	1,1275	3,05
1,1555	0,0026	1,1706	1,30
1,1544	0,0374	1,1764	1,90
1,1638	0,0449	1,1764	1,08
1,1565	0,0571	1,1765	1,73
			2,22

Tabela A13 – Dados de equilíbrio para o ensaio com 20% butanol + 80% hexano + ácido oléico a 25°C.

q* (g ácido/ g resina seca)	W _{gjf} (g ácido/ g solvente)	q* modelo	erro de ajuste (%)
0,8055	0,0009	0,9130	13,34
0,6877	0,0011	0,9601	39,61
0,8760	0,0011	0,9594	9,52
0,8029	0,0008	0,9029	12,46
0,9721	0,0009	0,9186	5,51
0,8069	0,0009	0,9180	13,76
1,0959	0,0010	0,9415	14,09
0,9047	0,0010	0,9380	3,68
1,1944	0,0008	0,8989	24,74
1,0940	0,0013	0,9827	10,18
1,1449	0,0025	1,0611	7,33
1,1540	0,0031	1,0782	6,57
1,1330	0,0256	1,1529	1,76
1,1376	0,0308	1,1548	1,51
1,1279	0,0410	1,1571	2,58
			11,11

Tabela A14 – Dados de equilíbrio para o ensaio com 20% butanol + 80% hexano + ácido oléico + óleo a 25°C.

q* (g ácido/ g resina seca)	W _{gjf} (g ácido/ g solvente)	q* modelo	erro de ajuste (%)
0,7721	0,0012	0,8758	13,43
0,6942	0,0011	0,8726	25,69
0,7942	0,0013	0,9043	13,86
0,7926	0,0013	0,8946	12,86
0,8795	0,0013	0,9034	2,72
0,8210	0,0014	0,9206	12,13
0,9361	0,0015	0,9308	0,56
0,8842	0,0013	0,8993	1,71
0,9616	0,0013	0,8953	6,89
1,0109	0,0013	0,8998	10,98
1,1040	0,0013	0,8977	18,68
1,1408	0,0013	0,9006	21,05
1,1716	0,0067	1,1219	4,25
1,1879	0,0256	1,1725	1,29
1,0908	0,0460	1,1809	8,26
1,2049	0,0403	1,1794	2,12
			9,78

Tabela A15 – Dados de equilíbrio para o ensaio com 60% butanol + 40% hexano + ácido oléico a 25°C.

q* (g ácido/ g resina seca)	W _{gjf} (g ácido/ g solvente)	q* modelo	erro de ajuste (%)
0,7840	0,0007	0,8532	8,83
0,7137	0,0007	0,8572	20,12
0,8428	0,0007	0,8554	1,49
0,7921	0,0008	0,8661	9,35
0,8470	0,0008	0,8737	3,16
0,6650	0,0008	0,8769	31,87
0,9174	0,0009	0,8842	3,62
0,8979	0,0008	0,8775	2,28
0,9458	0,0008	0,8800	6,96
0,9197	0,0009	0,8884	3,41
1,0956	0,0011	0,9201	16,02
1,1685	0,0009	0,8933	23,55
1,1092	0,0107	1,0887	1,84
1,0755	0,0248	1,1014	2,41
1,0290	0,0117	1,0907	5,99
1,0973	0,0204	1,0993	0,18
			8,82

Tabela A16 – Dados de equilíbrio do óleo para o ensaio com butanol + ácido oléico + óleo a 25°C.

q* (g óleo/ g resina seca)	W _{oif} (g óleo/ g solvente)	q* modelo
0,6068	0,4485	0,4131
0,7256	0,4405	0,4039
0,5295	0,4550	0,3663
0,6938	0,4379	0,3041
0,6285	0,4473	0,2944
0,6632	0,4421	0,2461
0,5639	0,4543	0,2582
0,9634	0,4473	0,1402
0,9678	0,4663	0,1546
0,9651	0,4618	0,0968
0,9648	0,4496	0,0120
1,2259	0,4578	0,0009
1,1280	0,4742	0,0007
1,0597	0,4826	0,0006
0,6468	0,0702	0,3087
1,0823	0,1761	0,7394
1,3767	0,3099	1,2310
1,6166	0,4816	1,7900

Tabela A17 - Dados de equilíbrio do óleo para o ensaio com 20% butanol + 80% hexano + ácido oléico + óleo a 25°C.

q^* (g óleo/ g resina seca)	W_{olf} (g óleo/ g solvente)	q^* modelo
0,6836	0,4829	0,8261
0,6246	0,4782	0,8275
0,6998	0,4857	0,7511
0,6015	0,5174	0,8264
0,5837	0,4898	0,7597
0,5700	0,4859	0,7061
0,6640	0,4884	0,6813
0,5703	0,4959	0,7797
0,9477	0,4857	0,7759
0,8616	0,4842	0,7611
0,7053	0,5030	0,7950
0,6862	0,5009	0,7836
0,9952	0,5220	0,1869
1,0383	0,4871	0,0475
0,9458	0,5308	0,0290
0,9929	0,5034	0,0314
0,4945	0,0634	0,6388
1,0083	0,1148	1,1226
1,7397	0,1666	1,5806
2,6074	0,2630	2,3648

Tabela A18 – Dados de equilíbrio do óleo entre as fases líquida e sólida, para o ensaio em butanol + óleo + ácido oléico.

W_{os}^* (g óleo/ g aderida)	W_{olf} (g óleo/ g solução)
0,2285	0,3158
0,2175	0,3121
0,2339	0,3142
0,2243	0,3053
0,1869	0,3086
0,2203	0,3028
0,1978	0,3053
0,2292	0,3008
0,1751	0,3089
0,2265	0,3020
0,1937	0,3058

Tabela A19 – Dados de equilíbrio do óleo entre as fases líquida e sólida, para o ensaio em 20% butanol + 80% hexano + óleo + ácido oléico.

W_{os}^* (g óleo/ g solução aderida)	W_{osf} (g óleo/ g solução)
0,1839	0,3342
0,1851	0,3352
0,2229	0,3267
0,2418	0,3274
0,2111	0,3320
0,2503	0,3286
0,2062	0,3276
0,2155	0,3293
0,2156	0,3415
0,2522	0,3274
0,2168	0,3241
0,2427	0,3262

Tabela A20 – Dados de equilíbrio para a água na solução final, total e formada pela troca iônica, para o ensaio com butanol + ácido oléico a 25°C.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{gli} (%)	W_{alt} (g água formada/ g solução)
0,0267	9,00	0,0060
0,0266	8,50	0,0057
0,0249	8,00	0,0054
0,0309	7,80	0,0052
0,0301	7,50	0,0051
0,0300	7,20	0,0048
0,0292	6,90	0,0045
0,0286	6,60	0,0044
0,0267	6,30	0,0041

Tabela A21 – Dados de equilíbrio para água na fase líquida e sólida, para o ensaio com butanol + ácido oléico a 25°C.

W_{alf} (g água/ g solução)	W_{as}^* (g água/ g solução aderida)
0,0267	0,0748
0,0266	0,0734
0,0249	0,0768
0,0309	0,1072
0,0301	0,1107
0,0300	0,1216
0,0292	0,1202
0,0286	0,1176
0,0267	0,1104

Tabela A22 – Dados de equilíbrio para a água na solução final, total e formada pela troca iônica, para o ensaio com butanol + ácido oléico a 50°C.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{gli} (%)	W_{alt} (g água formada/ g solução)
0,0337	9,00	0,0065
0,0326	8,50	0,0058
0,0315	8,00	0,0054
0,0286	6,00	0,0040

Tabela A23 – Dados de equilíbrio para água na fase líquida e sólida, para o ensaio com butanol + ácido oléico a 50°C.

W_{alf} (g água/ g solução)	W_{as}^* (g água/ g solução aderida)
0,0337	0,0935
0,0326	0,0945
0,0315	0,0973
0,0286	0,1046

Tabela A24 – Dados de equilíbrio para a água na solução final, total e formada pela troca iônica, para o ensaio com butanol + ácido oléico + óleo a 25°C.

W_{gli} (%)	W_{alt} (g água formada/ solução)	W_{alf} (g água total/g solução)
13,00	0,0066	0,0423
12,00	0,0064	0,0412
11,00	0,0059	0,0391
10,00	0,0067	0,0457
9,50	0,0064	0,0316
9,00	0,0062	0,0311
8,50	0,0060	0,0302
8,00	0,0059	0,0300
7,80	0,0053	0,0298
7,60	0,0053	0,0295
7,40	0,0051	0,0293
7,20	0,0051	0,0287
7,00	0,0051	0,0293
6,80	0,0047	0,0286
6,60	0,0047	0,0294

Tabela A25 – Dados de equilíbrio para água na fase líquida e sólida, para o ensaio com butanol + ácido oléico + óleo a 25°C.

W_{alf} (g água/ solução)	W_{as}^* (g água/ aderida)
0,0316	0,1155
0,0311	0,1271
0,0302	0,1164
0,0300	0,1203
0,0298	0,1287
0,0295	0,1122
0,0293	0,1284
0,0287	0,1024
0,0293	0,1294
0,0286	0,1188
0,0294	0,1126
0,0457	0,0935
0,0391	0,0868
0,0412	0,0920
0,0423	0,0918

Tabela A26 – Dados de equilíbrio para a água na solução final, total e formada pela troca iônica, para o ensaio com 80% butanol + 20% hexano + ácido oléico a 25°C.

W_{alf} (g água total/g solução)	W_{ali} (%)	W_{alt} (g água formada/ g solução)
0,0117	9,50	0,0068
0,0124	9,00	0,0062
0,0106	8,50	0,0061
0,0111	8,00	0,0059
0,0093	7,80	0,0053
0,0109	7,60	0,0052
0,0086	7,40	0,0051
0,0095	7,20	0,0049
0,0086	7,00	0,0047
0,0104	6,80	0,0046
0,0086	6,60	0,0044
0,0092	6,40	0,0043

Tabela A27 – Dados de equilíbrio para água na fase líquida e sólida, para o ensaio com 80% butanol + 20% hexano + ácido oléico a 25°C.

W_{alf} (g água/ g solução)	W_{as}^* (g água/ g aderida)
0,0117	0,1750
0,0124	0,1649
0,0106	0,1848
0,0111	0,1702
0,0093	0,1803
0,0109	0,1557
0,0086	0,2034
0,0095	0,1791
0,0086	0,1924
0,0104	0,1943
0,0086	0,2164
0,0092	0,1865

Tabela A28 – Dados de equilíbrio para a água na solução final, total e formada pela troca iônica, para o ensaio com 80% butanol + 20% hexano + ácido oléico + óleo a 25°C.

W_{ali} (%)	W_{alt} (g água formada/ g solução)	W_{alf} (g água total/ g solução)
13,00	0,0074	0,0389
12,00	0,0064	0,0270
11,00	0,0066	0,0249
10,00	0,0067	0,0253
9,50	0,0068	0,0100
9,00	0,0065	0,0100
8,50	0,0060	0,0090
8,00	0,0056	0,0090
7,80	0,0053	0,0082
7,60	0,0052	0,0089
7,40	0,0050	0,0082
7,20	0,0049	0,0087
7,00	0,0048	0,0076
6,80	0,0046	0,0080
6,60	0,0045	0,0073
6,40	0,0043	0,0081

Tabela A29 – Dados de equilíbrio para água na fase líquida e sólida, para o ensaio com 80% butanol + 20% hexano + ácido oléico + óleo a 25°C.

W_{alf} (g água/ g solução)	W_{as}^* (g água/ g solução aderida)
0,0100	0,1679
0,0100	0,1627
0,0090	0,1634
0,0090	0,1622
0,0082	0,1741
0,0089	0,1568
0,0082	0,1781
0,0087	0,1684
0,0076	0,1652
0,0080	0,1673
0,0073	0,1659
0,0081	0,1412
0,0253	0,1447
0,0249	0,1409
0,0270	0,1382
0,0389	0,1454

Tabela A30 – Dados de equilíbrio para a água na solução final, total e formada pela troca iônica, para o ensaio com 60% butanol + 40% hexano + ácido oléico a 25°C.

W_{alf} (g água total/g solução)	W_{ali} (%)	W_{alt} (g água formada/ g solução)
0,0165	9,50	0,0068
0,0271	9,00	0,0063
0,0242	8,50	0,0059
0,0237	8,00	0,0056
0,0239	7,80	0,0053
0,0234	7,60	0,0051
0,0213	7,40	0,0050
0,0220	7,20	0,0048
0,0211	7,00	0,0047
0,0203	6,80	0,0046
0,0203	6,60	0,0044
0,0201	6,40	0,0043
0,0497	10,00	0,0061
0,0497	11,00	0,0058
0,0576	12,00	0,0074
0,0581	13,00	0,0076

Tabela A31 – Dados de equilíbrio para água na fase líquida e sólida, para o ensaio com 60% butanol + 40% hexano + ácido oléico a 25°C.

W_{alf} (g água/ g solução)	W_{as}^* (g água/ g solução aderida)
0,0165	0,1152
0,0271	0,1194
0,0242	0,1381
0,0237	0,1343
0,0239	0,1383
0,0234	0,1025
0,0213	0,1407
0,0220	0,1252
0,0211	0,1291
0,0203	0,1359
0,0203	0,1503
0,0201	0,1343
0,0497	0,1136
0,0497	0,1085
0,0576	0,1256
0,0581	0,1171

APÊNDICE V – DADOS CINÉTICOS

Tabela A32 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 8% de acidez e 922 rpm.

C(t) base livre	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,0713	0	0,0700	1,85
0,0605	60	0,0559	7,62
0,0537	120	0,0502	6,52
0,0484	180	0,0460	4,92
0,0440	240	0,0427	2,97
0,0404	300	0,0399	1,26
0,0294	600	0,0300	2,21
0,0222	900	0,0237	6,60
0,0174	1200	0,0192	10,24
0,0140	1500	0,0159	13,21
0,0118	1800	0,0134	14,02
0,0058	3960	0,0066	14,34
$C_{\infty}=0,0054$			7,15

Tabela A33 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 9% de acidez e 760 rpm.

C(t) base livre	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,0914	0	0,0898	1,69
0,0626	100	0,0613	2,13
0,0600	120	0,0555	7,46
0,0542	180	0,0514	5,27
0,0499	240	0,0481	3,60
0,0465	300	0,0453	2,52
0,0344	600	0,0356	3,61
0,0274	900	0,0295	7,79
0,0227	1200	0,0253	11,58
0,0192	1500	0,0223	15,79
0,0172	1800	0,0200	16,74
0,0137	3960	0,0145	5,24
$C_{\infty}=0,01373$			6,95

Tabela A34 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 9% de acidez e 922 rpm.

C(t) livre	base	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,0906		0	0,0891	1,71
0,0666		60	0,0615	7,68
0,0591		120	0,0560	5,28
0,0538		180	0,0520	3,42
0,0495		240	0,0488	1,43
0,0462		300	0,0461	0,15
0,0336		600	0,0367	9,06
0,0267		900	0,0306	14,53
0,0221		1200	0,0263	18,94
0,0186		1500	0,0232	24,84
0,0166		1800	0,0208	25,65
0,0132		3960	0,0143	7,93
$C_{\infty}=0,0132$				10,05

Tabela A35 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 10% de acidez e 922 rpm.

C(t) livre	base	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,0900		0	0,0886	1,53
0,0803		60	0,0735	8,50
0,0725		120	0,0674	7,11
0,0671		180	0,0629	6,14
0,0624		240	0,0594	4,84
0,0584		300	0,0564	3,42
0,0450		600	0,0460	2,17
0,0355		900	0,0393	10,60
0,0318		1200	0,0346	8,78
0,0279		1500	0,0312	11,71
0,0256		1800	0,0287	11,96
0,0210		3960	0,0219	4,59
$C_{\infty}=0,0209$				6,78

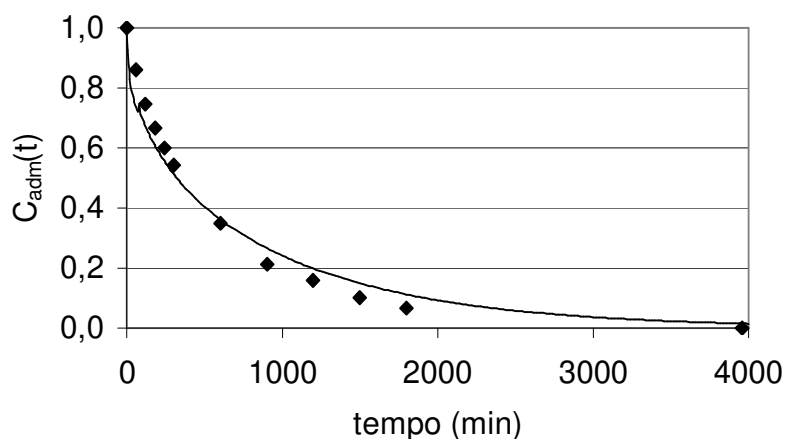


Figura A1 – Curva de cinética para o ensaio 10% de acidez e 922 rpm.

Tabela A36 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 12% de acidez e 922 rpm.

C(t) livre	base	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,1124		0	0,1110	1,25
0,1026		60	0,0950	7,38
0,0941		120	0,0885	5,95
0,0883		180	0,0839	4,99
0,0830		240	0,0802	3,39
0,0793		300	0,0771	2,85
0,0647		600	0,0663	2,44
0,0565		900	0,0595	5,29
0,0511		1200	0,0548	7,12
0,0475		1500	0,0514	8,24
0,0452		1800	0,0489	8,23
0,0421		3960	0,0428	1,56
$C_{\infty}=0,042$				4,89

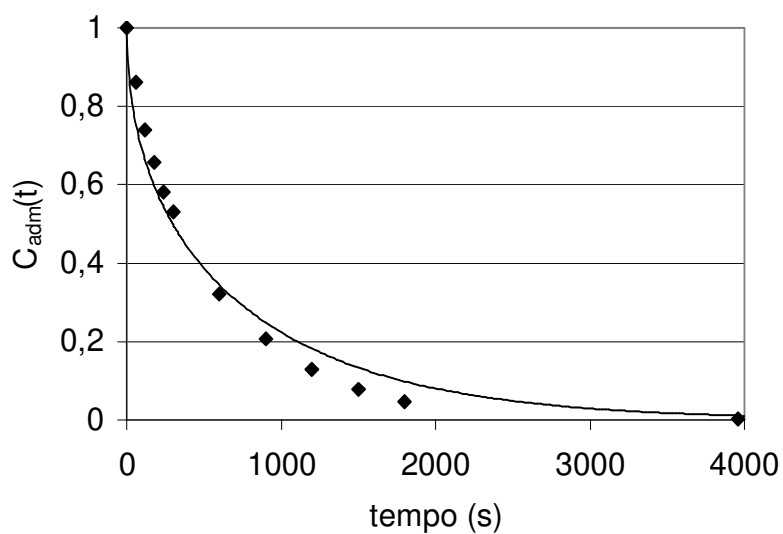


Figura A2 – Curva de cinética para o ensaio 12% de acidez e 922 rpm.

Tabela A37 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 14% de acidez e 760 rpm.

C(t) livre	base	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,1333		0	0,1319	1,05
0,1286		60	0,1159	9,86
0,1174		120	0,1095	6,70
0,1106		180	0,1049	5,18
0,1057		240	0,1012	4,24
0,1003		300	0,0981	2,22
0,0859		600	0,0874	1,71
0,0767		900	0,0806	5,14
0,0707		1200	0,0759	7,33
0,0670		1500	0,0726	8,36
0,0646		1800	0,0701	8,45
0,0636		3960	0,0640	0,65
$C_{\infty}=0,06322$				5,07

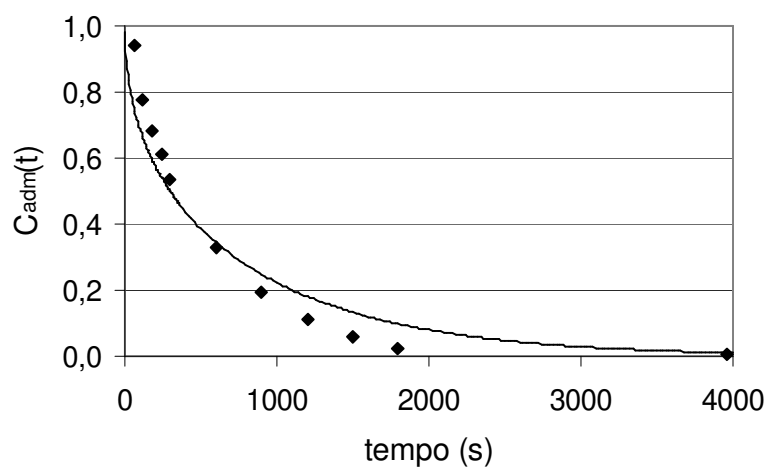


Figura A3 – Curva de cinética para o ensaio 14% de acidez e 760 rpm.

Tabela A38 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 14% de acidez e 922 rpm.

C(t) livre	base	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,1309		0	0,1296	1,02
0,1260		60	0,1146	9,09
0,1169		120	0,1085	7,24
0,1108		180	0,1041	5,97
0,1050		240	0,1006	4,19
0,1010		300	0,0977	3,31
0,0851		600	0,0875	2,73
0,0763		900	0,0810	6,24
0,0708		1200	0,0765	8,10
0,0673		1500	0,0733	8,91
0,0652		1800	0,0709	8,75
0,0641		3960	0,0649	1,24
$C_{\infty}=0,0641$				5,57

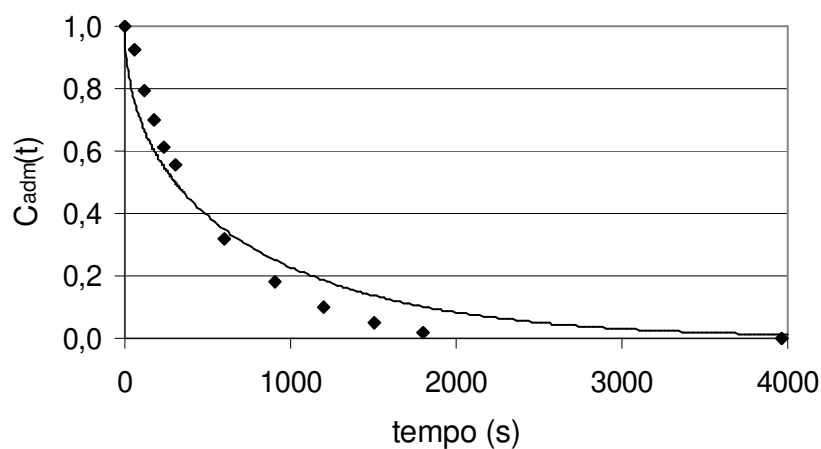


Figura A4 – Curva de cinética para o ensaio 14% de acidez e 922 rpm.

Tabela A39 – Dados cinéticos em etanol para o ensaio a 16% de acidez e 922 rpm.

C(t) livre	base	tempo (min)	C(t) modelo	erro de ajuste (%)
0,1501		0	0,1486	0,97
0,1452		60	0,1329	8,44
0,1355		120	0,1266	6,56
0,1288		180	0,1219	5,32
0,1233		240	0,1183	4,05
0,1190		300	0,1152	3,25
0,1023		600	0,1042	1,89
0,0926		900	0,0973	5,07
0,0867		1200	0,0923	6,41
0,0826		1500	0,0887	7,29
0,0803		1800	0,0859	6,96
0,0773		3960	0,0785	1,56
$C_{\infty}=0,0773$				4,82

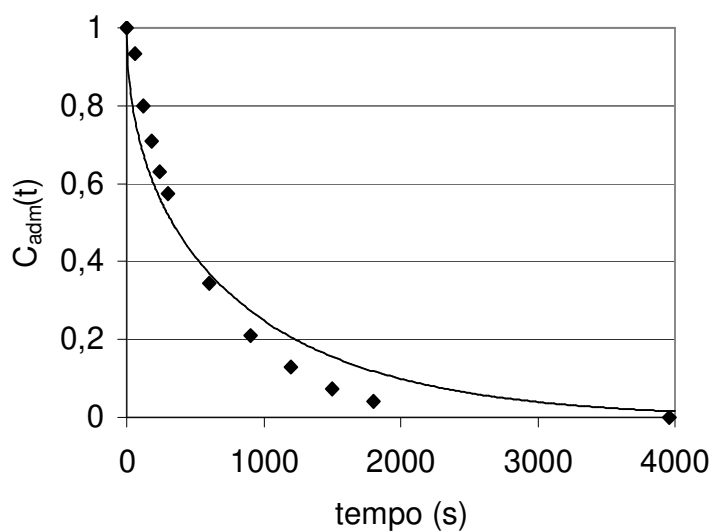


Figura A5 – Curva de cinética para o ensaio 16% de acidez e 922 rpm.

Tabela A40 – Dados cinéticos em butanol para o ensaio a 8,9% de acidez e 922 rpm.

Tempo (s)	C(t) base livre	erro de ajuste (%)
0	0,0981	1,95
60	0,0738	2,63
120	0,0686	2,84
180	0,0645	6,19
240	0,0602	7,69
300	0,0552	6,91
600	0,0415	11,09
900	0,0346	19,88
1200	0,0293	27,49
1500	0,0246	32,81
1800	0,0214	39,26
3600	0,0083	48,13
7200	0,0025	0,12
	$C_{\infty}=0,0024$	15,92

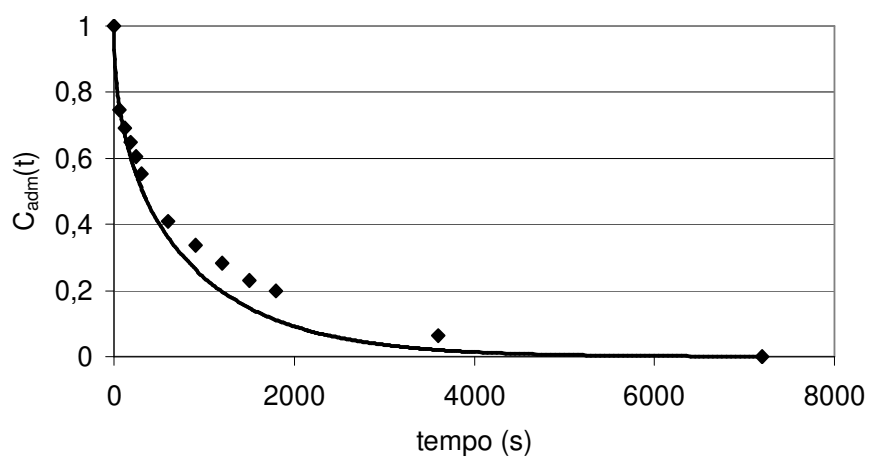


Figura A6 – Curva de cinética para o ensaio 8,9% de acidez e 922 rpm.

Tabela A41 – Dados cinéticos em butanol para o ensaio a 11,7% de acidez e 922 rpm.

Tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1327		1,83
60	0,1064		6,55
120	0,0972		2,59
180	0,0929		6,19
240	0,0861		5,76
300	0,0846		10,07
600	0,0665		12,64
900	0,0529		12,17
1200	0,0437		12,60
1500	0,0383		16,61
1800	0,0338		19,43
3600	0,0177		17,77
7200	0,0111		0,42
	$C_{\infty}=0,011$		9,59

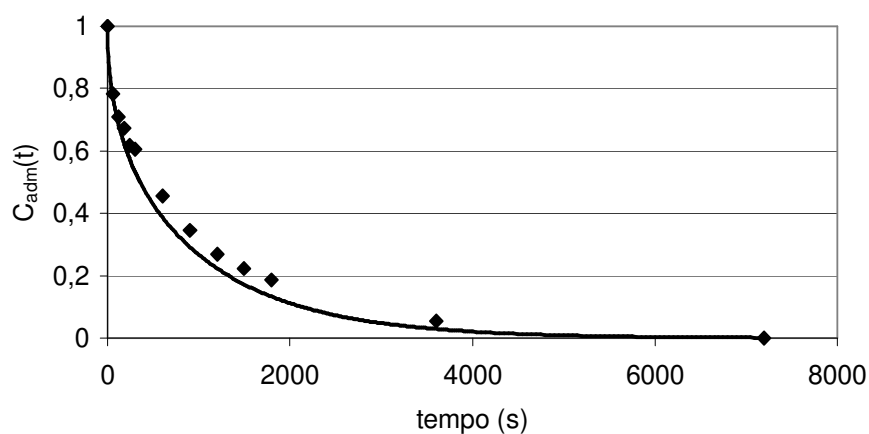


Figura A7 – Curva de cinética para o ensaio 11,7% de acidez e 922 rpm.

Tabela A42 – Dados cinéticos em butanol para o ensaio a 14,9% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1763		1,54
60	0,1399		0,63
120	0,1342		0,25
180	0,1252		0,26
240	0,1183		0,39
300	0,1153		1,91
600	0,0968		3,85
900	0,0789		1,39
1200	0,0701		0,87
1500	0,0645		1,19
1800	0,0580		0,67
3600	0,0417		5,75
7200	0,0405		0,78
	$C_{\infty}=0,04$		1,49

Tabela A43 – Dados cinéticos em 80% butanol + 20% hexano para o ensaio a 10,7% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1201		1,97
60	0,0737		18,97
120	0,0609		9,49
180	0,0548		3,99
240	0,0488		1,28
300	0,0390		10,99
600	0,0241		0,72
900	0,0177		21,69
1200	0,0109		22,98
1500	0,0063		15,72
1800	0,0033		11,58
3600	0,0020		22,41
7200	0,0015		2,74
	$C_{\infty}=0,0015$		11,12

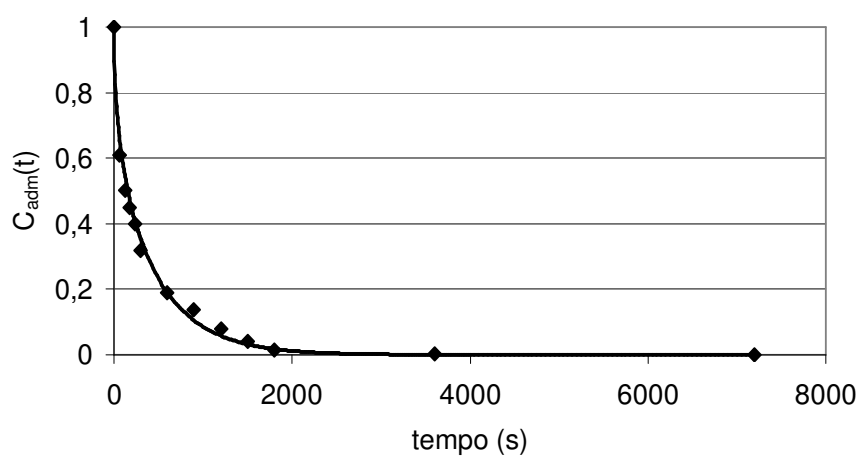


Figura A8 – Curva de cinética em 80% butanol + 20% hexano para o ensaio a 10,7% de acidez e 922 rpm.

Tabela A44 – Dados cinéticos em 80% butanol + 20% hexano para o ensaio a 13,9% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1610		1,76
60	0,0644		89,68
120	0,0576		65,94
180	0,0537		56,09
240	0,0540		38,21
300	0,0470		43,24
600	0,0420		4,97
900	0,0325		0,02
1200	0,0279		5,97
1500	0,0256		10,44
1800	0,0258		18,31
3600	0,0200		4,71
7200	0,0198		4,11
	$C_{\infty}=0,019$		26,42

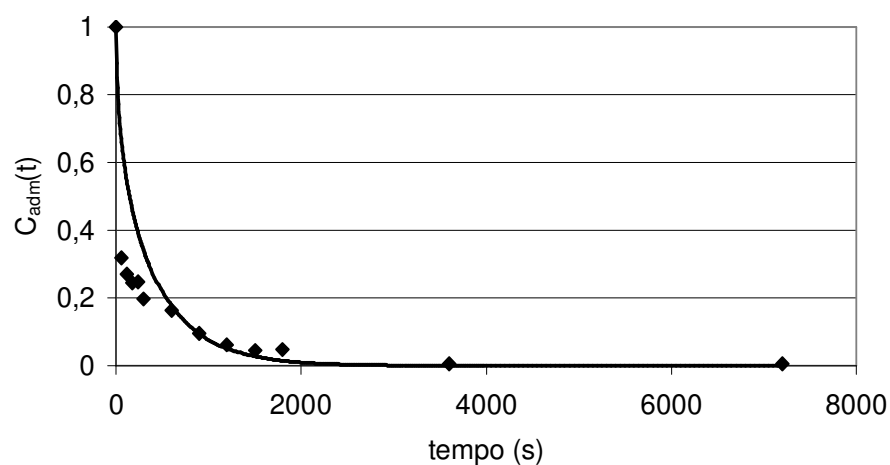


Figura A9 – Curva de cinética em 80% butanol + 20% hexano para o ensaio a 13,9% de acidez e 922 rpm.

Tabela A45 – Dados cinéticos em 80% butanol + 20% hexano para o ensaio a 18,6% de acidez e 922 rpm.

Tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,2289		1,49
60	0,1699		7,22
120	0,1477		0,22
180	0,1347		0,78
240	0,1208		1,47
300	0,1137		0,03
600	0,0826		3,97
900	0,0707		2,32
1200	0,0680		3,81
1500	0,0657		5,93
1800	0,0643		6,80
3600	0,0604		4,02
7200	0,0589		1,58
	$C_{\infty}=0,058$		3,05

Tabela A46 – Dados cinéticos em butanol + 32,8% de óleo para o ensaio a 10,2% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1134		1,98
60	0,0832		0,24
120	0,0791		1,66
180	0,0684		7,88
240	0,0672		2,06
300	0,0653		1,98
600	0,0459		4,85
900	0,0384		1,88
1200	0,0311		3,25
1500	0,0253		4,19
1800	0,0213		7,34
3600	0,0075		9,14
7200	0,0024		11,79
	$C_{\infty}=0,0024$		4,48

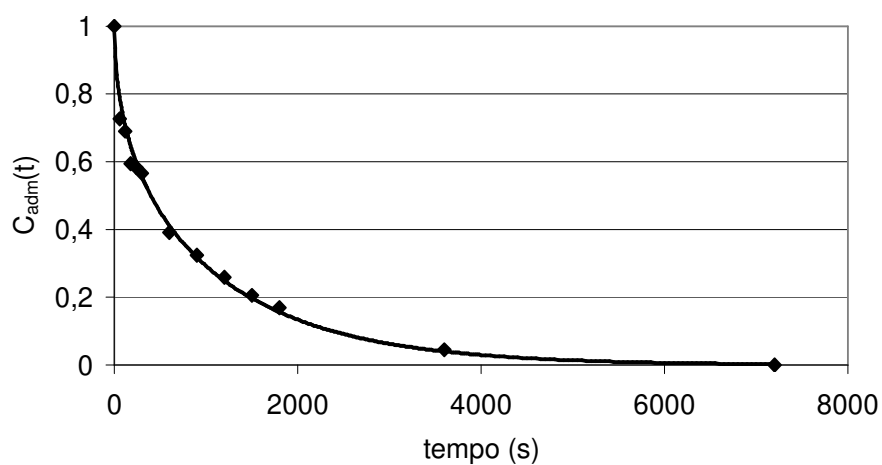


Figura A10 – Curva de cinética em butanol + 32,8% de óleo para o ensaio a 10,2% de acidez e 922 rpm.

Tabela A47 – Dados cinéticos em butanol + 32,9% de óleo para o ensaio a 13,1% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1513		1,68
60	0,1161		0,76
120	0,1083		4,15
180	0,1014		3,69
240	0,1011		2,08
300	0,0923		1,74
600	0,0791		4,53
900	0,0667		4,67
1200	0,0545		0,94
1500	0,0500		2,79
1800	0,0459		4,92
3600	0,0306		1,71
7200	0,0262		0,06
	$C_{\infty}=0,026$		2,59

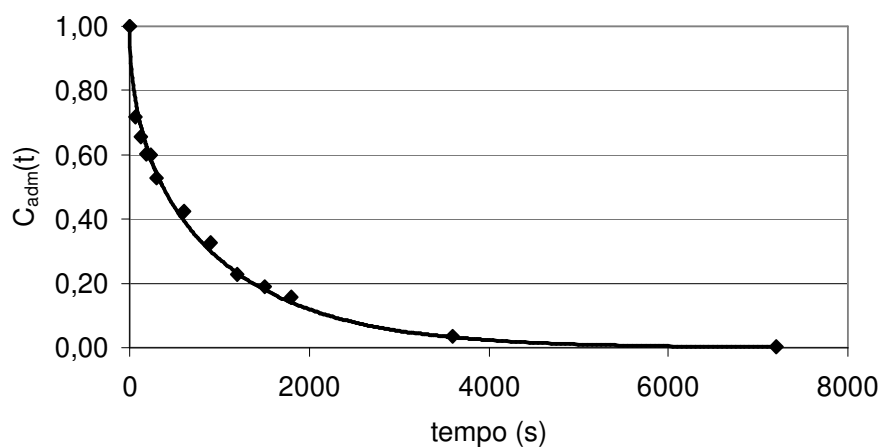


Figura A11 – Curva de cinética em butanol + 32,9% de óleo para o ensaio a 13,1% de acidez e 922 rpm.

Tabela A48 – Dados cinéticos em butanol + 34,6% de óleo para o ensaio a 14,4% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) base livre	erro de ajuste (%)
0	0,1686	1,36
60	0,1442	5,17
120	0,1395	5,38
180	0,1257	0,70
240	0,1211	1,74
300	0,1145	0,40
600	0,0947	2,25
900	0,0832	2,94
1200	0,0760	2,21
1500	0,0702	2,27
1800	0,0676	0,45
3600	0,0543	1,71
7200	0,0530	1,58
	$C_{\infty}=0,052$	2,17

Tabela A49 – Dados cinéticos em 80% butanol + 20% hexano + 35,1% de óleo para o ensaio a 9,5% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1054		2,00
60	0,0711		8,43
120	0,0605		2,09
180	0,0592		9,38
240	0,0488		3,01
300	0,0396		6,41
600	0,0249		1,33
900	0,0158		0,76
1200	0,0099		5,82
1500	0,0069		3,10
1800	0,0042		21,98
3600	0,0023		3,78
7200	0,0021		0,19
	$C_{\infty}=0,00205$		5,25

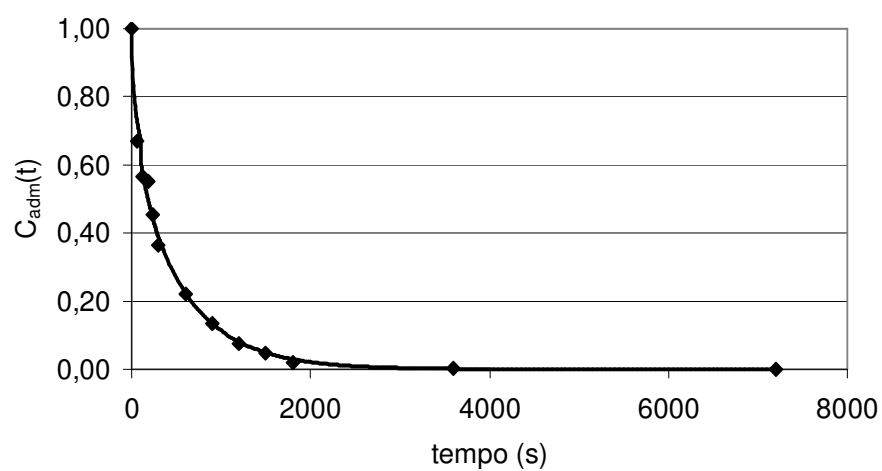


Figura A12 – Curva de cinética em 80% butanol + 20% hexano + 35,1% de óleo para o ensaio a 9,5% de acidez e 922 rpm.

Tabela A50 – Dados cinéticos em 80% butanol + 20% hexano + 35,1% de óleo para o ensaio a 11,9% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) livre	base	erro de ajuste (%)
0	0,1360		1,55
60	0,1047		2,01
120	0,0950		2,83
180	0,0868		3,04
240	0,0760		2,36
300	0,0713		1,67
600	0,0523		5,27
900	0,0503		9,98
1200	0,0371		5,81
1500	0,0336		5,76
1800	0,0317		4,57
3600	0,0296		0,42
7200	0,0292		0,01
	$C_{\infty}=0,02924$		3,48

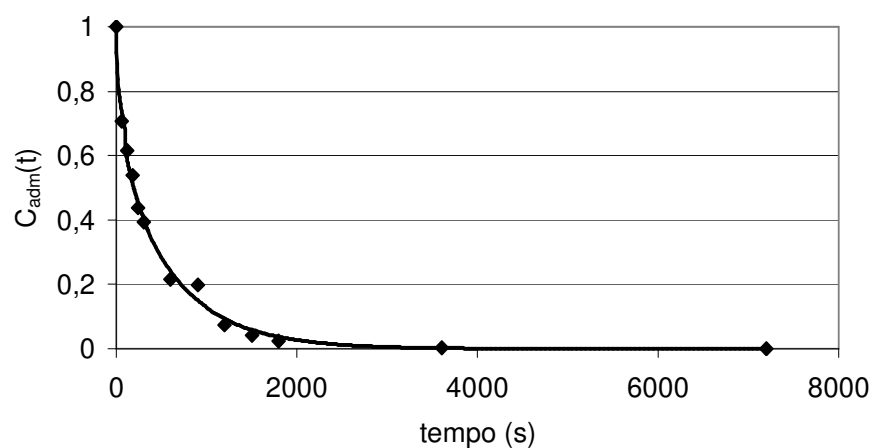


Figura A13 – Curva de cinética em 80% butanol + 20% hexano + 35,1% de óleo para o ensaio a 11,9% de acidez e 922 rpm.

Tabela A51 – Dados cinéticos em 80% butanol + 20% hexano + 33,5% de óleo para o ensaio a 16,7% de acidez e 922 rpm.

tempo (s)	C(t) base livre	erro de ajuste (%)
0	0,2012	1,40
60	0,1446	12,17
120	0,1324	5,29
180	0,1216	5,31
240	0,1140	4,61
300	0,1076	4,09
600	0,0882	0,53
900	0,0766	0,59
1200	0,0684	0,73
1500	0,0663	2,48
1800	0,0655	5,06
3600	0,0596	1,24
7200	0,0588	0,01
	$C_{\infty}=0,05876$	3,35

Tabela A52 – Dados cinéticos para o óleo no ensaio a 10,2% de acidez + 32,8 % óleo + butanol e 922 rpm.

tempo (s)	$C_{adm}(t)$ óleo
0	0,9999
60	0,9637
120	0,9541
180	0,9669
240	0,9602
300	0,9546
600	0,9689
900	0,9651
1200	0,9653
1500	0,9644
1800	0,9658
3600	0,9669
7200	0,9715

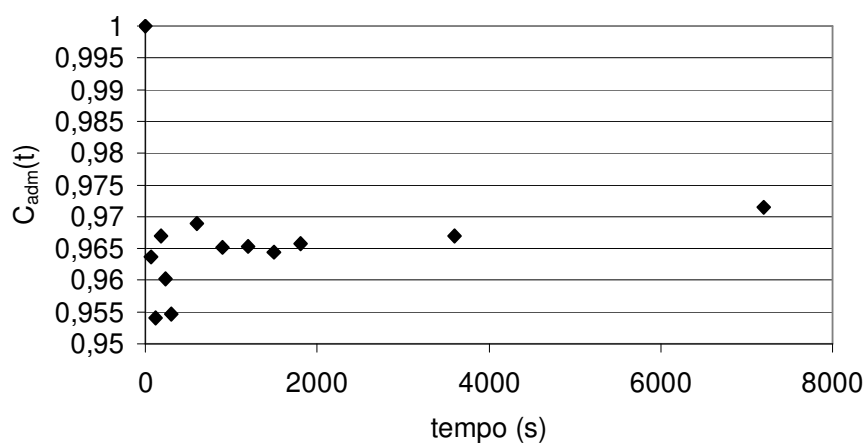


Figura A14 – Curva de cinética para o óleo no ensaio a 10,2% de acidez + 32,8 % óleo + butanol e 922 rpm.

Tabela A53 – Dados cinéticos para o óleo no ensaio a 13,1% de acidez + 32,8 % óleo + butanol e 922 rpm.

tempo (s)	$C_{adm}(t)$ óleo
0	0,9999
60	0,9402
120	0,9447
180	0,9484
240	0,9366
300	0,9489
600	0,9419
900	0,9444
1200	0,9573
1500	0,9535
1800	0,9515
3600	0,9599
7200	0,9610

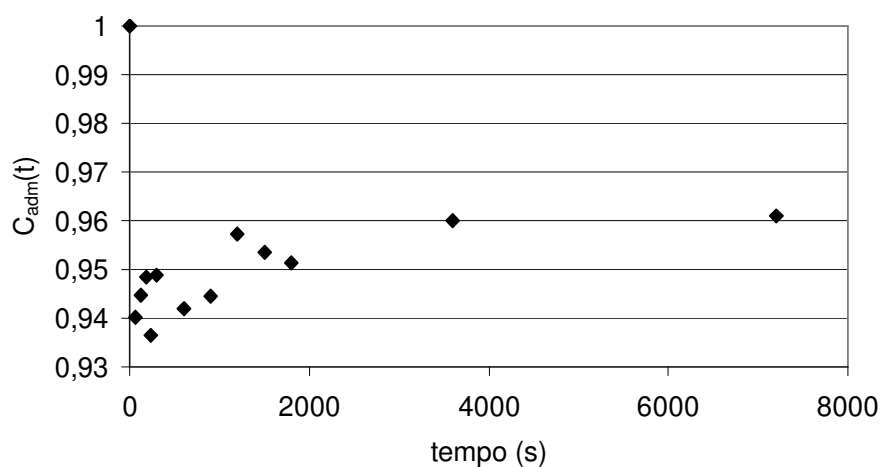


Figura A15 – Curva de cinética para o óleo no ensaio a 13,1% de acidez + 32,8 % óleo + butanol e 922 rpm.

Tabela A54 – Dados cinéticos para o óleo no ensaio a 14,4% de acidez + 34,6 % óleo + butanol e 922 rpm.

tempo (s)	$C_{adm}(t)$ óleo
0	0,9999
60	0,9202
120	0,9126
180	0,9296
240	0,9283
300	0,9305
600	0,9282
900	0,9295
1200	0,9260
1500	0,9231
1800	0,9198
3600	0,9232
7200	0,9200

Tabela A55 – Dados cinéticos para o óleo no ensaio a 9,5% de acidez + 35,1 % óleo + 80% butanol e 20% de hexano e 922 rpm.

Tempo (s)	$C_{adm}(t)$ óleo
0	1,0000
60	0,9411
120	0,9349
180	0,9187
240	0,9325
300	0,9442
600	0,9614
900	0,9632
1200	0,9727
1500	0,9776
1800	0,9752
3600	0,9758
7200	0,9731

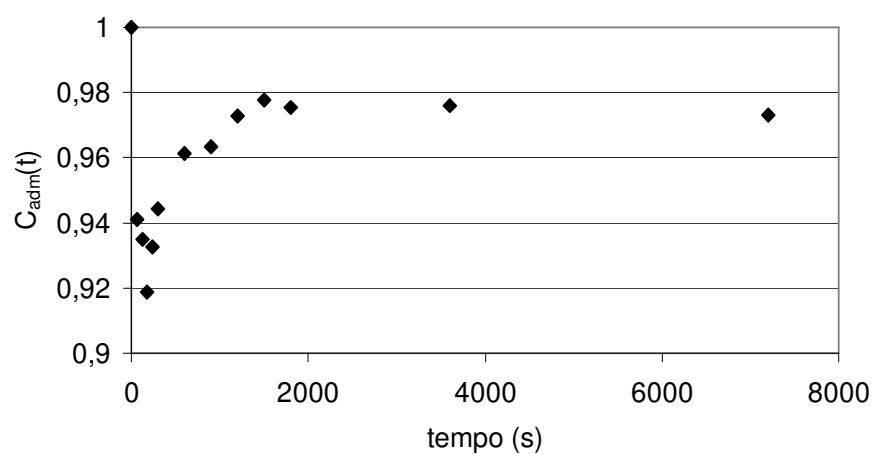


Figura A16 – Curva de cinética para o óleo no ensaio a 9,5% de acidez + 35,1 % óleo + 80% butanol e 20% de hexano e 922 rpm.

Tabela A56 – Dados cinéticos para o óleo no ensaio a 11,9% de acidez + 35 % óleo + 80% butanol e 20% de hexano e 922 rpm.

tempo (s)	$C_{adm}(t)$ óleo
0	1,0000
60	0,9118
120	0,9099
180	0,9107
240	0,9173
300	0,9250
600	0,9386
900	0,9283
1200	0,9575
1500	0,9587
1800	0,9646
3600	0,9615
7200	0,9609

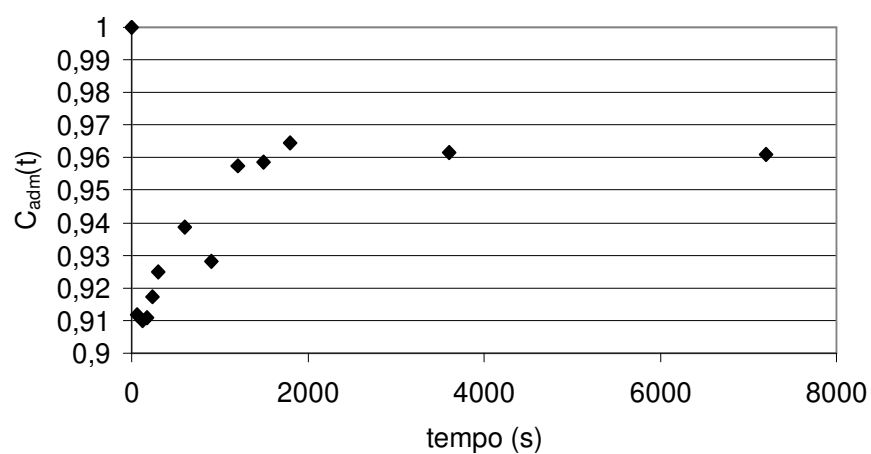


Figura A17 – Curva de cinética para o óleo no ensaio a 11,9% de acidez + 35% óleo + 80% butanol e 20% de hexano e 922 rpm.

Tabela A57 – Dados cinéticos para o óleo no ensaio a 16,7% de acidez + 33,5 % óleo + 80% butanol e 20% de hexano e 922 rpm.

tempo (s)	$C_{adm}(t)$ óleo
0	0,9999
60	0,9391
120	0,9369
180	0,9355
240	0,9384
300	0,9404
600	0,9484
900	0,9540
1200	0,9687
1500	0,9683
1800	0,9664
3600	0,9819
7200	0,9788

APÊNDICE VI – DADOS DE RUPTURA PARA O PRIMEIRO GRUPO DE ENSAIO.

Tabela A58 – Dados de ruptura para o ensaio com butanol + 2,7% acidez e vazão 9,35 mL/min. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$
0,0005	0,0000	0	0,0000
0,0156	0,0017	10	0,0144
0,0146	0,0017	20	0,0173
0,0126	0,0017	30	0,0196
0,0105	0,0017	40	0,0309
0,0077	0,0016	50	0,0761
0,0061	0,0013	60	0,2506
0,0038	0,0010	75	0,4159
0,0029	0,0008	90	0,5250
0,0024	0,0007	105	0,6214
0,0017	0,0005	120	0,6939
0,0015	0,0005	140	0,7056
0,0013	0,0005	160	0,7362
0,0010	0,0004	180	0,7980
0,0011	0,0003	200	0,8241
0,0010	0,0003	220	0,8510
0,0011	0,0002	240	0,8866
0,0010	0,0001	260	0,9200
0,0013	0,0000	277	0,9540
*	*	294	0,9800
*	*	300	0,9900

Tabela A59 – Dados de ruptura para o ensaio com butanol +2,4% acidez + 7,6% óleo e vazão 9,53 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0007	0,0000	10	0,0235	0,0000
0,0174	0,0015	20	0,0239	0,5499
0,0160	0,0015	30	0,0258	0,7698
0,0133	0,0015	40	0,0590	0,8407
0,0106	0,0015	50	0,2213	0,9041
0,0078	0,0012	60	0,3130	0,9359
0,0056	0,0011	75	0,4357	0,9696
0,0036	0,0009	90	0,4992	0,9939
0,0024	0,0008	105	0,5698	1,0051
0,0017	0,0007	120	0,6415	1,0155
0,0013	0,0006	140	0,7027	1,0076
0,0010	0,0005	160	0,7601	1,0007
0,0009	0,0004	180	0,7840	1,0000
0,0007	0,0003	200	0,8142	0,9987
0,0010	0,0003	220	0,8428	1,0002
0,0009	0,0003	240	0,8639	0,9959
0,0008	0,0002	260	0,8738	0,9953
0,0010	0,0002	265	0,8800	0,9964
0,0009	0,0001	280	0,9000	0,9951
*	*	323	0,9500*	
*	*	359	0,9900*	

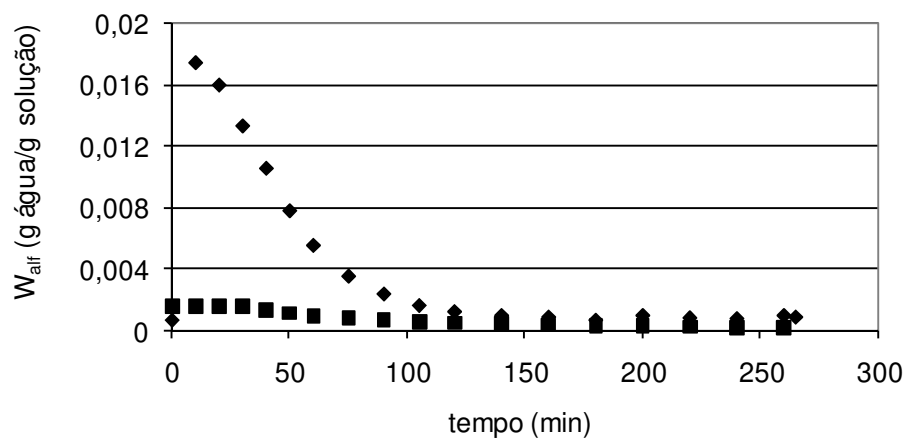


Figura A18 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com butanol + 2,4% acidez + 7,6% óleo e vazão 9,53 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

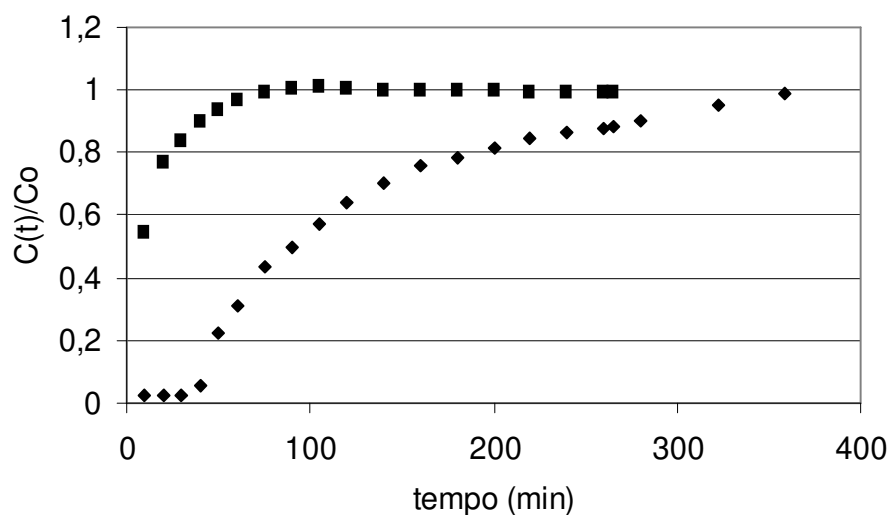


Figura A19 – Curva de ruptura para o ensaio com butanol + 2,4% acidez + 7,6% óleo e vazão 9,53 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A60 – Dados de ruptura para o ensaio com butanol +2,1% acidez + 11,8% óleo e vazão 9,34 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0005	0,0000	10,0	0,0202	0,0000
0,0123	0,0013	20,0	0,0217	0,5734
0,0101	0,0013	30,0	0,0259	0,8842
0,0090	0,0013	40,0	0,0889	0,9253
0,0073	0,0013	50,0	0,2308	0,9463
0,0059	0,0011	60,0	0,3428	0,9595
0,0046	0,0009	75,0	0,4647	0,9716
0,0031	0,0007	90,0	0,5371	0,9811
0,0025	0,0006	105,0	0,6097	0,9878
0,0019	0,0005	120,0	0,6400	0,9889
0,0015	0,0005	140,0	0,7028	0,9924
0,0012	0,0004	160,0	0,7423	0,9962
0,0008	0,0004	180,0	0,7804	0,9974
0,0008	0,0003	200,0	0,8083	0,9962
0,0009	0,0003	220,0	0,8252	0,9905
0,0010	0,0002	240,0	0,8589	0,9950
0,0009	0,0002	260,0	0,8812	0,9943
0,0010	0,0002	270,0	0,9010	0,9913
0,0011	0,0001	296,5	0,9500	0,9830
*	*	316,0	0,9950	*

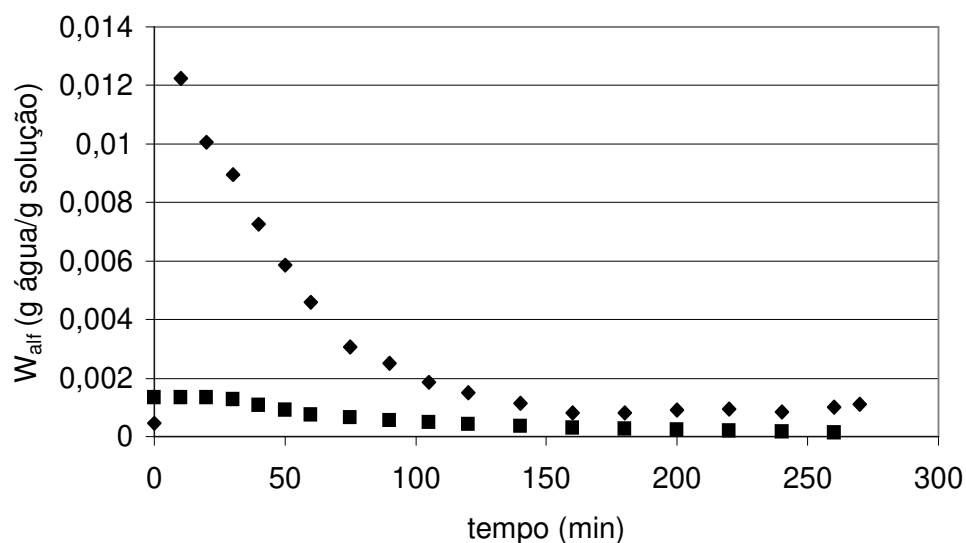


Figura A20 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com butanol +2,1% acidez + 11,8% óleo e vazão 9,34 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

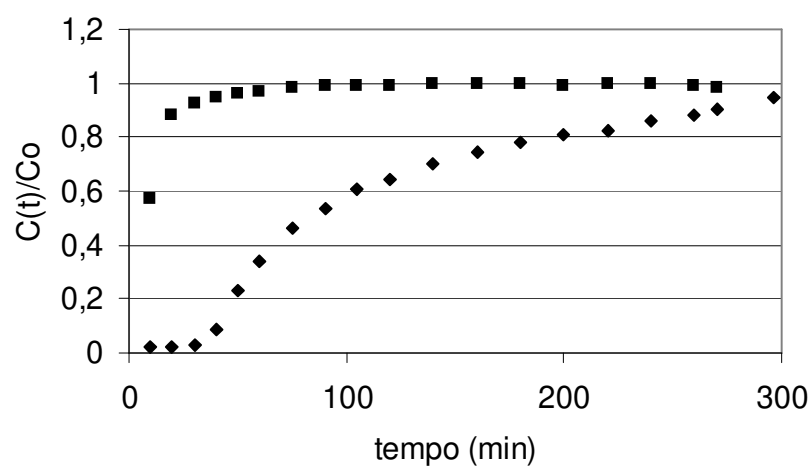


Figura A21– Curva de ruptura para o ensaio com butanol +2,1% acidez + 11,8% óleo e vazão 9,34 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A61 – Dados de ruptura para o ensaio com butanol +2,2% acidez + 23,8% óleo e vazão de 9,56 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0005	0,0000	10	0,0167	0,0000
0,0228	0,0014	20	0,0183	0,7868
0,0181	0,0014	30	0,0216	0,9113
0,0171	0,0014	40	0,0414	0,9318
0,0143	0,0014	50	0,2412	0,9503
0,0105	0,0011	60	0,3836	0,9643
0,0080	0,0009	75	0,5446	0,9731
0,0050	0,0007	90	0,6286	0,9852
0,0032	0,0005	105	0,6686	0,9911
0,0025	0,0005	120	0,7067	0,9969
0,0020	0,0004	145	0,7689	0,9988
0,0014	0,0003	160	0,7906	0,9998
0,0011	0,0003	180	0,8216	1,0004
0,0010	0,0003	200	0,8401	1,0000
0,0009	0,0002	220	0,8621	1,0006
0,0010	0,0002	240	0,8796	0,9998
0,0009	0,0002	260	0,8972	1,0006
0,0011	0,0002	277	0,9100	0,9914
*	*	320	0,9500	*
*	*	366	0,9900	*

Tabela A62 – Dados de ruptura para o ensaio com butanol +2,2% acidez + 15,7% óleo e vazão de 9,83 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0003	0,0000	10	0,0174	0,0000
0,0356	0,0014	20	0,0173	0,6180
0,0300	0,0014	30	0,0180	0,8035
0,0254	0,0014	40	0,0192	0,8559
0,0211	0,0014	50	0,0469	0,8907
0,0154	0,0014	60	0,2168	0,9271
0,0111	0,0011	75	0,4281	0,9477
0,0067	0,0008	90	0,5479	0,9736
0,0041	0,0007	105	0,6147	0,9911
0,0030	0,0006	120	0,6625	0,9916
0,0022	0,0005	140	0,7083	0,9973
0,0016	0,0004	160	0,7508	1,0022
0,0011	0,0004	180	0,7954	1,0015
0,0009	0,0003	200	0,8289	1,0006
0,0008	0,0003	220	0,8609	0,9981
0,0006	0,0002	240	0,8761	1,0001
0,0007	0,0002	255	0,8906	0,9985
0,0008	0,0002	295	0,9300	0,9673
*	*	317	0,9500*	
*	*	360	0,9900*	

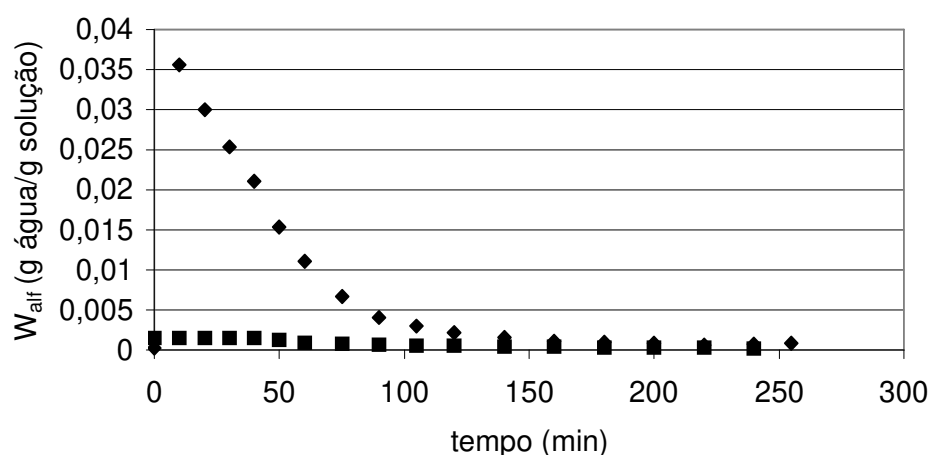


Figura A22 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com butanol +2,2% acidez + 15,7% óleo e vazão de 9,83 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

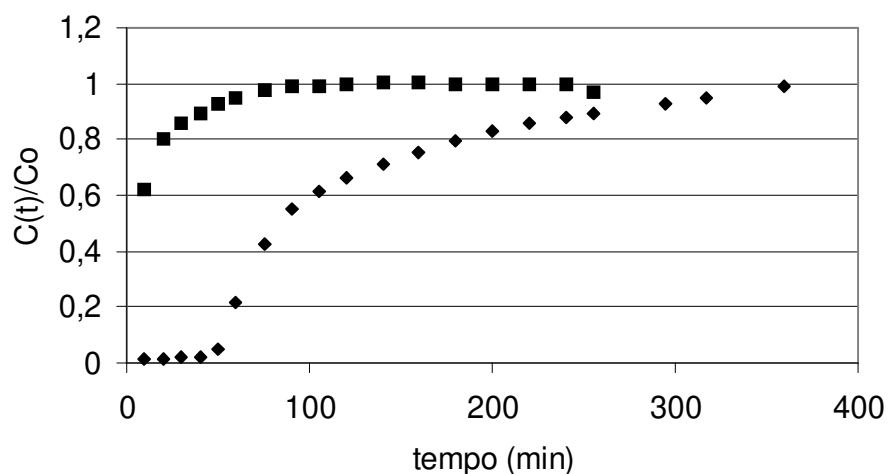


Figura A23– Curva de ruptura para o ensaio com butanol +2,2% acidez + 15,7% óleo e vazão de 9,83 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A63 – Dados de ruptura para o ensaio com butanol +2,2% acidez + 15,7% óleo e vazão de 9,83 mL/min em resina amberlite FPA CI 98. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0003	0,0000	10	0,0190	0,0000
0,0173	0,0014	20	0,0202	0,8268
0,0135	0,0014	30	0,0287	0,9250
0,0099	0,0014	40	0,1145	0,9552
0,0066	0,0013	50	0,3585	0,9782
0,0048	0,0009	60	0,4679	0,9863
0,0035	0,0008	75	0,6156	0,9899
0,0023	0,0006	90	0,6815	0,9925
0,0014	0,0005	105	0,7194	0,9977
0,0012	0,0004	120	0,7447	0,9998
0,0008	0,0004	140	0,8009	1,0026
0,0009	0,0003	160	0,8241	0,9996
0,0005	0,0003	180	0,8555	1,0023
0,0009	0,0002	200	0,8765	0,9991
0,0006	0,0002	220	0,8904	0,9996
0,0008	0,0002	240	0,9042	0,9970
0,0006	0,0001	273	0,9300	0,9989
0,0008	0,0001	312	0,9600	0,9927
*	*	367	0,9900	*

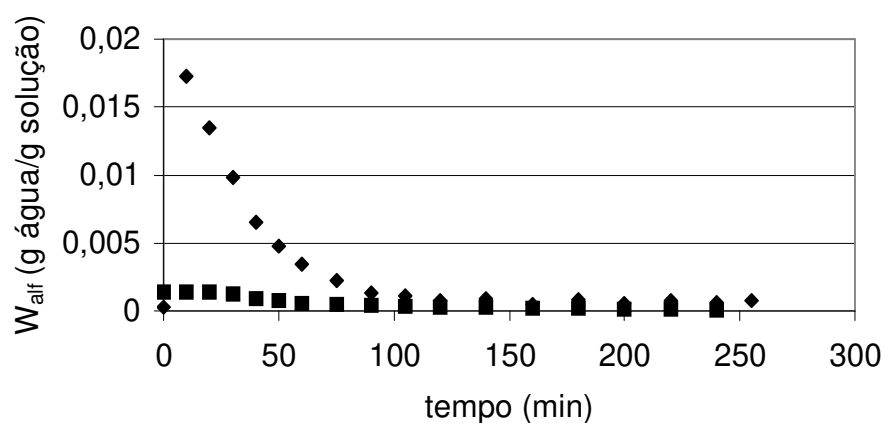


Figura A24 – Comportamento da água na curva de ruptura com butanol +2,2% acidez + 15,7% óleo e vazão de 9,83 mL/min em resina amberlite FPA CI 98. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

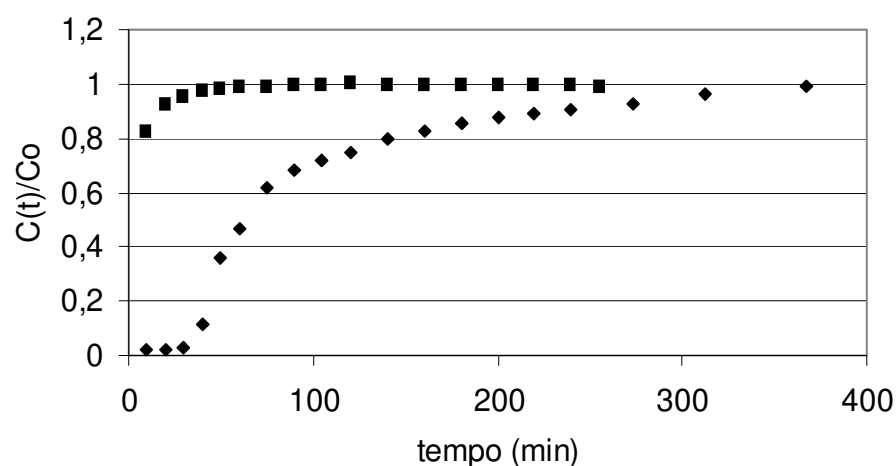


Figura A25– Curva de ruptura para o ensaio com butanol +2,2% acidez + 15,7% óleo e vazão de 9,83 mL/min em resina amberlite FPA CI 98. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

APÊNDICE VII – DADOS DE RUPTURA PARA O SEGUNDO GRUPO DE ENSAIOS (PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL).

Tabela A64 – Dados de ruptura para o ensaio com 4,3 % acidez, 33,9 % de óleo e vazão 3,95 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0010	0,0000	0	0,0000	0,0000
0,0261	0,0028	10	0,0071	0,0086
0,0203	0,0028	20	0,0071*	
0,0177	0,0028	30	0,0073	0,8658
0,0174	0,0028	40	0,0072	0,9391
0,0172	0,0028	50	0,0106	0,9705
0,0170	0,0028	60	0,0140	0,9841
0,0165	0,0028	80	0,0191	0,9956
0,0185	0,0027	100	0,0279	1,0080
0,0171	0,0023	120	0,1920	1,0102
0,0131	0,0016	140	0,4148	1,0081
0,0101	0,0013	160	0,5457	1,0102
0,0072	0,0010	180	0,6509	1,0069
0,0048	0,0007	210	0,7616	1,0071
0,0033	0,0005	240	0,8390	1,0191
0,0026	0,0003	270	0,8936	1,0121
0,0023	0,0002	300	0,9293	1,0134
0,0021	0,0001	310	0,9487	1,0011
*	*	333	0,9916*	

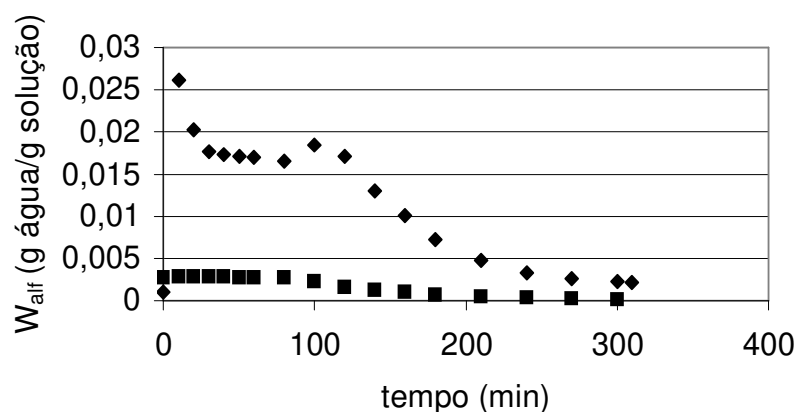


Figura A26 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 4,3 % acidez, 33,9 % de óleo e vazão 3,95 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

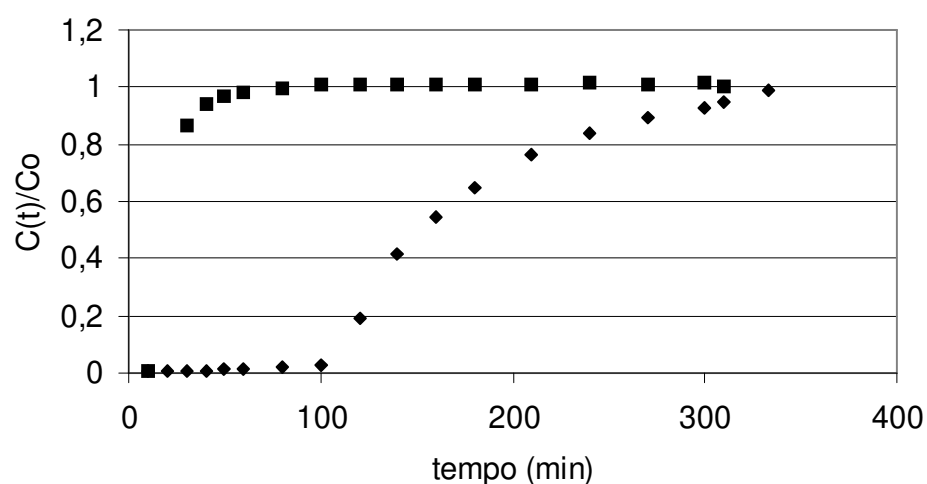


Figura A27– Curva de ruptura para o ensaio com 4,3 % acidez, 33,9 % de óleo e vazão 3,95 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A65 – Dados de ruptura para o ensaio com 9,7 % de acidez, 33,9 % de óleo e vazão de 3,88 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0014	0,0000	0,0	0,0000	0,0000
0,0270	0,0270	10,0	0,0036	0,1029
0,0219	0,0219	15,0	0,0036	0,6088
*	*	20,0	0,0037	0,7604
0,0197	0,0197	25,0	0,0039	0,8977
0,0184	0,0184	30,0	0,0042	0,9514
0,0183	0,0183	35,0	0,0045	0,9944
0,0193	0,0193	40,0	0,0056	1,0163
0,0192	0,0192	50,0	0,0065	1,0321
0,0206	0,0206	60,0	0,0159	1,0365
0,0288	0,0288	70,0	0,1490	1,0215
0,0316	0,0316	80,0	0,3730	1,0057
0,0299	0,0299	90,0	0,5065	1,0001
0,0250	0,0250	100,0	0,6497	0,9931
0,0208	0,0208	110,0	0,7319	0,9940
0,0164	0,0164	120,0	0,8046	0,9959
0,0131	0,0131	135,0	0,8660	0,9946
0,0122	0,0122	140,0	0,8742	0,9947
*	*	157,5	0,9050	*
*	*	174,4	0,9290	*
*	*	190,2	0,9548	*
*	*	201,5	0,9703	*
*	*	217,0	0,9971	*

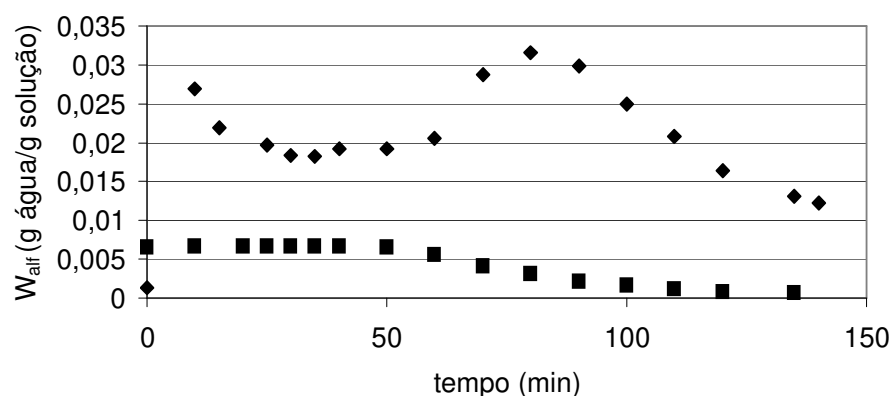


Figura A28 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 9,7 % de acidez, 33,9 % de óleo e vazão de 3,88 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

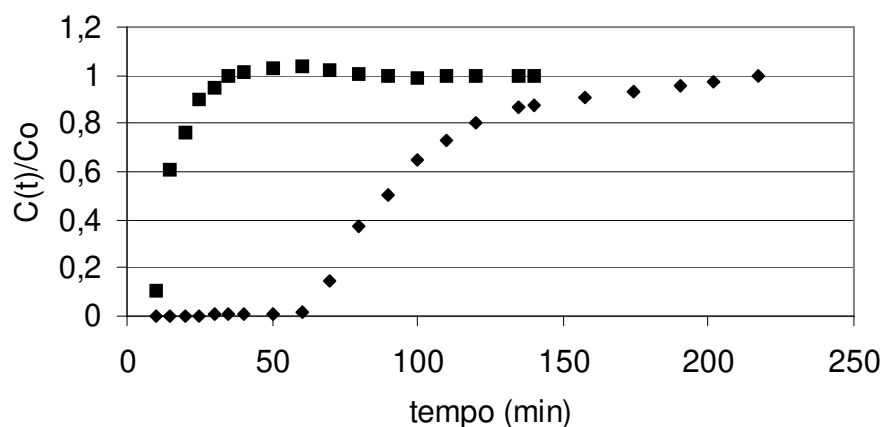


Figura A29– Curva de ruptura para o ensaio com 9,7 % de acidez, 33,9 % de óleo e vazão de 3,88 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A66 – Dados de ruptura para o ensaio com 4,3 % de acidez, 34,3% de óleo e vazão de 5,83 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0024	0,0000	0	0,0000	0,0000
0,0261	0,0028	10	0,0089	0,4649
0,0217	0,0028	20	0,0090	0,9291
0,0196	0,0028	30	0,0093	0,9903
0,0195	0,0028	40	0,0093	0,9949
0,0206	0,0028	50	0,0106	1,0048
0,0221	0,0027	60	0,0350	1,0049
0,0215	0,0024	70	0,1631	1,0004
0,0180	0,0018	80	0,3596	1,0013
0,0151	0,0014	90	0,4960	0,9995
0,0112	0,0012	105	0,5929	1,0029
0,0084	0,0009	120	0,6810	1,0020
0,0066	0,0008	135	0,7324	1,0025
0,0049	0,0007	150	0,7645	1,0033
0,0041	0,0005	165	0,8197	1,0014
0,0034	0,0004	180	0,8614	1,0022
0,0029	0,0004	195	0,8785	1,0048
0,0046	0,0002	210	0,9253	0,9824
*	*	232	0,9894*	

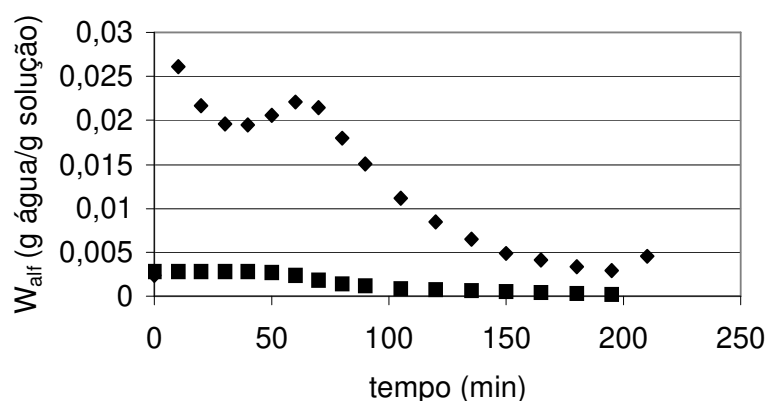


Figura A30 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 4,3 % de acidez, 34,3% de óleo e vazão de 5,83 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

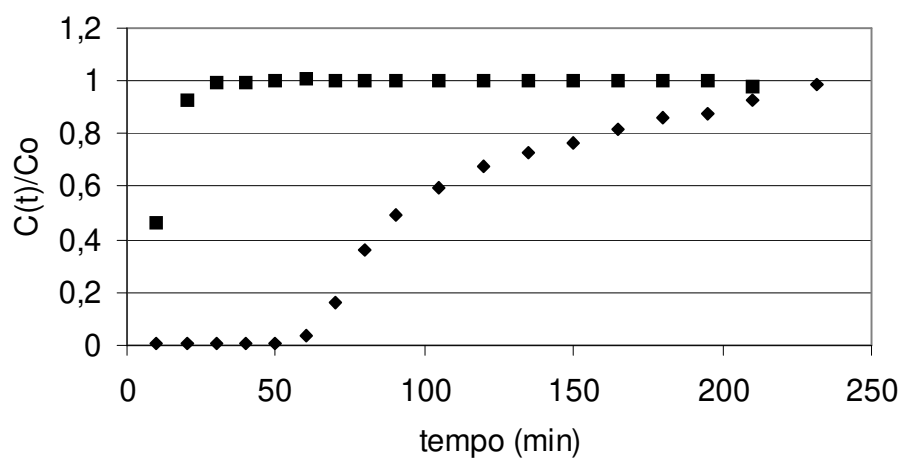


Figura A31– Curva de ruptura para o ensaio com 4,3 % de acidez, 34,3% de óleo e vazão de 5,83 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A67 – Dados de ruptura para o ensaio com 9,7 % de acidez, 33,2 % de óleo e vazão de 5,72 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	C(t)/Co ácido	C(t)/Co óleo
0,0008	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
0,0290	0,0066	5,00	0,0045	0,0000
0,0234	0,0067	10,00	0,0047	0,6402
0,0218	0,0067	15,00	0,0052	0,8350
0,0194	0,0067	20,00	0,0053	0,9287
0,0178	0,0067	25,00	0,0062	0,9439
0,0188	0,0066	30,00	0,0192	0,9583
0,0173	0,0060	35,00	0,1105	0,9744
0,0174	0,0049	40,00	0,2646	0,9959
0,0196	0,0043	45,00	0,3582	1,0037
0,0248	0,0037	50,00	0,4451	1,0078
0,0277	0,0033	55,00	0,5014	1,0029
0,0264	0,0027	60,00	0,5771	1,0028
0,0283	0,0023	65,00	0,6392	1,0034
0,0231	0,0019	70,00	0,6989	0,9998
0,0187	0,0013	80,00	0,7885	0,9972
0,0151	0,0012	90,00	0,8179	1,0035
0,0151	0,0009	95,00	0,8420	0,9994
*	0,0008	104,35	0,8867	*
*	*	116,19	0,9456	*
*	*	127,62	0,9980	*

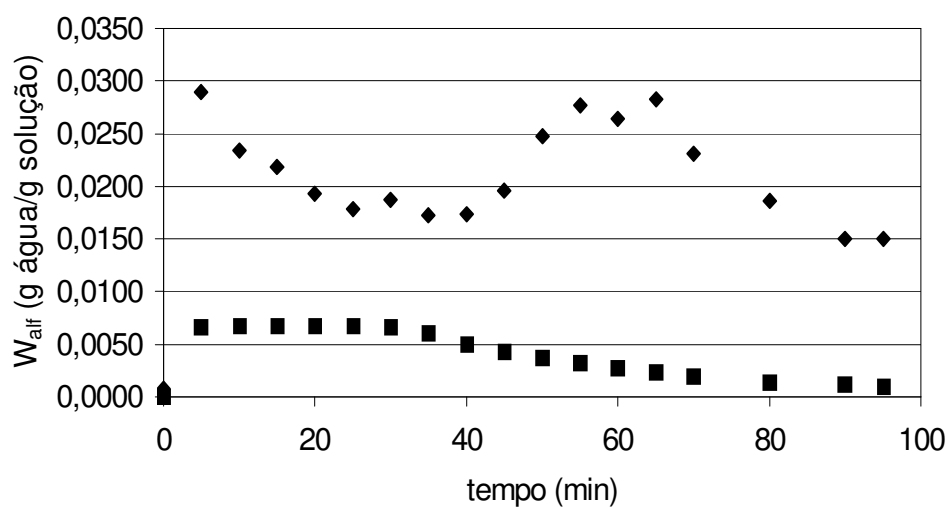


Figura A32 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 9,7 % de acidez, 33,2 % de óleo e vazão de 5,72 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

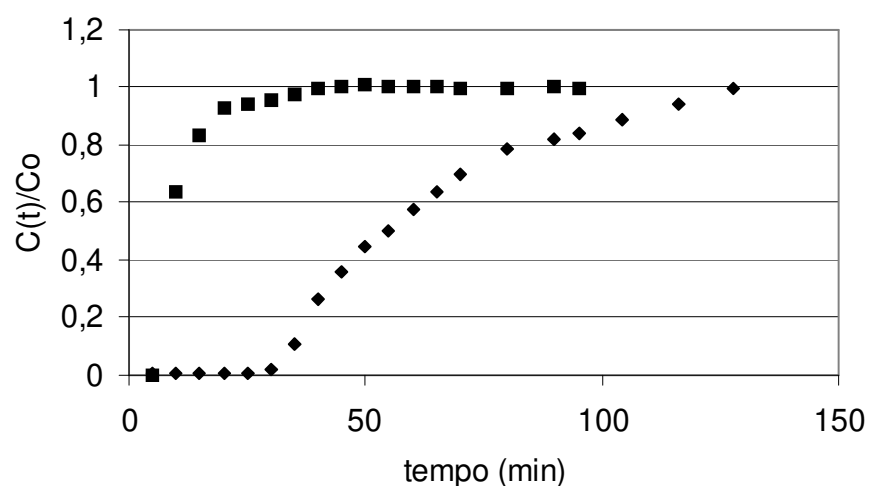


Figura A33– Curva de ruptura para o ensaio com 9,7 % de acidez, 33,2 % de óleo e vazão de 5,72 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A68 – Dados de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 33,8 % de óleo e vazão de 4,43 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0010	0,0000	0,0	0,0000	0,0000
0,0200	0,0045	10,0	0,0047	0,6560
0,0181	0,0045	15,0	0,0047	0,8549
0,0172	0,0045	20,0	0,0048	0,9420
0,0167	0,0045	30,0	0,0051	0,9963
0,0173	0,0045	40,0	0,0056	1,0017
0,0202	0,0045	50,0	0,0075	1,0071
0,0232	0,0044	60,0	0,0222	1,0095
0,0225	0,0037	70,0	0,1781	1,0087
0,0198	0,0030	80,0	0,3213	1,0108
0,0167	0,0027	90,0	0,4025	1,0086
0,0137	0,0021	100,0	0,5362	1,0019
0,0117	0,0016	110,0	0,6469	0,9986
0,0094	0,0013	120,0	0,6982	0,9988
0,0082	0,0011	130,0	0,7496	0,9983
0,0071	0,0009	140,0	0,8004	1,0042
0,0068	0,0006	150,0	0,8533	1,0046
0,0065	0,0005	160,0	0,8806	1,0037
0,0055	0,0004	170,0	0,9106	0,9968
*	*	187,0	0,9581*	
*	*	199,4	0,9948*	

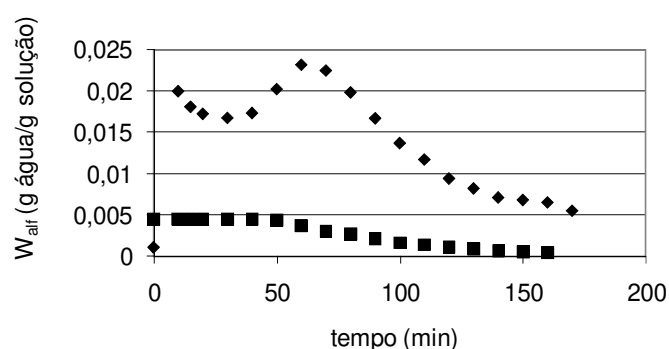


Figura A34 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 33,8 % de óleo e vazão de 4,43 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

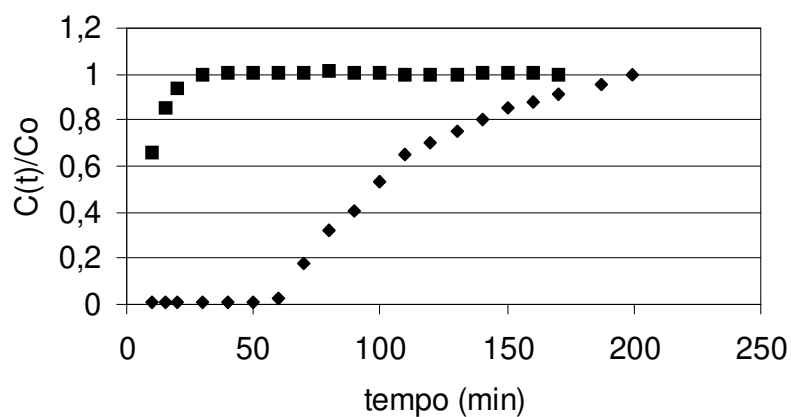


Figura A35— Curva de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 33,8 % de óleo e vazão de 4,43 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A69 – Dados de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 33,8 % de óleo e vazão de 4,43 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0020	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
0,0181	0,0045	10,00	0,0047	0,0761
0,0149	0,0045	15,00	0,0049	0,4717
0,0130	0,0045	20,00	0,0049	0,7955
0,0120	0,0045	30,00	0,0052	0,9577
0,0117	0,0045	40,00	0,0063	1,0149
0,0116	0,0045	50,00	0,0067	1,0232
0,0122	0,0044	60,00	0,0131	1,0275
0,0142	0,0037	70,00	0,1813	1,0210
0,0148	0,0029	80,00	0,3361	1,0150
0,0147	0,0026	90,00	0,4142	1,0148
0,0139	0,0021	100,00	0,5348	1,0153
0,0121	0,0016	110,00	0,6457	1,0155
0,0110	0,0013	120,00	0,7002	1,0154
0,0093	0,0011	130,00	0,7576	1,0149
0,0081	0,0009	140,00	0,8054	1,0139
0,0071	0,0007	150,00	0,8408	1,0132
0,0061	0,0005	160,00	0,8811	1,0146
0,0051	0,0004	170,00	0,9045	1,0169
*	*	185,00	0,9382*	
*	*	199,34	0,9730*	
*	*	208,00	0,9929*	

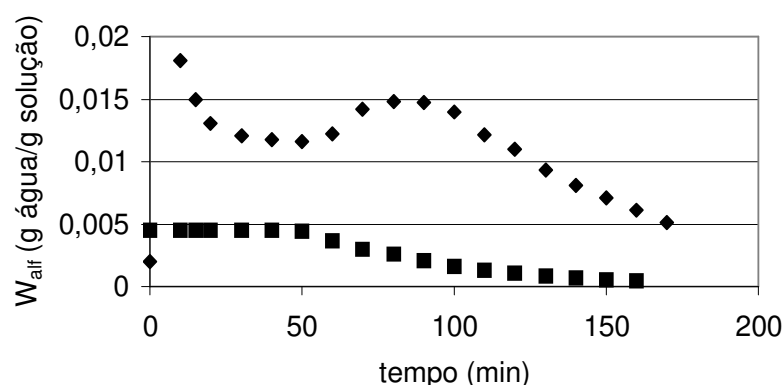


Figura A36 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 33,8 % de óleo e vazão de 4,43 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

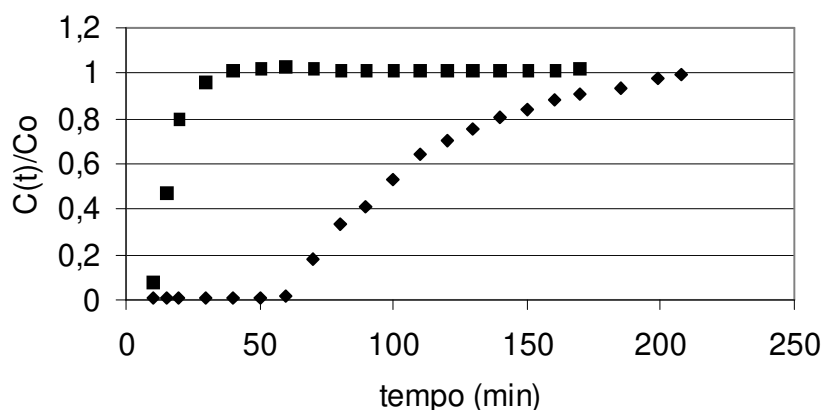


Figura A37– Curva de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 33,8 % de óleo e vazão de 4,43 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A70 – Dados de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 34,5 % de óleo e vazão de 4,03 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0020	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
0,0245	0,0044	10,00	0,0047	0,0091
0,0200	0,0045	15,00	0,0047	0,5535
0,0183	0,0045	20,00	0,0048	0,7136
0,0165	0,0045	30,00	0,0051	0,9248
0,0156	0,0045	40,00	0,0056	0,9825
0,0154	0,0045	50,00	0,0074	0,9994
0,0171	0,0044	60,00	0,0214	1,0079
0,0189	0,0037	70,00	0,1775	1,0059
0,0186	0,0030	80,00	0,3195	1,0033
0,0178	0,0027	90,00	0,4025	1,0009
0,0161	0,0021	100,00	0,5357	1,0014
0,0134	0,0016	110,00	0,6443	1,0008
0,0121	0,0013	120,00	0,6989	1,0018
0,0103	0,0011	130,00	0,7518	1,0028
0,0090	0,0009	140,00	0,7995	1,0027
0,0073	0,0007	150,00	0,8501	1,0017
0,0062	0,0005	160,00	0,8817	1,0046
0,0052	0,0004	170,00	0,9073	1,0008
*	*	185,00	0,9472*	
*	*	199,34	0,9819*	

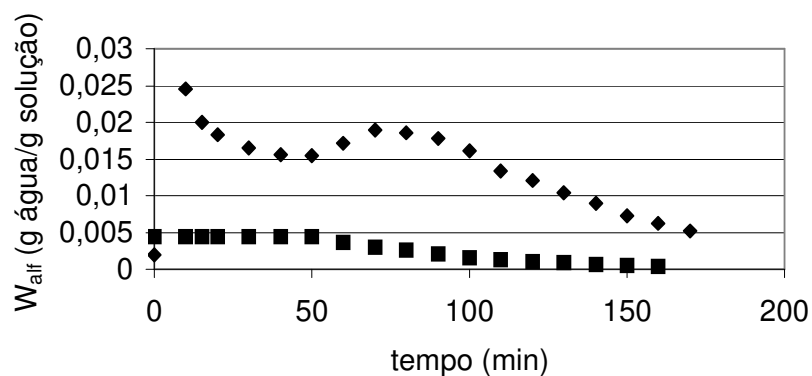


Figura A38 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 34,5 % de óleo e vazão de 4,03 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

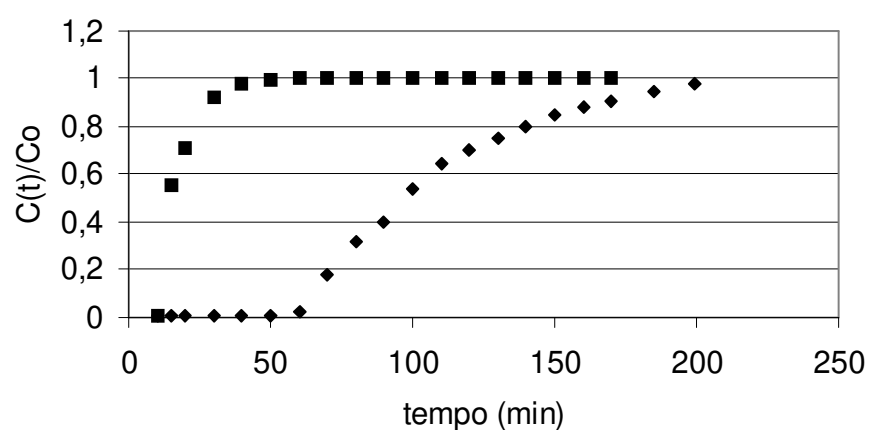


Figura A39– Curva de ruptura para o ensaio com 6,7 % de acidez, 34,5 % de óleo e vazão de 4,03 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A71 – Dados de ruptura para o ensaio com 3,2 % de acidez, 34,2 % de óleo e vazão de 4,73 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0010	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
0,0259	0,0021	10,00	0,0116	0,1636
0,0175	0,0021	30,00	0,0119	0,7698
0,0180	0,0021	40,00	0,0134	0,9382
0,0171	0,0021	50,00	0,0156	0,9537
0,0174	0,0021	60,00	0,0159	0,9722
0,0173	0,0021	80,00	0,0166	0,9868
0,0167	0,0021	100,00	0,0181	0,9965
0,0143	0,0017	120,00	0,1822	0,9906
0,0107	0,0012	140,00	0,4188	0,9845
0,0077	0,0011	160,00	0,4957	0,9977
0,0057	0,0008	180,00	0,6099	0,9959
0,0036	0,0006	210,00	0,7183	0,9964
0,0025	0,0004	240,00	0,8069	1,0001
0,0020	0,0003	270,00	0,8637	0,9999
0,0017	0,0002	300,00	0,9095	0,9999
0,0016	0,0001	320,00	0,9278	1,0001
0,0015	0,0001	345,00	0,9557	1,0035
		387,84	0,9958	

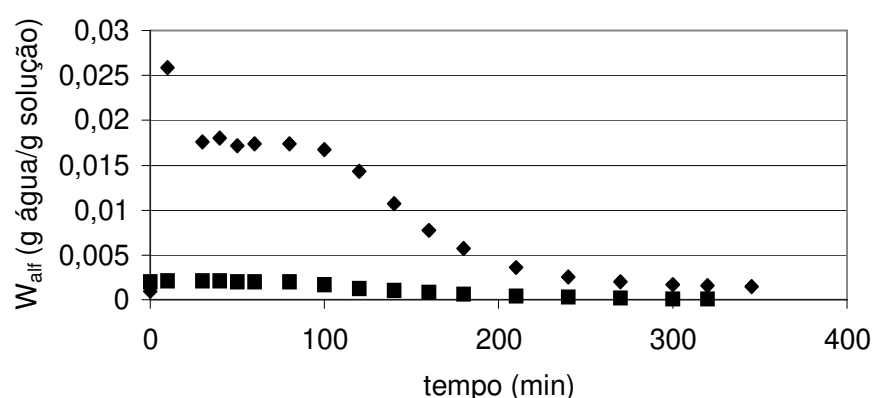


Figura A40 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 3,2 % de acidez, 34,2 % de óleo e vazão de 4,73 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

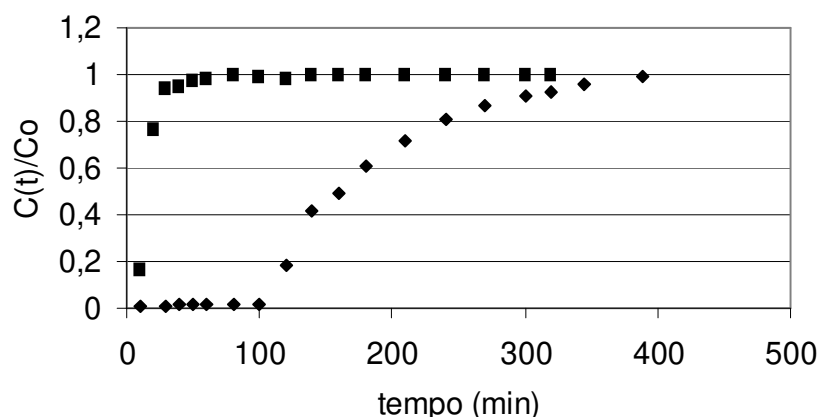


Figura A41– Curva de ruptura para o ensaio com 3,2 % de acidez, 34,2 % de óleo e vazão de 4,73 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A72 – Dados de ruptura para o ensaio com 10,9 % de acidez, 33,1 % de óleo e vazão de 4,78 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0008	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
0,0290	0,0076	5,00	0,0038	0,0000
0,0234	0,0076	10,00	0,0038	0,0528
0,0218	0,0076	15,00	0,0038	0,5646
0,0193	0,0076	20,00	0,0042	0,8478
0,0178	0,0076	25,00	0,0048	0,9354
0,0187	0,0076	30,00	0,0055	0,9654
0,0172	0,0076	35,00	0,0074	1,0084
0,0173	0,0076	40,00	0,0093	1,0285
0,0195	0,0075	45,00	0,0225	1,0354
0,0248	0,0066	50,00	0,1336	1,0322
0,0277	0,0055	55,00	0,2686	1,0189
0,0264	0,0048	60,00	0,3599	1,0114
0,0282	0,0036	70,00	0,5167	1,0053
0,0231	0,0024	80,00	0,6713	1,0013
0,0186	0,0017	90,00	0,7640	1,0022
0,0150	0,0011	100,00	0,8453	0,9946
*	*	106,28	0,8967	*
*	*	111,51	0,9363	*
*	*	118,68	0,9951	*

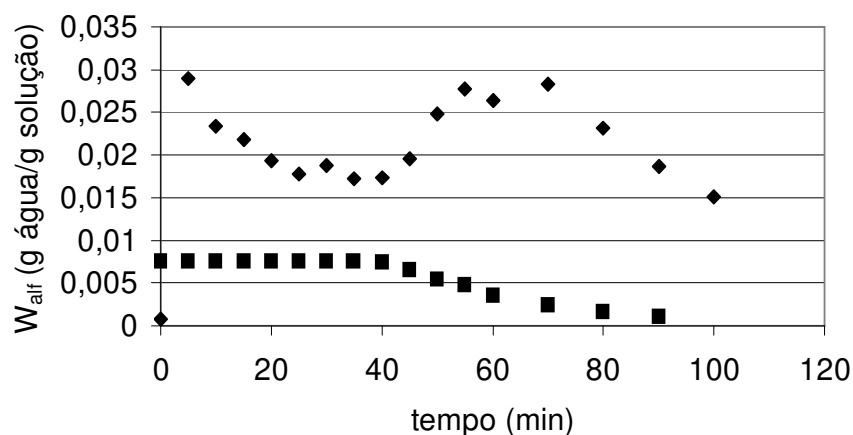


Figura A42 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 10,9 % de acidez, 33,1 % de óleo e vazão de 4,78 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

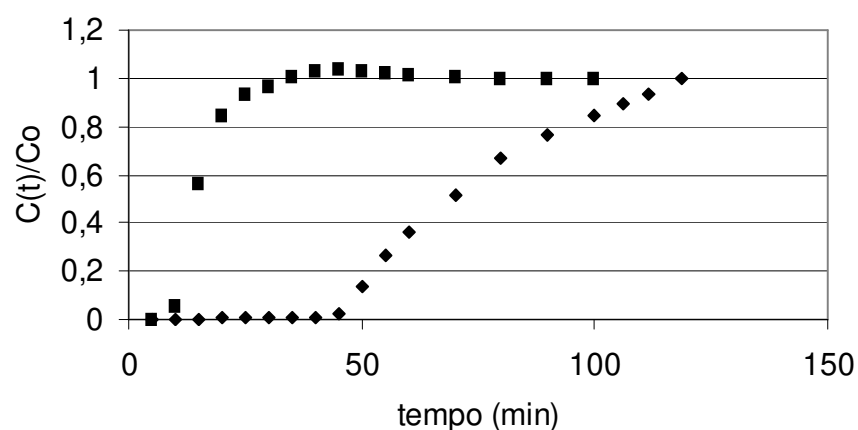


Figura A43– Curva de ruptura para o ensaio com 10,9 % de acidez, 33,1 % de óleo e vazão de 4,78 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A73 – Dados de ruptura para o ensaio com 6,8 % de acidez, 34,4 % de óleo e vazão de 3,5 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alt} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0014	0,0000	0,0	0,0000	0,0000
0,0276	0,0045	10,0	0,0050	0,0630
0,0227	0,0045	20,0	0,0052	0,5501
0,0205	0,0045	30,0	0,0054	0,8020
0,0194	0,0045	40,0	0,0062	0,9163
0,0192	0,0045	50,0	0,0066	0,9565
0,0188	0,0045	60,0	0,0067	0,9768
0,0188	0,0045	70,0	0,0079	1,0007
0,0196	0,0045	80,0	0,0087	1,0074
0,0223	0,0045	90,0	0,0197	1,0197
0,0300	0,0035	105,0	0,2169	1,0050
0,0270	0,0023	120,0	0,4770	0,9944
0,0205	0,0015	135,0	0,6528	0,9956
0,0157	0,0009	150,0	0,7733	0,9925
0,0115	0,0007	165,0	0,8447	0,9941
0,0092	0,0004	180,0	0,9048	0,9935
0,0067	0,0002	200,0	0,9589	0,9961
0,0057	0,0001	215,0	0,9758	0,9987
		236,5	0,9958	

Tabela A74 – Dados de ruptura para o ensaio com 7,0 % de acidez, 33,5 % de óleo e vazão de 6,2 mL/min do planejamento experimental. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0011	0,0000	0,00	0,0000	0,0000
0,0260	0,0046	5,00	0,0088	0,0000
0,0194	0,0047	10,00	0,0089	0,4686
0,0162	0,0047	15,00	0,0089	0,8080
0,0157	0,0047	20,00	0,0097	0,9219
0,0145	0,0047	25,00	0,0098	0,9827
0,0147	0,0047	30,00	0,0103	0,9849
0,0160	0,0046	35,00	0,0267	0,9964
0,0164	0,0041	40,00	0,1392	0,9924
0,0163	0,0033	45,00	0,3055	0,9997
0,0155	0,0028	50,00	0,4107	1,0016
0,0138	0,0022	60,00	0,5209	1,0016
0,0113	0,0017	70,00	0,6367	1,0050
0,0096	0,0014	80,00	0,6982	1,0026
0,0082	0,0011	90,00	0,7550	1,0004
0,0066	0,0009	100,00	0,7923	1,0040
0,0057	0,0008	110,00	0,8283	1,0015
0,0051	0,0007	120,00	0,8516	1,0016
		129,39	0,8745	
		140,77	0,9009	
		149,90	0,9222	
		181,60	0,9929	

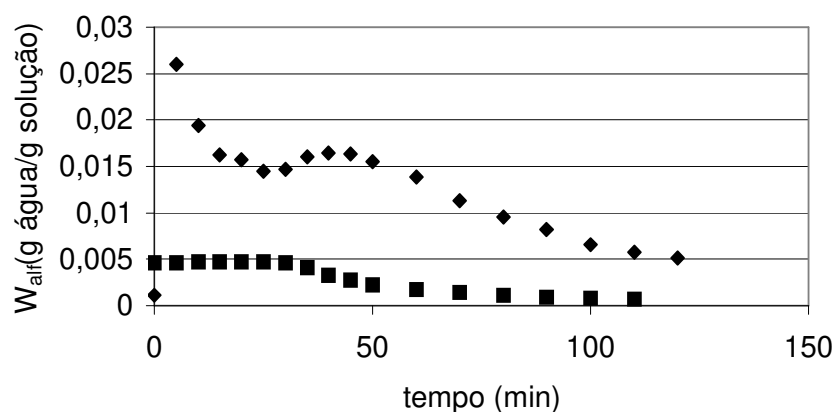


Figura A44 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 7,0 % de acidez, 33,5 % de óleo e vazão de 6,2 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

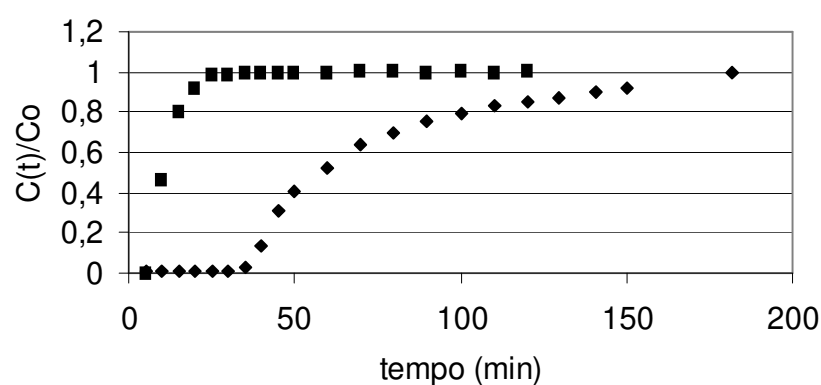


Figura A45– Curva de ruptura para o ensaio com 7,0 % de acidez, 33,5 % de óleo e vazão de 6,2 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A75 – Análise estatística do planejamento experimental realizado pelo programa computacional Statistica.

Regr. Coefficients; Var.:EF; R-sqr=,88036; Adj:,76072						
2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,0000144						
DV: EF						
	Regressn	Std.Err.			-95, %	+95, %
	Coeff.	Pure Err	t(2)	p	Cnf.Limt	Cnf.Limt
Mean/Interc.*	0,608452	0,002187	278,1529	1,29248E-05	0,59904	0,617864
(1)CONC (L)*	0,010051	0,00134	7,50313	0,017303257	0,004287	0,015814
CONC (Q)	0,003003	0,001594	1,883446	0,200332105	-0,003857	0,009863
(2)VAZ (L)*	-0,059031	0,00134	-44,06758	0,000514548	-0,064794	-0,053267
VAZ (Q)	0,003136	0,001594	1,967135	0,18805021	-0,003724	0,009996
1L by 2L*	-0,012806	0,001894	-6,759881	0,021190644	-0,020957	-0,004655

Regr. Coefficients; Var.:EF; R-sqr=,8779; Adj:,82557						
2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,0000144						
DV: EF						
	Regressn	Std.Err.			-95, %	+95, %
	Coeff.	Pure Err	t(2)	p	Cnf.Limt	Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,612917	0,001142	536,5308	3,47383E-06	0,608002	0,617832
(1)CONC (L)	0,010051	0,00134	7,50313	0,017303257	0,004287	0,015814
(2)VAZ (L)	-0,059031	0,00134	-44,06758	0,000514548	-0,064794	-0,053267
1L by 2L	-0,012806	0,001894	-6,759881	0,021190644	-0,020957	-0,004655

* parâmetros significativos estatisticamente a 95% de confiança .

ANOVA						
	SQ	GL	MQ	FCALC	FTAB	Validação
REGRESSÃO	0,029341067	3	0,00978	16,77609	4,35	Fcal > Ftab
RESIDUO	0,004080957	7	0,000583	56,45718	19,30	Fcal < Ftab
FALTA AJUSTE	0,004052247	5	0,00081			
ERRO PURO	2,87102E-05	2	1,44E-05			
TOTAL	0,033422024	10				

O modelo foi validado pela ANOVA (análise de variância), porém pelo fato de as repetições no ponto central serem muito próximas, o erro puro é muito pequeno fazendo com que Fcal para resíduo seja maior que o Ftab.

	CONC	VAZ	EF Experimental	ER	EF Modelo	erro ajuste
1	-1	-1	0,6224	0,9836	0,6460	-0,0206
2	1	-1	0,6539	0,9896	0,6920	-0,0508
3	-1	1	0,5732	0,9846	0,5540	0,0316
4	1	1	0,5516	0,9863	0,5480	-0,0028
5	-1,414213562	0	0,5929	0,9797	0,5959	0,0037
6	1,414213562	0	0,6373	0,9911	0,6241	0,0470
7	0	-1,414214	0,7311	0,9902	0,6934	0,0535
8	0	1,414214	0,5159	0,9856	0,5266	-0,0107
9	0	0	0,6052	0,9889	0,6100	-0,0005
10	0	0	0,6080	0,9900	0,6100	0,0024
11	0	0	0,6074	0,9889	0,6100	-0,0096
						0,0212

APÊNDICE VIII – DADOS DE RUPTURA PARA O TERCEIRO GRUPO DE ENSAIOS.

Tabela A76 – Dados de ruptura para o ensaio com 17% hexano +83% butanol e 7,5% acidez + 33,5 % óleo e vazão de 3,21 mL/min. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0015	0,0000	0	0,0000	0,0000
0,0268	0,0051	10	0,0057	0,0004
0,0240	0,0051	20	0,0058	0,2002
		30	0,0057	0,7602
0,0137	0,0051	40	0,0058	0,8738
0,0133	0,0051	50	0,0059	0,8971
0,0127	0,0051	60	0,0059	0,9634
0,0127	0,0051	70	0,0060	0,9864
0,0127	0,0051	80	0,0090	1,0042
0,0131	0,0051	90	0,0135	1,0074
0,0144	0,0050	105	0,0328	0,9953
		115	0,0718	
0,0251	0,0022	135	0,5473	1,0046
0,0198	0,0015	150	0,7019	0,9999
0,0149	0,0009	165	0,8146	0,9969
0,0113	0,0005	180	0,8935	0,9939
0,0088	0,0003	195	0,9401	0,9922
0,0071	0,0002	210	0,9639	1,0000
		230	0,9806	
0,0049	0,0000	240	0,9863	

Tabela A77 – Dados de ruptura para o ensaio com 40% hexano + 60% butanol e 6,7% acidez + 35,7 % óleo e vazão de 3,12 mL/min. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0022	0,0000	0	0,0000	0,0000
0,0233	0,0044	10	0,0059	0,0000
0,0224	0,0044	20	0,0059	0,1468
0,0132	0,0045	30	0,0059	0,5824
0,0088	0,0045	40	0,0060	0,8327
0,0080	0,0045	50	0,0060	0,9003
0,0079	0,0045	60	0,0061	0,9310
0,0078	0,0045	70	0,0082	0,9525
0,0076	0,0045	80	0,0092	0,9688
0,0078	0,0045	90	0,0107	0,9706
0,0080	0,0044	105	0,0202	0,9579
0,0083	0,0044	120	0,0323	
0,0128	0,0035	135	0,2144	0,9634
0,0233	0,0023	150	0,4705	0,9602
0,0253	0,0013	165	0,6936	0,9902
0,0216	0,0007	180	0,8180	0,9912
0,0173	0,0004	195	0,8927	0,9937
0,0126	0,0004	210	0,9089	
0,0096	0,0003	230	0,9318	0,9876
0,0072	0,0000	255	0,9813	1,0014

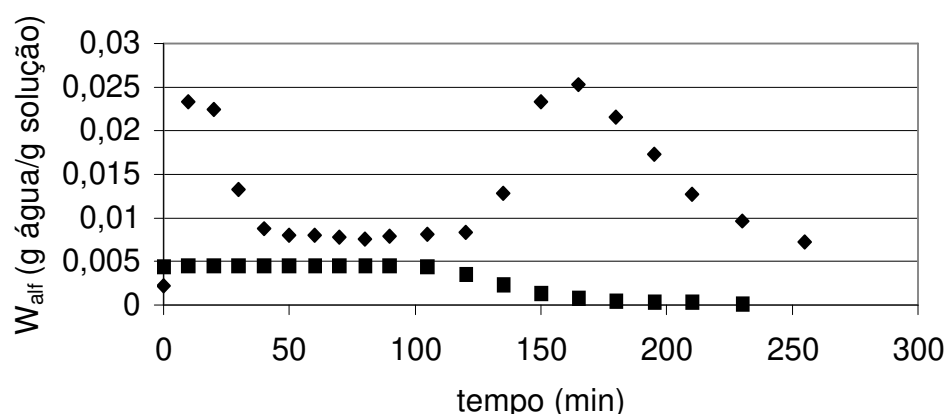


Figura A46 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 40% hexano + 60% butanol e 6,7% acidez + 35,7 % óleo e vazão de 3,12 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

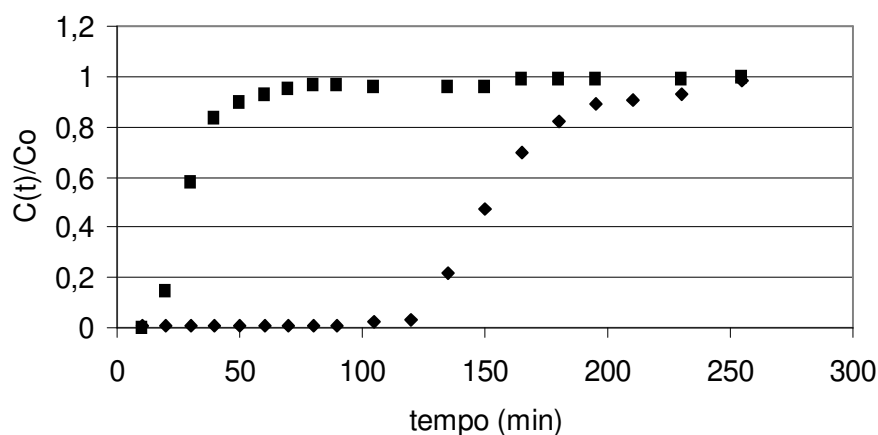


Figura A47– Curva de ruptura para o ensaio com 40% hexano + 60% butanol e 6,7% acidez + 35,7 % óleo e vazão de 3,12 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A78 – dados de ruptura para o ensaio com 60% hexano + 40% butanol e 6,8% acidez + 35,8 % óleo e vazão de 3,48 mL/min. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{af} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0025	0,0000	0	0,0000	0,0000
		10	0,0059	0,0075
0,0206	0,0045	20	0,0059	0,4171
		30	0,0059	0,8238
0,0071	0,0046	40	0,0076	0,9728
		50	0,0086	0,9953
0,0061	0,0046	60	0,0090	1,0114
		70	0,0099	
0,0069	0,0046	80	0,0102	1,0639
		90	0,0115	1,0754
0,0075	0,0044	105	0,0496	1,0681
		120	0,2906	1,0511
0,0137	0,0018	135	0,5949	1,0405
		150	0,8435	1,0108
0,0157	0,0002	165	0,9476	0,9934
0,0151	0,0001	180	0,9655	0,9780
0,0148	0,0000	195	0,9804	
		210	0,9932	0,9987
0,0128	0,0000	235	0,9968	1,0039

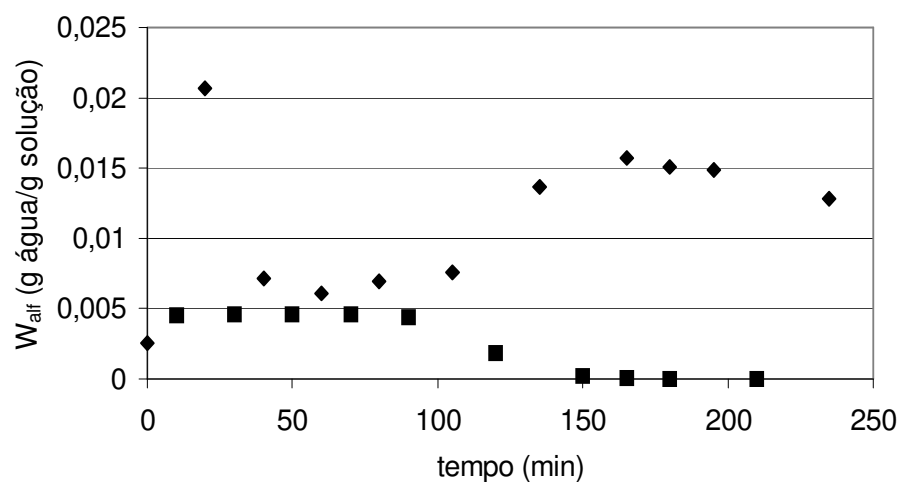


Figura A48 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 60% hexano + 40% butanol e 6,8% acidez + 35,8 % óleo e vazão de 3,48 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

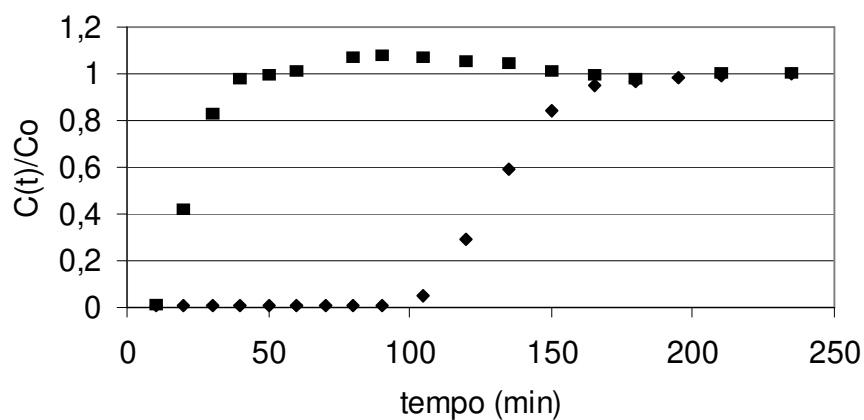


Figura A49– Curva de ruptura para o ensaio com 60% hexano + 40% butanol e 6,8% acidez + 35,8 % óleo e vazão de 3,48 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A79 – dados de ruptura para o ensaio com 80% hexano + 20% butanol e 7,2% acidez + 37,9 % óleo e vazão de 3,86 mL/min. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_0$ ácido	$C(t)/C_0$ óleo
0,0014	0,0000	0	0,0000	0,0000
		10	0,0062	0,0036
0,0192	0,0048	20	0,0063	0,4259
		30	0,0064	0,8185
0,0042	0,0049	40	0,0097	0,9588
		50	0,0101	0,9566
0,0038	0,0049	60	0,0101	0,9790
		70	0,0106	1,0129
0,004	0,0049	80	0,0112	1,0413
		90	0,0143	1,0112
0,0043	0,0042	105	0,1591	1,0066
		120	0,5006	0,9930
0,0060	0,0012	135	0,7567	
		150	0,8842	0,9883
0,0063	0,0003	165	0,9268	0,9868
		180	0,9446	0,9926
0,0065	0,0002	195	0,9456	0,9867
		210	0,9547	1,0003
0,0061	0,0001	217	0,9655	

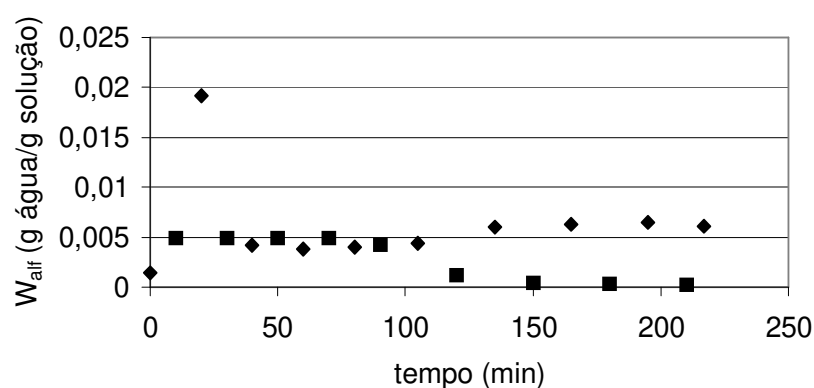


Figura A50 – Comportamento da água na curva de ruptura para o ensaio com 80% hexano + 20% butanol e 7,2% acidez + 37,9 % óleo e vazão de 3,86 mL/min. Quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

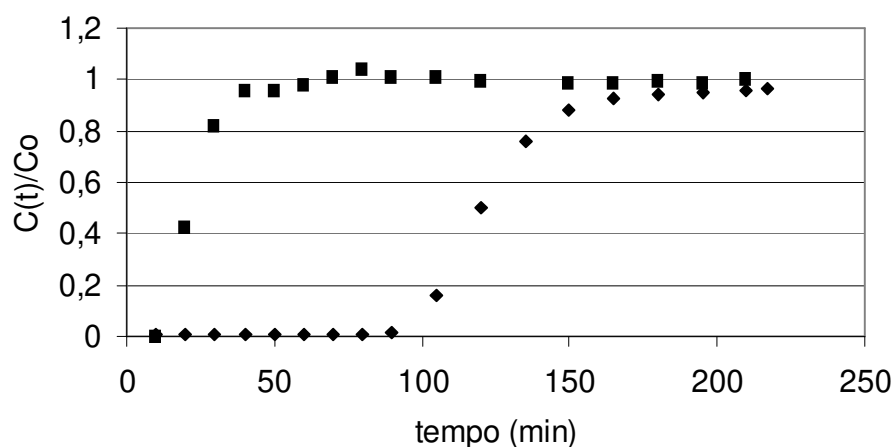


Figura A51– Curva de ruptura para o ensaio com 80% hexano + 20% butanol e 7,2% acidez + 37,9 % óleo e vazão de 3,86 mL/min. Dados de adimensional de concentração para o ácido e o óleo.

Tabela A80 – dados de ruptura para o ensaio com 100% hexano e 7,1% acidez + 34,5 % óleo e vazão de 3,74 mL/min. Dados de adimensional de concentração, quantidade de água total na solução de saída e quantidade de água formada na troca iônica.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	$C(t)/C_o$ ácido	$C(t)/C_o$ óleo
0,0018	0,0000	0	0,0000	0,0000
		10	0,0067	0,0552
0,0147	0,0048	20	0,0071	0,5557
		30	0,0082	0,9293
0,0063	0,0048	40	0,0089	1,0059
		50	0,0092	1,0323
0,0054	0,0048	60	0,0097	1,0528
		70	0,0097	1,0630
		80	0,0101	1,0769
		90	0,0105	1,0827
		105	0,0210	1,0754
		120	0,1521	1,1067
		135	0,4242	1,0636
0,0091	0,0016	150	0,6578	1,0432
		165	0,8405	1,0386
		180	0,9678	1,0240
0,0084	0,0000	195	0,9974	
		210	0,9988	1,0181
0,0073	0,0000	230	0,9978	

APÊNDICE IX – PARAMETROS DO BANCO DE DADOS DIPPR.

substância	Parâmetros (densidade)				
-	A	B	C	D	E
Ácido oléico	$2,66 \times 10^{-1}$	$2,66 \times 10^{-1}$	$7,81 \times 10^2$	$3,07 \times 10^{-1}$	-
Etanol	$2,67 \times 10^{-1}$	$2,67 \times 10^{-1}$	$7,81 \times 10^2$	$3,07 \times 10^{-1}$	-
Butanol	$9,75 \times 10^{-1}$	$2,68 \times 10^{-1}$	$5,63 \times 10^2$	$2,45 \times 10^{-1}$	-
Hexano	$7,08 \times 10^{-1}$	$2,64 \times 10^{-1}$	$5,08 \times 10^2$	$2,75 \times 10^{-1}$	-
substância	Parâmetros (viscosidade)				
-	A	B	C	D	E
Ácido oléico	$-4,48 \times 10^1$	$4,44 \times 10^3$	$4,62 \times 10^0$	-	-
Etanol	$-4,48 \times 10^1$	$4,44 \times 10^3$	$4,62 \times 10^0$	-	-
Butanol	$-3,54 \times 10^1$	$3,18 \times 10^3$	$3,29 \times 10^0$	$-3,00 \times 10^{-27}$	$1,00 \times 10^1$
hexano	$-6,33 \times 10^0$	$6,4 \times 10^2$	$-6,94 \times 10^{-1}$	$5,69 \times 10^{21}$	$-1,00 \times 10^1$

Equação para densidade (kmol/m^3)

$$\rho = \frac{A}{B \left[1 + (1 - T/C)^D \right]}, \text{ sendo } T \text{ a temperatura em K.}$$

Equação para viscosidade (Pa.s)

$$\eta = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \right], \text{ sendo } T \text{ a temperatura em K.}$$

APÊNDICE X – AJUSTES DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O ENSAIO EM MEIO ETANOLICO REALIZADO NO MESTRADO (CREN, 2005).

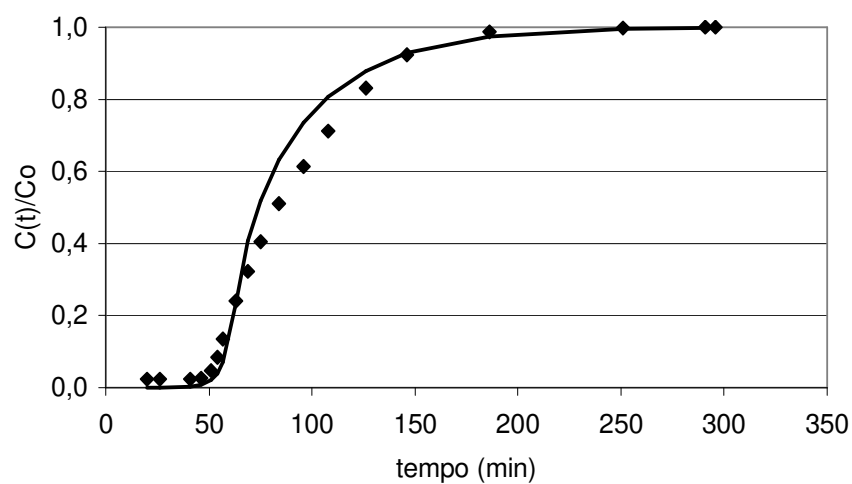


Figura A52– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 4\%$, vazão = 19 mL/min.

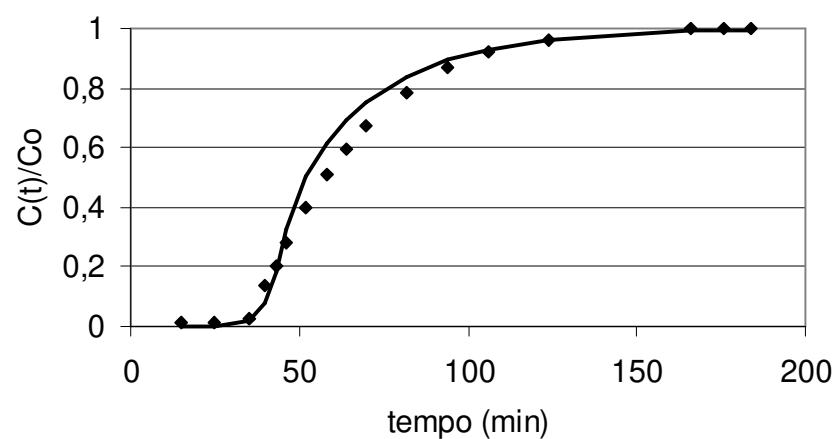


Figura A53– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 6\%$, vazão = 19 mL/min.

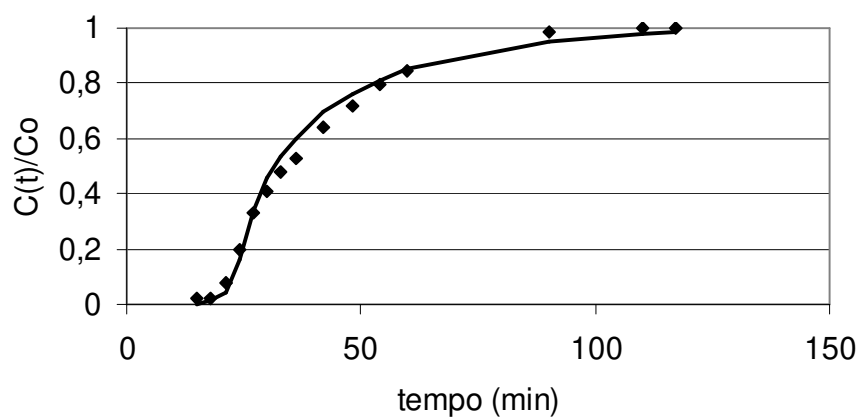


Figura A54– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 6\%$, vazão = 31 mL/min.

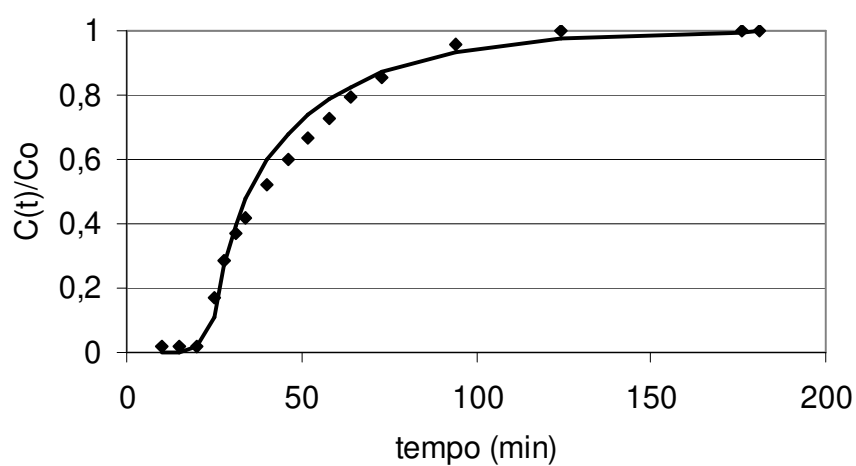


Figura A55– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 5\%$, vazão = 33 mL/min.

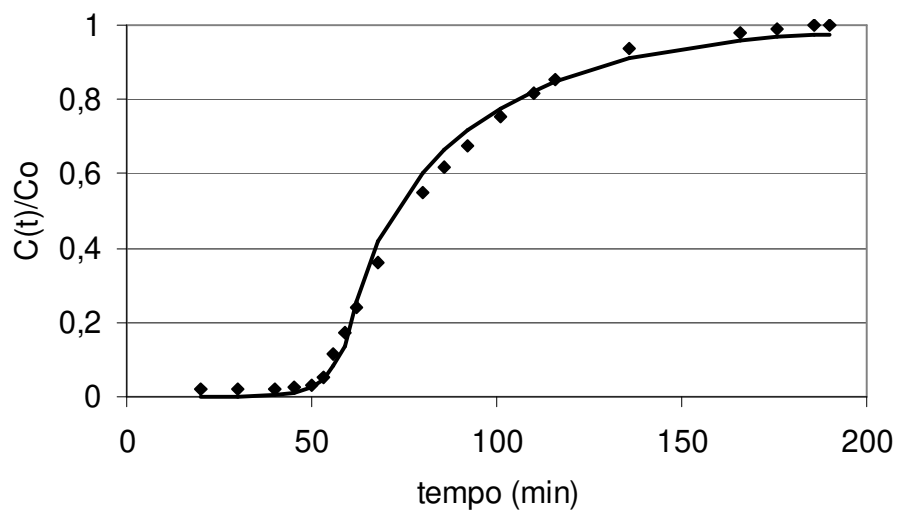


Figura A56– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 3,5\%$, vazão = 25 mL/min.

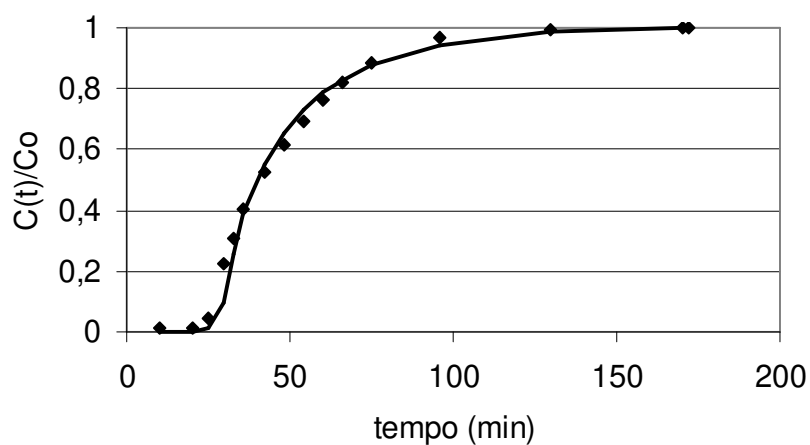


Figura A57– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 6,5\%$, vazão = 25 mL/min.

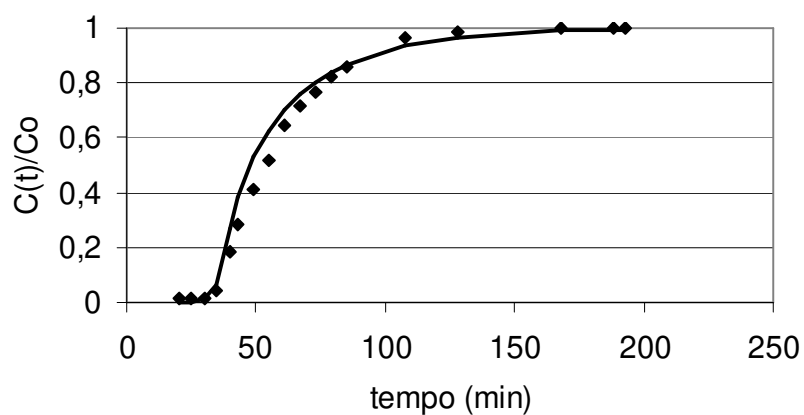


Figura A58– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 5\%$, vazão = 25 mL/min .

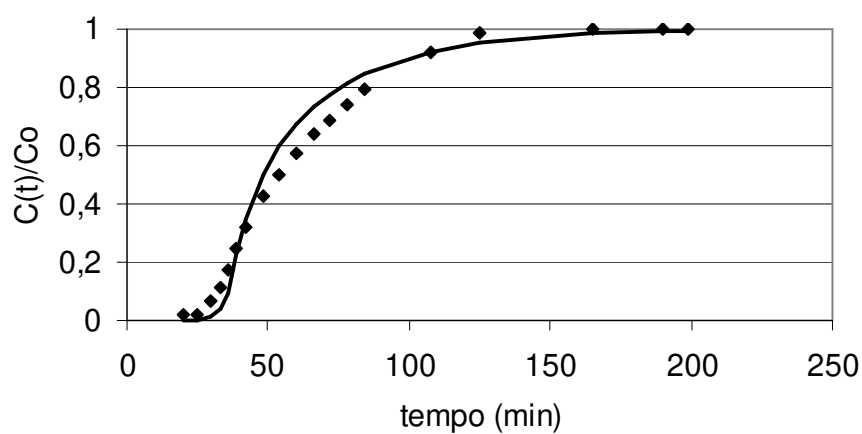


Figura A59– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 5\%$, vazão = 25 mL/min .

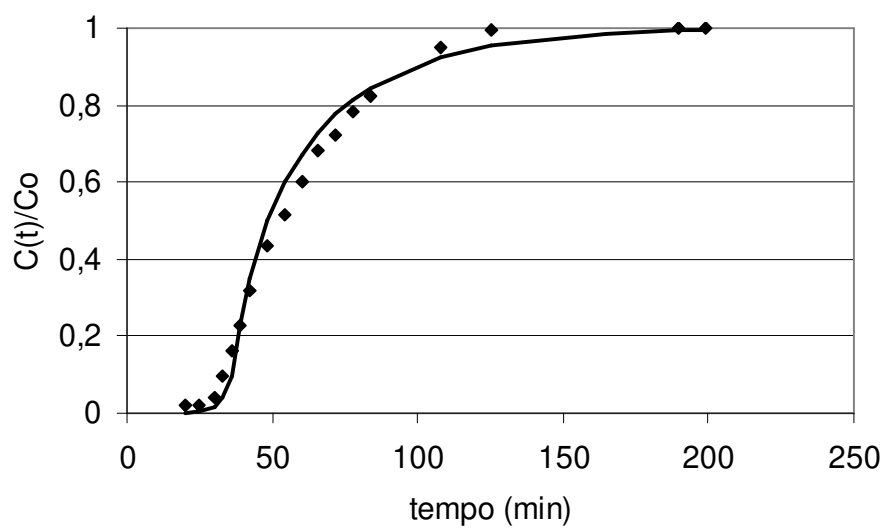


Figura A60– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com etanol, $C_o = 5\%$, vazão = 25 mL/min.

Tabela A81 – dados de viscosidade (cp), densidade (g/mL) segundo teor de acidez na solução.

C ácido (%)	viscosidade (cp)	densidade (g/mL)
3,5	1,36	0,805
4,0	1,38	0,805
5,0	1,43	0,806
6,0	1,48	0,806
6,5	1,51	0,807

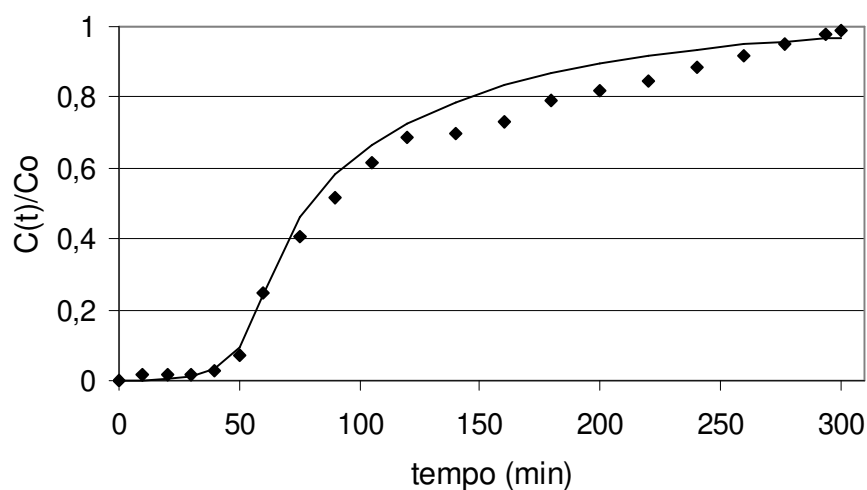
APÊNDICE XI – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O PRIMEIRO GRUPO DE ENSAIOS.

Figura A61– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 2\%$, vazão = 10 mL/min e 0% óleo.

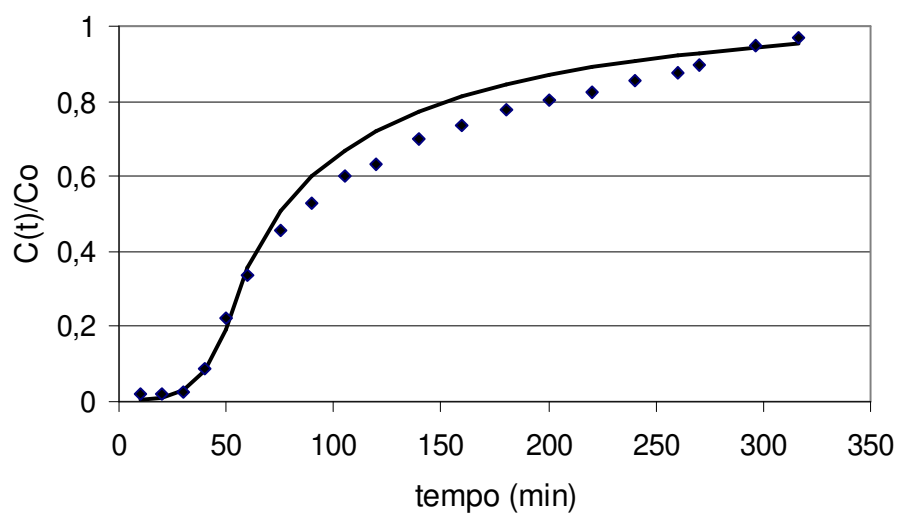


Figura A62– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 2\%$, vazão = 10 mL/min e 12% óleo.

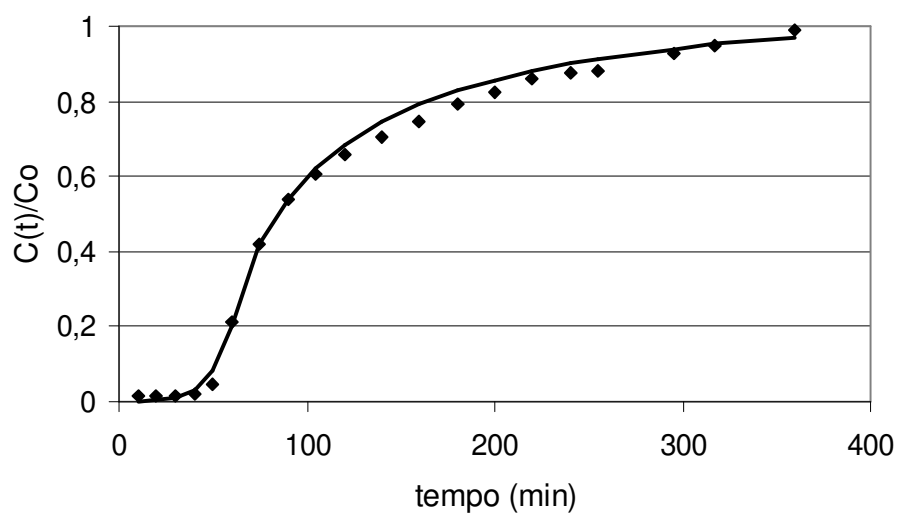


Figura A63– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 2\%$, vazão = 10 mL/min e 16% óleo e Amberlyst A26 OH.

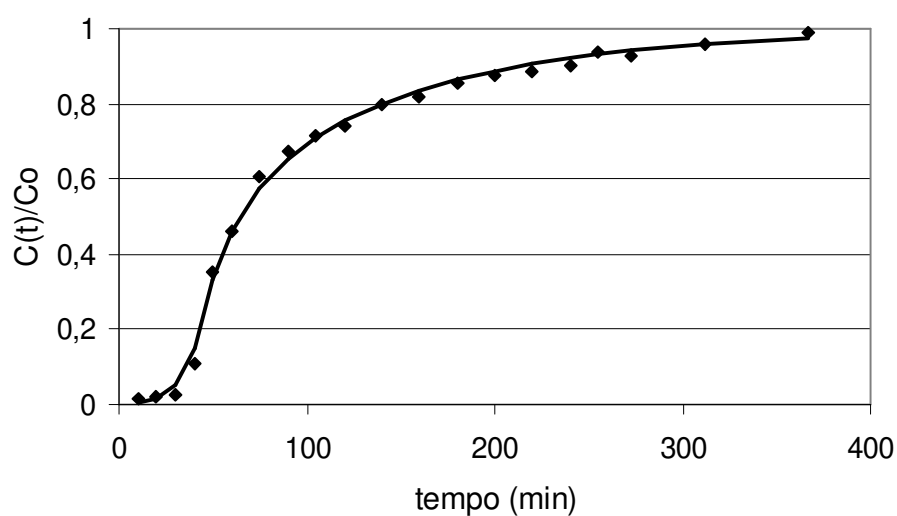


Figura A64– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 2\%$, vazão = 10 mL/min e 16% óleo e Amberlite FPA 98 Cl.

Tabela A82 – dados de viscosidade (cp), densidade (g/mL) segundo teor de acidez e óleo na solução.

C óleo (%)	C ácido (%)	viscosidade (cp)	densidade (g/mL)
0	2	2,71	0,807
8	2	3,10	0,814
12	2	3,32	0,817
16	2	3,56	0,821
24	2	4,11	0,828

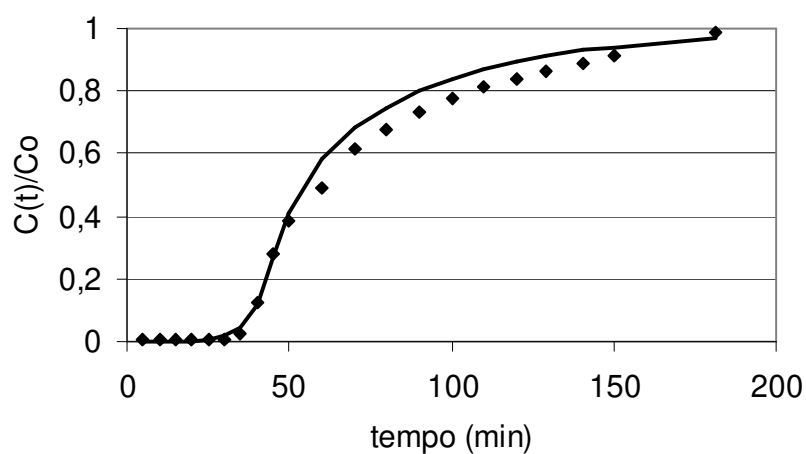
APÊNDICE XII – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O SEGUNDO GRUPO DE ENSAIOS (PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL).

Figura A65– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 6,5\%$, vazão = 6,5 mL/min e 34% óleo.

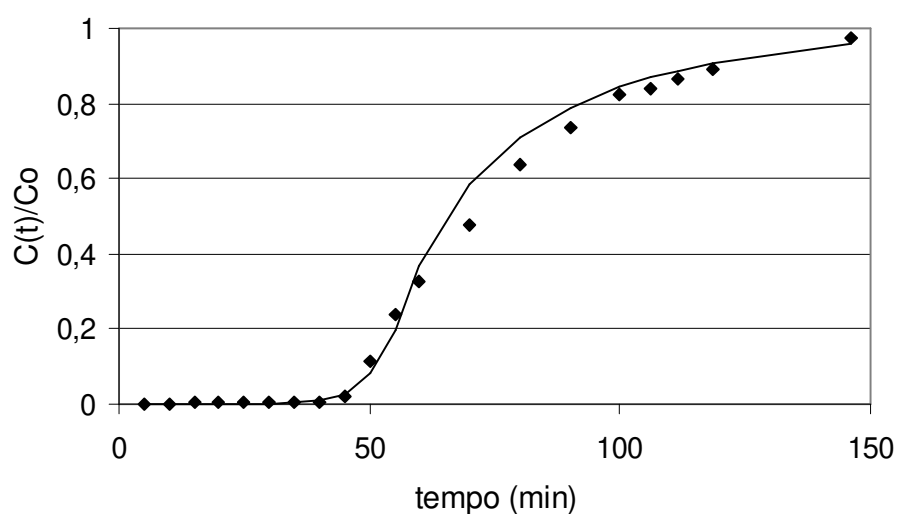


Figura A66– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 10\%$, vazão = 5 mL/min e 34% óleo.

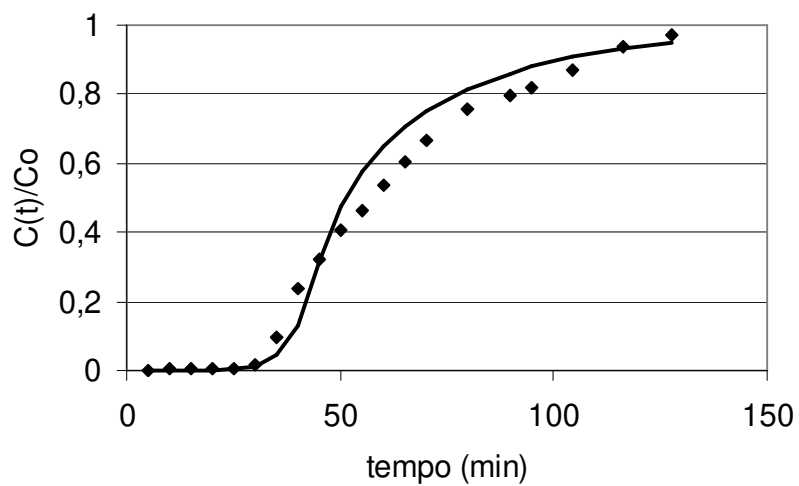


Figura A67– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 9\%$, vazão = 6 mL/min e 34% óleo.

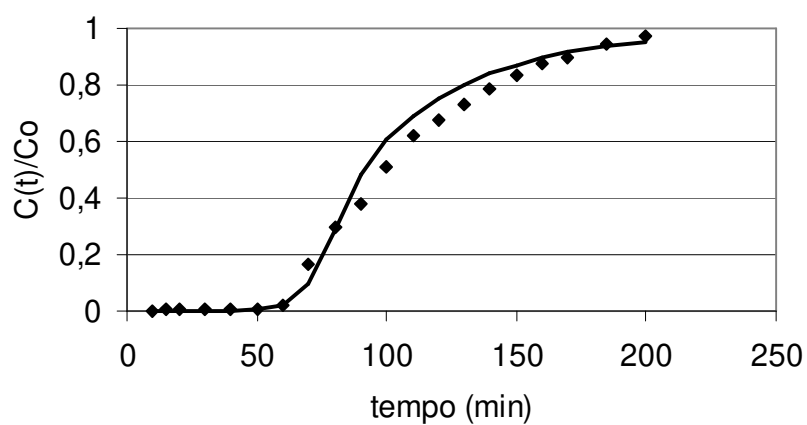


Figura A68– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 6,5\%$, vazão = 5 mL/min e 34% óleo.

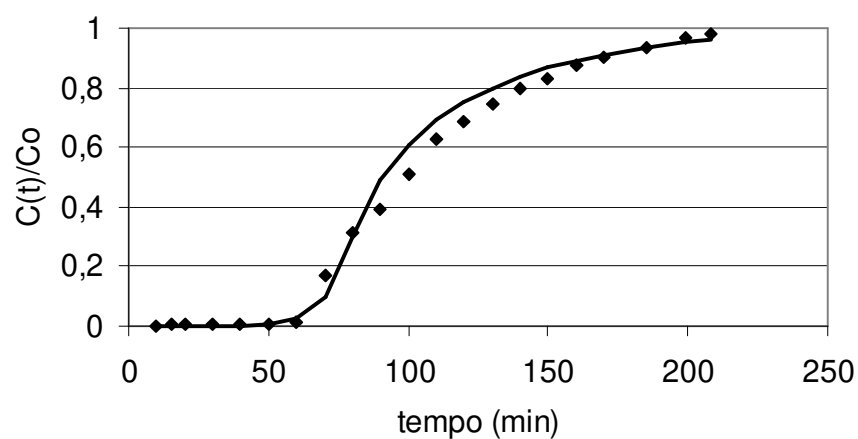


Figura A69– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 6,5\%$, vazão = 5 mL/min e 34% óleo.

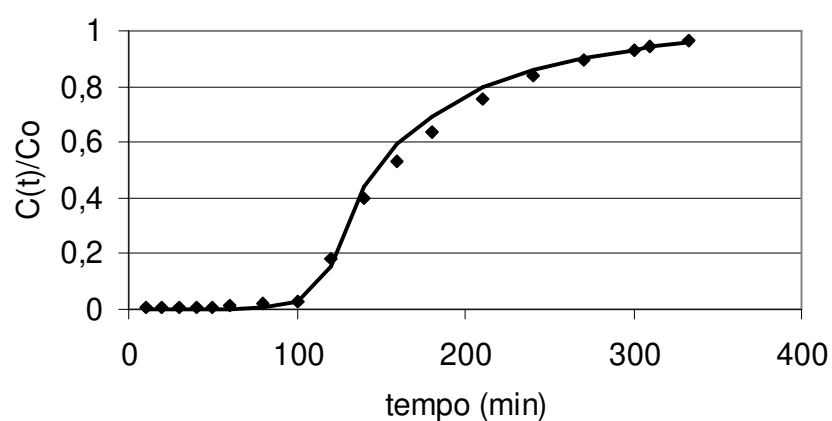


Figura A70– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 4\%$, vazão = 4 mL/min e 34% óleo.

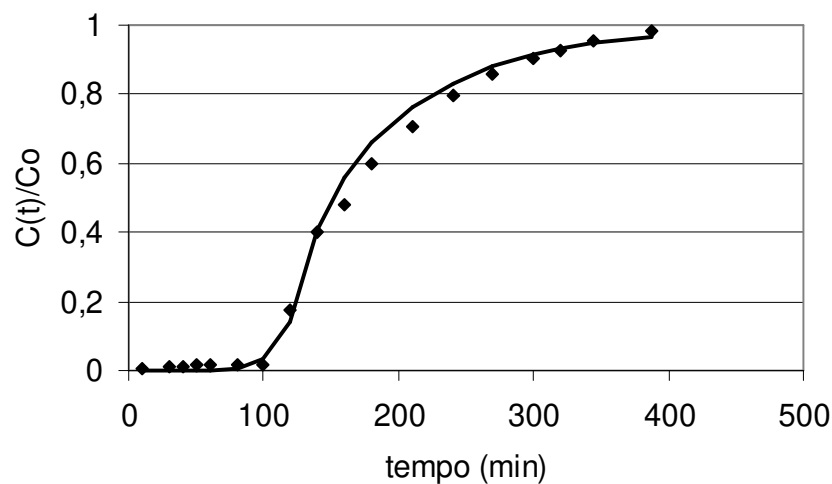


Figura A71– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 3\%$, vazão = 5 mL/min e 34% óleo.

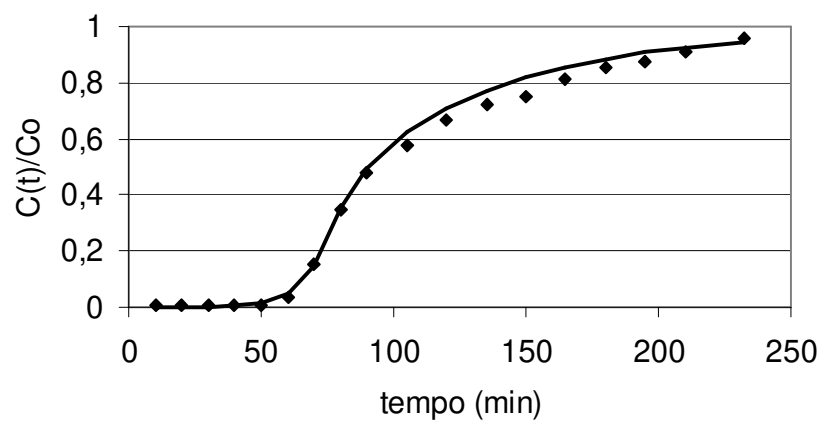


Figura A72– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 4\%$, vazão = 6 mL/min e 34% óleo.

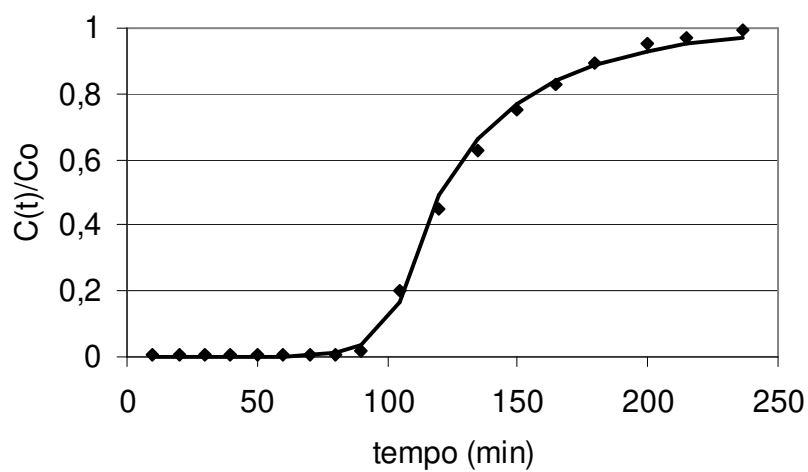


Figura A73– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 6,5\%$, vazão = 3,5 mL/min e 34% óleo.

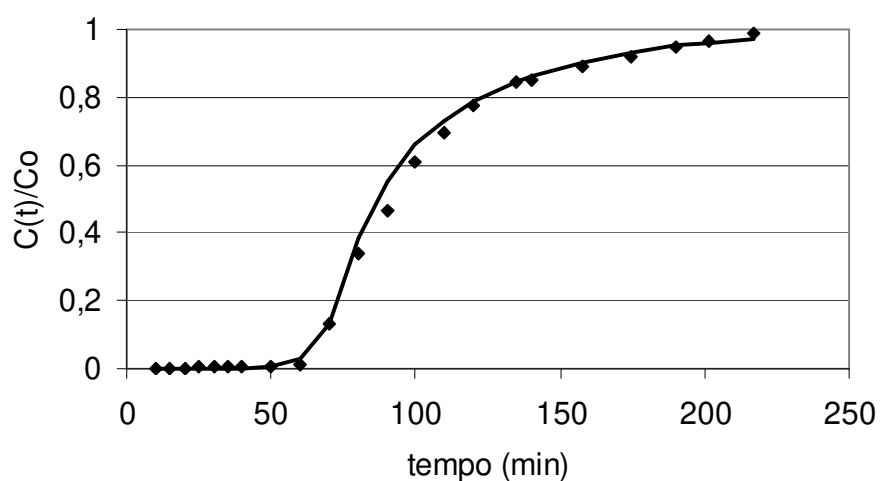


Figura A74– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 9\%$, vazão = 4 mL/min e 34% óleo.

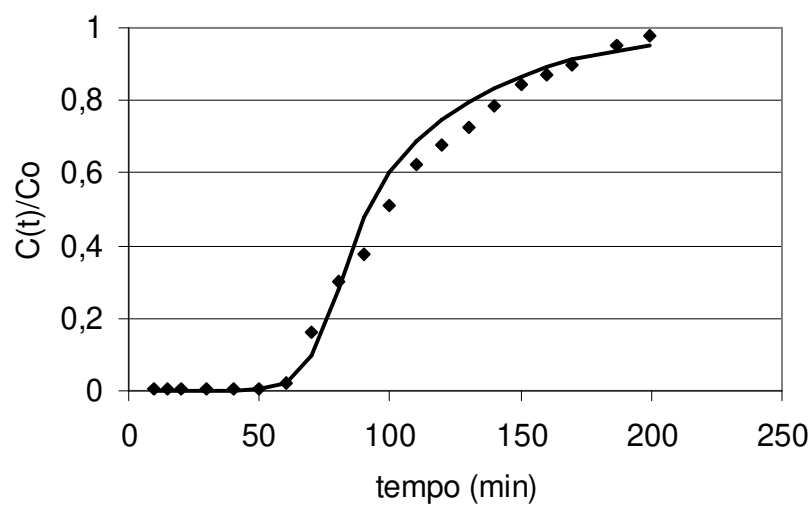


Figura A75– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com butanol, $C_o = 6,5\%$, vazão = 5 mL/min e 34% óleo.

Tabela A83 – dados de viscosidade (cp), densidade (g/mL) segundo teor de acidez e óleo na solução.

C (%)	óleo (%)	C ácido (%)	viscosidade (cp)	densidade (g/mL)
34		3,0	5,09	0,838
34		4,0	5,22	0,839
34		6,5	5,58	0,840
34		9,0	5,95	0,842
34		10,0	6,11	0,843

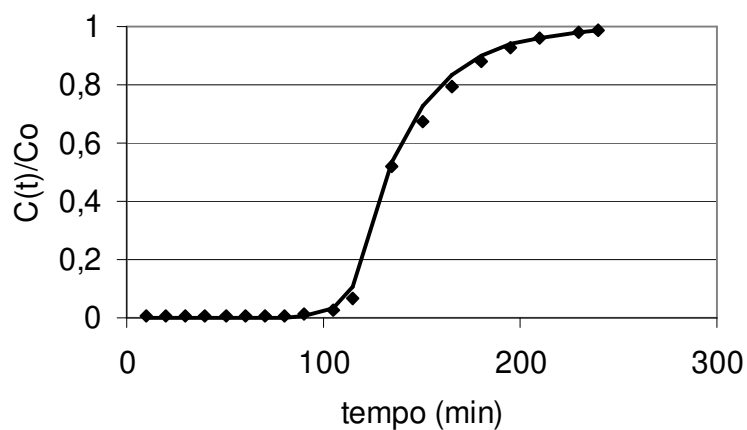
APÊNDICE XIII – AJUSTE DAS CURVAS DE RUPTURA PARA O TERCEIRO GRUPO DE ENSAIOS.

Figura A76– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com 83% butanol e 17% de hexano, $C_o = 6,5\%$, vazão = 3,5 mL/min e 34% óleo.

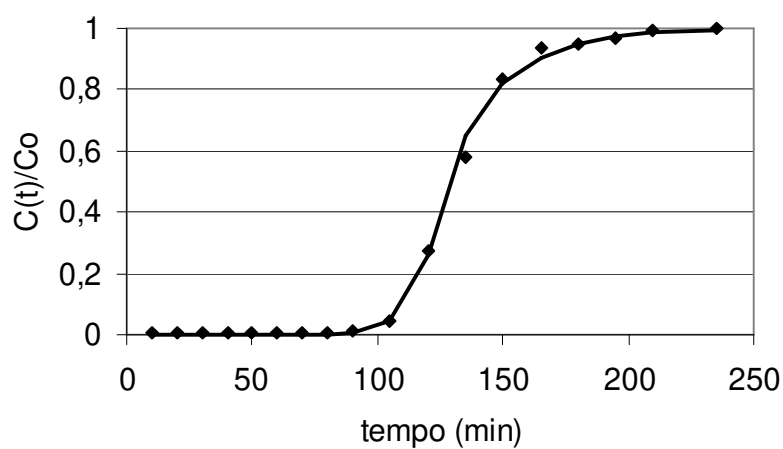


Figura A77– Curva de ruptura ajustada para o ensaio com 40% butanol e 60% de hexano, $C_o = 6,5\%$, vazão = 3,5 mL/min e 34% óleo.

Tabela A84 – dados de viscosidade (cp), densidade (g/mL) segundo teor de hexano + butanol.

proporção hexano:butanol	viscosidade (cp)	densidade (g/mL)
0:100	5,58	0,84
20:80	5,33	0,82
40:60	4,97	0,79
60:40	4,65	0,77
80:20	4,30	0,75
100:0	3,94	0,73

Todos com 6,5 % de ácido e 34 % de óleo.

APÊNDICE XIV – DADOS DE RUPTURA PARA O ENSAIO COM ÓLEO DE SOJA DEGOMADO.

Ensaio realizado com 80 % butanol e 20 % de hexano, acidez do óleo 2,12 %. A solução preparada para o ensaio teve 35,5 % de óleo e acidez da solução 0,74 % e vazão de 5 mL/min.

W_{alf} (g água total/ g solução)	W_{alt} (g água/g solução)	tempo (min)	C(t)/Co ácido	C(t)/Co óleo
0,0024	0,0000	0	0,0000	0,0000
0,0273	0,0004	15	0,1208	0,4859
0,0194	0,0004	30	0,1248	0,7963
0,0160	0,0004	45	0,1127	0,9781
0,0161	0,0004	60	0,1168	0,9987
0,0159	0,0004	75	0,1235	1,0031
0,0155	0,0004	90	0,1141	1,0071
0,0152	0,0004	105	0,1168	1,0092
0,0146	0,0004	120	0,1275	1,0105
0,0131	0,0004	135	0,1087	1,0147
0,0117	0,0004	150	0,1060	1,0128
0,0110	0,0004	165	0,1020	1,0161
0,0101	0,0004	180	0,1074	1,0123
0,0084	0,0004	200	0,1033	1,0171
0,0072	0,0004	220	0,1168	1,0156
0,0062	0,0004	240	0,1101	1,0143
0,0055	0,0004	260	0,1087	1,0173
0,0050	0,0004	280	0,1007	1,0165
0,0045	0,0004	300	0,1154	1,0152
0,0041	0,0004	330	0,1101	1,0162
0,0041	0,0004	360	0,1007	1,0171
0,0044	0,0004	390	0,0993	1,0179
0,0034	0,0004	420	0,1020	1,0172
0,0028	0,0004	450	0,1007	1,0178
0,0041	0,0004	570	0,1074	1,0179