



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
QUÍMICA E BIOLÓGICA

**Adsorção de β -caroteno de óleo de palma em terras
clarificantes comerciais: cinética, equilíbrio e mecanismos**

Erislene Silva de Almeida

Brasília – DF

2017

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Adsorção de β -caroteno de óleo de palma em terras clarificantes comerciais: cinética, equilíbrio e mecanismos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologias Química e Biológica da Universidade de Brasília como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Química e Biológica.

Erislene Silva de Almeida

Orientadora: Dra. Simone Monteiro e Silva

Brasília – DF

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Eislene Silva Almeida**, matrícula nº **15/0102518**, intitulada ***“Adsorção de beta-caroteno de óleo de palma em terras clarificantes comerciais: cinética, equilíbrio e mecanismos”***, apresentada no (a) Sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 23 de fevereiro de 2017.

Prof.^a Dra. Simone Monteiro e Silva
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Dr. Leonardo Fonseca Valadares
Membro Titular (Embrapa Agroenergia)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Sarah Silva Brum
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 23 de fevereiro de 2017.

Dedicatória

*Dedico este trabalho a meus pais, pois sempre estiveram ao meu lado ao longo
dessa jornada.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por guiar minha vida e minhas decisões.

Agradecimento especial à amiga Karina Ferraz por me incentivar a iniciar neste projeto e me apoiar em diversos momentos ao longo desses dois anos.

Agradeço a Dra. Simone Monteiro por ser uma orientadora presente, participativa, além de ter sido tão paciente. Por sempre ter se mostrado interessada no projeto, no meu crescimento pessoal e profissional.

Aos colegas, professores e pesquisadores do LDPQ-UnB e do LPQ-Embrapa, agradeço pelo apoio, pelo auxílio em diversos momentos fundamentais.

Muita gratidão a Nazaré e Amadeu, meus pais. Meus melhores amigos e maiores incentivadores.

Agradeço a todos os amigos e familiares que participaram direta ou indiretamente para realização e conclusão deste trabalho, me acompanhando e incentivando.

Agradecimento especial à FAP-DF, CAPES, pelo suporte financeiro, CNPq pela bolsa de estudo e a EMBRARA AGROENERGIA pelo apoio técnico.

Resumo

Antes de sua utilização, o óleo de palma deve ser refinado para remover compostos indesejáveis, como ácidos graxos livres, produtos de oxidação e pigmentos (carotenos), possibilitando a sua utilização em diversos produtos. A remoção dos pigmentos é realizada através da adsorção, na etapa do refino chamada branqueamento. Esse trabalho visa estudar o comportamento da adsorção de carotenos do óleo de palma híbrido utilizando dois tipos de adsorventes comerciais em condições similares ao processo industrial de branqueamento. Para a realização deste estudo, foi realizada a caracterização de dois adsorventes comerciais (um ácido e um neutro), e a determinação das cinéticas e isotermas de adsorção de carotenos na superfície destes. Os estudos foram realizados com óleo de palma híbrido com concentração inicial de 1757 mg/kg de carotenos totais. As análises de caracterização mostraram que o adsorvente ácido apresenta maior área superficial e maior volume de microporos quando comparado ao adsorvente neutro. Os dois materiais possuem raio de poro de 17 Å, e podem ser classificados como microporosos. Os dados cinéticos para ambos adsorventes foram bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda-ordem. O modelo de difusão intrapartícula sugere que existe mais de um fenômeno limitante nesse processo adsorptivo, sendo que para o ácido o processo em três etapas e para o neutro em duas. As isotermas mostraram que adsorvente ácido apresenta uma maior capacidade de adsorção, pois em todas as temperaturas trabalhadas a quantidade de caroteno adsorvido pelo adsorvente ácido foi maior. A 90 °C, por exemplo, o ácido adsorveu mais de 90 % de carotenos contra 50 % adsorvidos pelo neutro. A isoterma obtida com o adsorvente neutro apresentou comportamento desfavorável nas condições estudadas.

Abstract

Prior to its use, palm oil should be refined to remove undesirable compounds such as free fatty acids, oxidation products and pigments (carotenes), making it possible to use them in several products. The removal of the pigments is carried out through adsorption, in the refining step called bleaching. This work aims to study the behavior of carotene adsorption of hybrid palm oil using two types of commercial adsorbents under conditions similar to the industrial bleaching process. For the accomplishment of this study, the characterization of two commercial adsorbents (acid activated and neutral), and the determination of the kinetics and isotherms of carotene adsorption onto the surface of these adsorbents. The studies were carried out with hybrid palm oil with initial concentration of 1757 mg / kg of total carotenes. The characterization analyzes showed that the acid adsorbent had a higher surface area and a higher volume of micropores when compared to the neutral one. The two materials have a pore radius of 17 Å and can be classified as microporous. The kinetic data for both adsorbents were well described by the pseudo-second-order model. The intra-particle diffusion model suggests that there is more than one limiting phenomenon in this adsorption process, being three and two steps, respectively, for the process carried out with acid and neutral adsorbents, respectively. The isotherms showed that acid adsorbent presents a greater capacity of adsorption, because in all the worked temperatures the amount of carotene adsorbed by the acid adsorbent was greater. At 90 ° C, for example, the acid adsorbed more than 90% of carotenes against 50% adsorbed by the neutral. The isotherm obtained with the neutral adsorbent showed unfavorable behavior under the studied conditions.

SUMÁRIO

1	Introdução e Objetivos	2
1.1	Introdução	2
2	Revisão Bibliográfica.....	6
2.1	Óleo de Palma.....	6
2.1.1	Composição do óleo de palma	7
2.1.2	Refino.....	8
2.2	Carotenóides	11
2.3	Adsorção	13
2.3.1	Adsorvente – Terras Clarificantes	14
2.3.2	Isotermas de adsorção	15
2.3.3	Cinética de adsorção	17
2.3.4	Porosimetria de Nitrogênio	20
3	Materiais e Métodos.....	24
3.1	Matéria-prima	24
3.2	Equipamentos e Reagentes	24
3.3	Métodos	25
3.3.1	Caracterização dos Adsorventes por Porosimetria de Nitrogênio	25
3.3.2	Análise da Morfologia dos Adsorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.3.3	Análise das interações Adsorvente-adsorbato por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	27
3.3.4	Determinação da Acidez Livre do Óleo de Palma Híbrido e Nativo.....	28
3.3.5	Análise de Carotenos Totais	29
3.3.6	Teste de Degradação de Carotenos	29
3.3.7	Cinéticas de Adsorção	30

3.3.8	Isotermas de Adsorção.....	30
3.3.9	Leituras de UV das Isotermas de Adsorção, Cinéticas de Adsorção e Teste de Degradação de Carotenos	31
4	Resultados	33
4.1	Caracterização dos adsorventes por BET, DR e BJH.....	33
4.2	Análise de Alterações na Morfologia dos Adsorventes após Interação com óleo de Palma por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.2.1	EDS.....	40
4.3	Análise da Interação do Óleo de Palma com os Adsorventes por Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier	43
4.4	Determinação do Teor de Acidez	49
4.5	Análise de Carotenos Totais	50
4.6	Teste de Degradação de Carotenos.....	50
4.7	Cinéticas de Adsorção	52
4.8	Difusão Intra-partícula.....	57
4.9	Isotermas de Adsorção.....	62
4.10	Espectros de Adsorção do óleo de palma híbrido.....	66
5	Conclusões	71
6	Perspectivas Futuras.....	72
7	Referências Bibliográfica.....	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos graxos mais comuns que constituem os óleos vegetais (Fonte: Zhang, 20015 ⁹).....	3
Tabela 2: Carotenóides presentes no óleo de palma bruto (Fonte: Basiron, 2005 ²³) ...	12
Tabela 3: Tabela com os resultados da caracterização dos adsorventes.	33
Tabela 4: Análise EDS, composição elementar das amostras d adsorvente.....	42
Tabela 5: Valores de acidez para amostras de óleo de palma	50
Tabela 6: Parâmetros obtidos para modelagem da cinética de adsorção de carotenos do óleo de palma híbrido.	52
Tabela 7: Tabela-resumo dos valores de K, q _e R obtidos a partir do modelo de difusão intrapartícula.....	57
Tabela 8: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de carotenos de óleo de palma em terra clarificante ácida.....	65
Tabela 9: Quantidade de carotenos adsorvidos em diferentes concentrações dos adsorventes ácido e neutro para 90 °C, 105 °C e 120 °C.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: F ruto da palma cortado e partes que o compõe (Fonte: http://www.indoenergysolutions.com/the-company/palm-fruit-and-palm-oil/).....	7
Figura 2: Esquema básico das etapas de refino de óleo bruto (Fonte: Mba et al. ²).....	10
Figura 3: Estrutura molecular plana do α -caroteno (C ₄₀ H ₅₆) (Fonte: Britto et al. ²⁹)....	12
Figura 4: Estrutura montmorilonita (Fonte: Menezes ⁴¹).	15
Figura 5: Etapas do mecanismo de adsorção de CO ₂ em zinco funcionalizado em líquido iônico.....	19
Figura 6: Classificação de tamanho de poro e exemplo de alguns materiais	22
Figura 7: Micrografias obtidas para o adsorvente ácido - Tonsil 210 FF - puro. Ampliações de: a) 200 b) 500 c) 2.000 d) 10.000 e) 20.000 e f) 50.000 vezes.....	35
Figura 8: Micrografias obtidas para o adsorvente neutro - Pure Flo B-80 - puro. Ampliações de: a) 200 b) 500 c) 2.000 d) 10.000 e) 20.000 e f) 50.000 vezes.....	36
Figura 9: Micrografias do óleo com adsorvente ácido, aumentos de 1.000 vezes - a) 105 °C e b) 120 °C.	38
Figura 10: Micrografias do óleo com adsorvente neutro, aumentos de 1.000 vezes - a) 90 °C b) 105 °C.....	39
Figura 10: Micrografias do óleo com adsorvente neutro, aumentos de 1.000 vezes - c) 120 °C.....	40
Figura 11: Adsorvente neutro, material com morfologia diferente (aumento 1.000 vezes).....	41
Figura 12: à esquerda resíduo da filtração já seco em estufa; à direita pastilhas do adsorvente puro e dos resíduos. Amostras das reações de isotermas com 3 % de adsorvente neutro Pure Flo.	43
Figura 13: espectro de infravermelho comparativo entre o óleo nativo e o híbrido.....	44
Figura 14: espectro de infravermelho comparativo entre os adsorventes ácido e neutro.	45

Figura 15: Comparação entre os espectros de infravermelho para os resíduos das isotermas obtidos a 90 °C com 3 % de adsorvente.	46
Figura 16: Comparação entre os espectros de infravermelho para os resíduos das isotermas obtidos a 105 °C com 3 % de adsorvente	46
Figura 17: Comparação entre os espectros de infravermelho para os resíduos das isotermas obtidos a 120 °C com 3 % de adsorvente.	47
Figura 18: Comparação entre os espectros do adsorvente ácido puro e os resíduos obtidos em três temperaturas.....	48
Figura 19: Comparação entre os espectros do adsorvente neutro puro e os resíduos obtidos em três temperaturas.....	49
Figura 20:Ensaio de degradação para o óleo de palma híbrido em diferentes temperaturas.	51
Figura 21: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante ácida a 90 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg ⁻¹)	53
Figura 22: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante ácida a 105 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg ⁻¹)	53
Figura 23: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante ácida a 120 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg ⁻¹)	54
Figura 24: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante neutra a 90 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg ⁻¹).....	55
Figura 25: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante neutra a 105 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg ⁻¹).....	55
Figura 26: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante neutra a 120 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg ⁻¹).....	56
Figura 27: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 90 °C para o adsorvente ácido	58
Figura 28: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 105 °C para o adsorvente ácido.....	58

Figura 29: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 120 °C para o adsorvente ácido.....	59
Figura 30: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 90 °C para o adsorvente neutro.....	60
Figura 31: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 105 °C para o adsorvente neutro.	60
Figura 32: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 120 °C para o adsorvente neutro.	61
Figura 33: Comparação entre as curvas isotermas de 90 °C, 105 °C e 120 °C obtidas a partir do adsorvente ácido.	62
Figura 34: Comparação entre as curvas isotermas de 90 °C, 105 °C e 120 °C obtidas a partir do adsorvente neutro.....	63
Figura 35: Comparação entre as curvas isotermas de 90 °C e 120 °C obtidas a partir do adsorvente neutro	64
Figura 36: Isotermas de adsorção de carotenos em terra clarificante ácida (1 a 9 %) obtidas a 90 °C. (Langmuir: linha cheia, Freundlich: linha pontilhada, Temkin: linha tracejada).....	65
Figura 37: Isotermas de adsorção de carotenos em terra clarificante ácida (1 a 9 %) obtidas a 105 °C. (Langmuir: linha cheia, Freundlich: linha pontilhada, Temkin: linha tracejada).....	66
Figura 38: Isotermas de adsorção de carotenos em terra clarificante ácida (1 a 9 %) obtidas a 120 °C. (Langmuir: linha cheia, Freundlich: linha pontilhada, Temkin: linha tracejada).....	66
Figura 39: Espectros de adsorção de carotenos obtidos para o óleo de palma após interação como o adsorvente ácido a 90 °C e para o óleo bruto	67
Figura 40: Espectros de adsorção de carotenos obtidos para o óleo de palma após interação como o adsorvente neutro a 90 °C e para o óleo bruto.....	67
Figura 41: Amostras de óleo após processo adsortiva a 105 °C e com diferentes concentrações de adsorvente (de 2 a 9 %).....	69

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

AGL's: Ácidos graxos livres

UV-Vis: Ultravioleta na região visível do espectro

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

IV: Infravermelho

nm: Nanômetros

Å: Angstrom

m²: Metros quadrados

g: Grama

cm³: Centímetros cúbicos

KJ: Kilojoule

C_e: Quantidade de adsorbato presente na fase líquida no equilíbrio

C_i: Quantidade de adsorbato presente na fase líquida antes da adsorção

q_e: Quantidade de adsorbato presente na fase sólida

q_{max}: Constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção

q_t: Quantidade de adsorbato presente na fase sólida em determinado tempo

K_F: Capacidade de Adsorção do adsorvente

K_T: Constante máxima de equilíbrio

K_L: Constante de Langmuir relacionada à razão de adsorção

BET: Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller

DR: Isoterma de Dubinin-Raduchkevich

BHJ: Isoterma de Barrett-Joyner-Halenda

γ: Tensão superficial do nitrogênio líquido

T : Temperatura

V_l : Volume molar do líquido

r_m : Raio do menisco

R: Constante universal dos gases

p/p_o : Pressão relativa

Introdução e Objetivos

1 Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Oleaginosas são plantas que rendem um alto teor de óleo, tanto a partir de suas sementes quanto de seus frutos e resíduos, como fruto vazio, bagaços, troncos e folhas, podendo ser utilizadas para a produção de óleo vegetal e, após extração do óleo, também podem ser obtidos outros produtos que possuem diversas aplicações, como exemplo, farinhas integrais, torta e farelos.¹ Atualmente a aplicação de óleo vegetal se propõe a atender não apenas a indústria alimentícia, mas constituem fonte de matérias-primas em vários segmentos industriais, como o químico e o farmacêutico,² além do biodiesel, que é produzido por reação de transesterificação do óleo vegetal com um álcool, rendendo como produto alquil éster de ácido graxo e glicerol,³ fazendo das oleaginosas uma fonte renovável de energia.

Óleos vegetais também são importantes para obtenção de produtos com alto valor agregado como vitaminas, pigmentos, lipídios fosforados⁴ e biodiesel. Em 2016, no Brasil, a produção de oleaginosas superou a produção do ano 2015,⁵ sendo que essa produção vem crescendo a cada ano, de 84 milhões de toneladas em 2012/13 para 99 milhões de toneladas em 2015/16 e 106 milhões de toneladas entre janeiro de 2016 e janeiro de 2017.⁶ Com essa grande produção de grãos oleaginosos, logo, grande oferta de matéria-prima, faz com que a pesquisa nesta área torne-se atraente, especialmente no que se refere à otimização do processo, obtenção do produto com qualidade diferenciada e com alto valor agregado.⁴

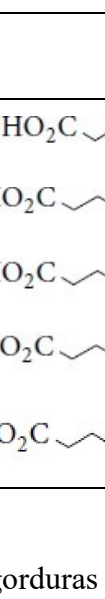
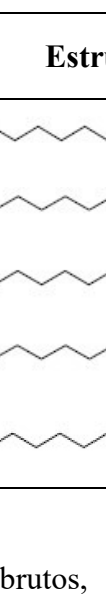
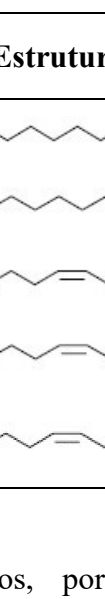
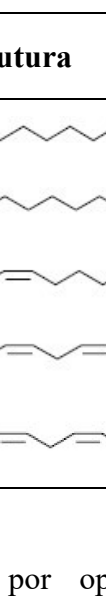
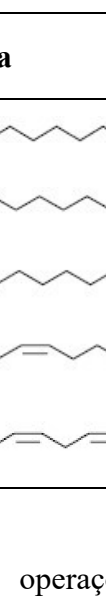
Outro ponto que faz o estudo de óleos despertar tanto interesse é o fato ser uma fonte de energia renovável. Para suprir o aumento da demanda energética mundial e encontrar fontes alternativas de energia em substituição às tradicionais de origem fóssil, pesquisas por tecnologias que sejam sustentáveis e limpas vêm ganhando espaço. Deste modo, produtos obtidos a partir de óleos vegetais ou gordura animal foram objetos de estudo e obtiveram considerável desenvolvimento nas últimas décadas.⁷

As tecnologias inovadoras implementadas no século XX no processamento de óleos e gorduras contribuíram para um aumento substancial na oferta de produtos derivados de lipídeos.⁸ O processamento do óleo compreende diversas fases que vão desde a produção e colheita até o beneficiamento final dos produtos derivados.⁹ Esses

processos para beneficiamento de óleos vegetais já estão consolidados, porém o desenvolvimento de técnicas para aprimorar esses processos e torná-los aplicáveis ao conceito de biorrefinarias é necessário.

Óleos vegetais são constituídos por triacilgliceróis, formados por uma molécula de glicerol e três de ácidos graxos, sendo mais comuns o palmítico, esteárico, oleico, linoleico e o linolênico (Tabela 1).⁹ O óleo de palma é uma fonte natural de β -caroteno, importante precursor de vitamina A, além de vitamina E, representada por tocoferóis e tocotrienóis que atuam como antioxidantes.^{4,10} As propriedades físicas e químicas de um óleo estão relacionadas principalmente com o comprimento da cadeia carbônica e o seu grau de insaturação. Os ácidos graxos são os blocos construtores de várias classes de lipídeos, incluindo acilgliceróis, fosfogliceróis, glicolipídios, esteróis e algumas ceras.¹¹

Tabela 1: Ácidos graxos mais comuns que constituem os óleos vegetais (Fonte: Zhang, 20015⁹).

Ácido Graxo	Estrutura
Palmitico (C 16:0)	
Esteárico (C 18:0)	
Oleico (C 18:1)	
Linoléico (C 18:2)	
Linolênico (C 18:3)	

A obtenção de óleos e gorduras brutos, por operações normais de processamento, mecânica ou extração com solvente, resulta na extração de diferentes componentes secundários como ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais, fosfatídeos, esteróis, tocoferóis, tocotrienóis, hidrocarbonetos, pigmentos, vitaminas, glicosídeos de esteróis, fragmentos de proteínas, vestígios de pesticidas, dioxinas, metais pesados, etc.¹¹ Nem todos os constituintes são indesejáveis, apresentando valor agregado: tocoferóis e tocotrienóis, por exemplo, desempenham a função importante de proteger o óleo contra a oxidação,¹¹ além de possuírem atividade de vitamina E.

Durante a etapa de branqueamento do óleo de palma ocorre a remoção dos constituintes que conferem ao óleo características indesejáveis¹² como cor, odor e sabor. O branqueamento do óleo vegetal é feito com terras clarificantes, que adsorvem, entre outros componentes, pigmentos chamados os carotenóides. Deste modo se obtém o óleo de palma amarelo-claro, ou seja, sem a forte coloração alaranjada característica. Nesta etapa do refino do óleo vegetal não ocorre a remoção completa dos carotenos, pois o restante é degradado por ação da elevada temperatura utilizada na etapa de desodorização do óleo, sendo esse processo conhecido como “heat-bleaching”.^{13,14}

1.2.Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é

- Estudar e compreender o comportamento da adsorção de carotenos presentes no óleo de palma em diferentes adsorventes comerciais.

Os objetivos específicos são:

- Determinar experimentalmente e modelar a cinética, o equilíbrio e os mecanismos envolvidos no processo de adsorção de carotenos presentes no óleo de palma;
- Avaliar a diferença de comportamento do processo adsorptivo entre dois tipos adsorventes comerciais: neutro e acidamente ativado;
- Avaliar a forma isomérica dos carotenos do óleo de palma antes e após o processo adsorptivo.

Revisão Bibliográfica

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Óleo de Palma

A cultura da palma se espalhou por toda região tropical do planeta, tendo hoje como principais produtores Malásia e Indonésia. O Brasil possui um grande potencial para produção da palma, pois apresenta uma vasta área de terras agricultáveis e disponibilidade de mão de obra. Em 2014 aproximadamente de 127 mil hectares foram destinados à cultura do dendê, resultando em uma produção superior a um milhão de toneladas de cachos de frutos fresco e produtividade média de 11,01 t/ha.¹¹ No Brasil destacam-se os estados do Pará, Bahia e Amapá, sendo o Pará o maior produtor brasileiro, com 57 % da área, 85 % da produção e a produtividade média de 16 t/ha de cachos de frutos frescos.^{11,15}

A palma é uma grande fonte de óleo vegetal, sendo extraído dela o óleo de dendê e o óleo de palmiste. O que faz da palma umas das oleaginosas mais importantes do mundo é sua alta produtividade por unidade de área,¹⁶ e usos em diferentes segmentos. Tanto que sua produção tem crescido nas últimas décadas impulsionada pela crescente utilização como óleo para fins culinário, ingrediente para produção de diversos tipos de alimentos industrializados, aplicação na indústria de produtos não comestíveis (detergentes e cosméticos), e na produção de biodiesel.¹⁶ O aumento na demanda mundial por este óleo se deve a mudanças no processo de fabricação de alimentos, que visam obter óleos mais puros e livres do processo de hidrogenação. Grande parte dos óleos vegetais são naturalmente líquidos, necessitando do processo de hidrogenação para adquirir uma consistência típica da margarina. O óleo de palma, por sua vez, é naturalmente semissólido não necessitando deste processo.¹⁷

A maior parte das plantações de dendezeiros comerciais do mundo consiste da palma africana, *Elaeis guineensis*, porém há outra espécie de óleo obtido da palma Americana, *Elaeis oleifera*, originaria da América Central e da América do Sul. Esta última não é explorada comercialmente devido a sua baixa produtividade por hectare, entretanto, apresenta maior resistência a pragas e doenças, como o amarelamento fatal (principal doença que afeta a cultura da palma no Brasil).^{18,19} O cultivar interespecífico é resultado da hibridização dessas duas espécies, combinando a alta produtividade de

óleo da palma africana e a resistência a doenças da palma americana, gerando um fruto que apresenta maiores níveis de insaturação em seu óleo.¹⁸

2.1.1 Composição do óleo de palma

O fruto da palmeira apresenta forma ovalada. É constituído por uma amêndoa dura recoberta por uma espécie de casca chamada endocarpo e este se encontra envolto por uma polpa carnuda de coloração alaranjada, o mesocarpo (Figura 1).

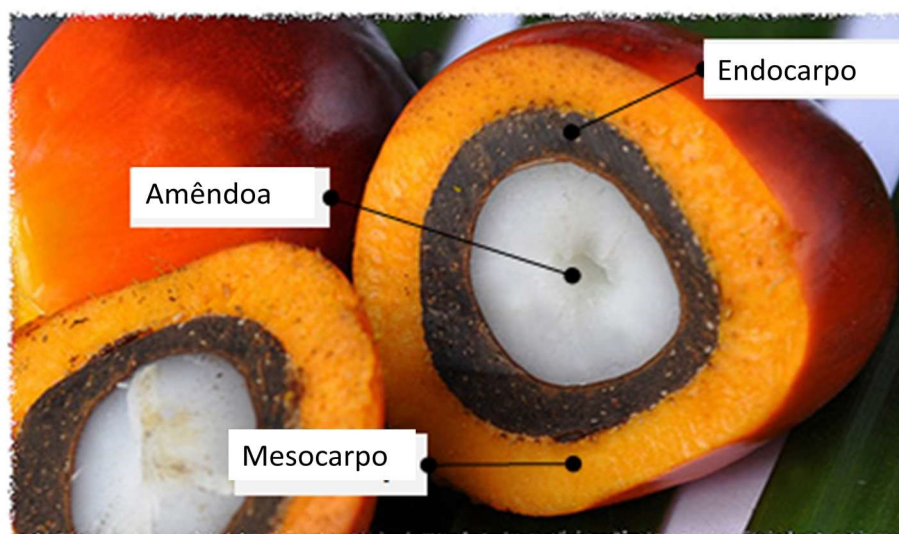


Figura 1: Fruto da palma cortado e partes que o compõe (Fonte: <http://www.indoenergysolutions.com/the-company/palm-fruit-and-palm-oil/>)

A palma produz dois óleos vegetais distintos a partir de seus frutos: óleo de palma bruto (vermelho), obtido a partir do mesocarpo, e o óleo de palmiste, obtido a partir da amêndoa do fruto.^{13,20,21} O mesocarpo, após estar totalmente maduro, pode render de 50 a 70 % de óleo comestível.²

O óleo de palma africana (*E. guineenses*) contém cerca de 50 % ácidos graxos saturados, sendo 44 % ácido palmítico (C16:0), 5 % ácido esteárico (C18:0), além de traços de ácido mirístico (C14:0), ácidos graxos insaturados com 40% ácido oleico (C18:1) e 10 % ácido linoleico poli-insaturado (C18:2).²⁰ A composição de óleo de palma é substancialmente diferente entre *E. guineensis* e *E. oleifera*, sendo característico desta última o elevado teor de ácidos graxos insaturados, com esse teor variando entre 47 % a 69 % de C18:1, 2 % a 19 % de C18:2, e de 0,1 % a 1,2 % de

C18:3.^{20,21} Uma espécie híbrida interespecífica tem perfil de composição de óleo de palma intermediária entre as duas espécies parentais *Elaeis* para a maioria dos ácidos graxos.²⁰

O conteúdo de monoacilglicerol do óleo de palma bruto é baixo, cerca de 0,5 %, a concentração de diacilglicerol é pouco maior, 5-7 %, sendo o diacilglicerol encontrado um resíduo da biossíntese de triacilglicerol.²² Devido à sua proporção de gordura saturada / insaturada próxima de 1 e suas concentrações de carotenóides (α -caroteno e β -caroteno), tocoferóis e tocotrienóis, o óleo de palma é considerado um óleo estável à oxidação, o que é de grande interesse pra indústria de alimentos, que busca óleos com maior resistência a oxidação.²⁰

2.1.2 Refino

A extração do óleo de palma bruto resulta na incorporação de algumas impurezas, como fibras de mesocarpo, ácidos graxos livres, fosfolipídeos, traços de metais, produtos de oxidação e substâncias odoríferas.²³ Refino é um conjunto de processos que visa obter um produto comestível, eliminando odor, sabor e cor indesejáveis. Além disso, tem o objetivo remover os constituintes do óleo que não são desejáveis com o menor dano possível aos acilgliceróis e a perda mínima dos constituintes desejáveis²⁴ como carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis. O refino pode ocorrer seguindo duas rotas principais: refino químico ou refino físico. A principal diferença entre as duas rotas é como os ácidos graxos livres serão removidos.^{24,25}

O refino compreende normalmente etapas como degomagem, neutralização, seguida de lavagem, secagem, branqueamento, winterização (desceramento), desodorização, entre outras, estando baseado em qual será a destinação final do óleo. Dependendo do tipo de óleo e das impurezas presentes, algumas dessas etapas não são aplicadas (Figura 2).

O óleo de palma bruto pode ser refinado via física ou química. A refinação física consiste em três processos principais: degomagem para remover fosfatídeos; descoloração ou de branqueamento para extrair o pigmento do óleo bruto; desodorização para se livrar do odor desagradável e gosto devido à presença de aldeídos e cetonas.^{24,25} De 2,3 – 6,7 % da composição de óleos bruto são ácidos graxos livres (AGL). Esses AGL's são removidos na etapa de desodorização, na qual condições de

temperatura e pressão são cuidadosamente controladas. Após essa etapa de tratamento, obtém como produto final um óleo com menos de 0,1 % de AGL's.¹⁴

Durante a remoção de AGL's, nutrientes valiosos como tocoferol e carotenos presentes no óleo de palma também são destruídos e/ou removidos^{13,24,25} Parte dos pigmentos de cor é removida durante o branqueamento por adsorção em uma terra clarificante adequada. O restante dos componentes de cor é então degradado termicamente durante a desodorização a alta temperatura.

O fracionamento do óleo de palma bruto produz principalmente oleína de palma, (fração líquida) e estearina de palma (fração sólida). Estas frações têm propriedades físicas e químicas distintas, sendo constituintes importantes de diversos alimentos e produtos industriais, tais como gorduras, sorvetes, cosméticos, lubrificantes de velas, pasta de dentes e biodiesel.²

Por via química, a goma e os AGL's são removidos do óleo de durante a etapa de neutralização alcalina sendo produzidos sabões.¹³ Embora o refino via rota física possa ser aplicado a quase qualquer tipo de óleo bruto, a escolha do melhor processo dependerá da qualidade do óleo bruto, pois uma maior diversidade de produtos indesejáveis é mais facilmente removida por neutralização alcalina do que pela degomagem.¹⁵ Dessa forma, óleos vegetais de baixa qualidade devem ser refinados preferencialmente pela via química, enquanto óleos de alta qualidade podem ser refinados pela via física.

O refino físico é geralmente preferido por apresentar algumas vantagens tais como: redução da perda de óleo neutro, redução do uso de produtos químicos (como ácido fosfórico, ácido sulfúrico e soda cáustica), redução de água e efluentes e, portanto, redução considerável do impacto ambiental.^{13,24}

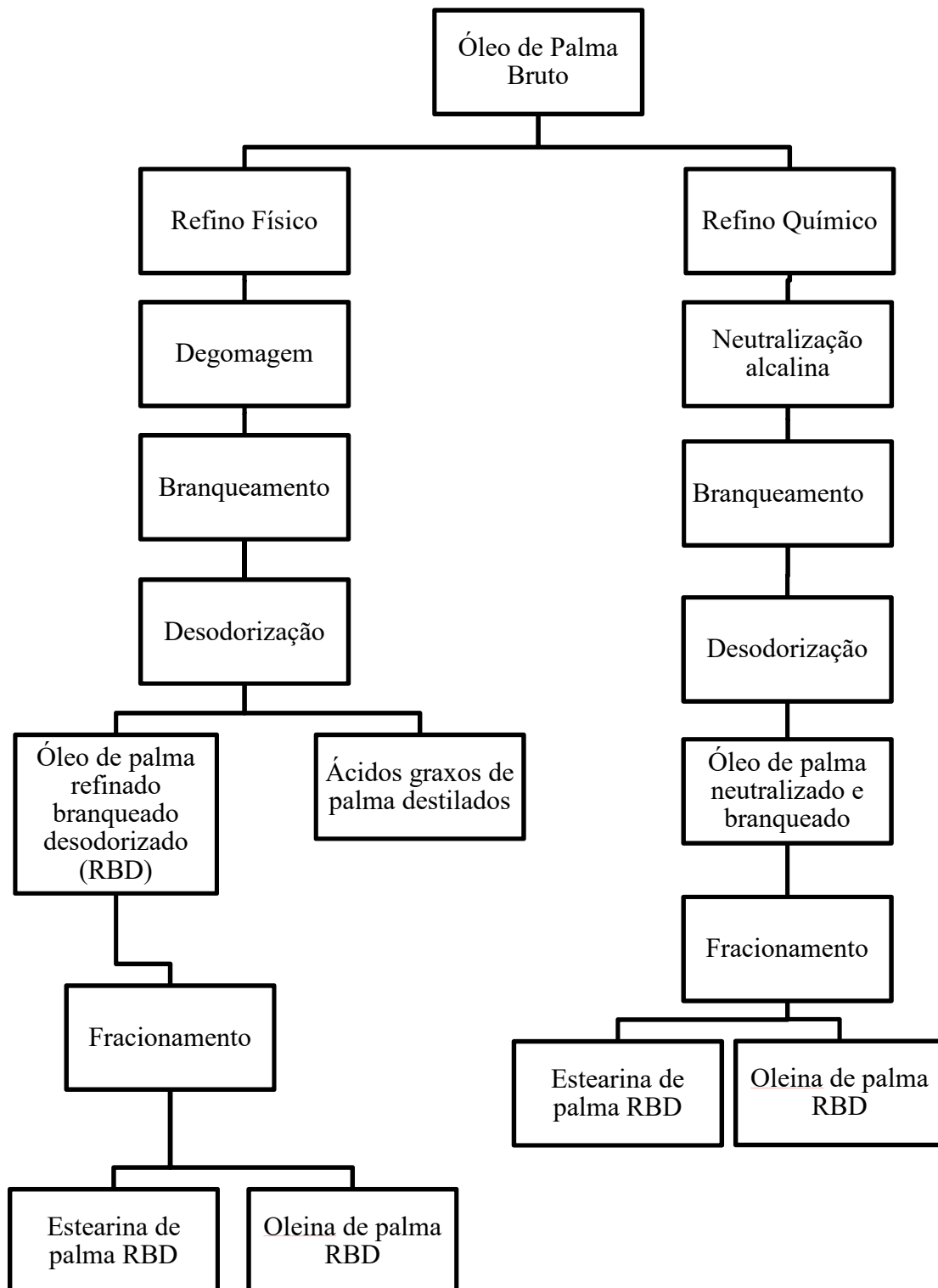


Figura 2: Esquema básico das etapas de refino de óleo bruto (Fonte: Mba et al.²)

2.2 Carotenóides

Os carotenóides são um dos grupos de pigmentos mais difundido na natureza, com mais de 600 estruturas já caracterizadas, estando presentes em todos os organismos fotossintéticos e sendo responsável por grande parte das colorações amarela a vermelha de frutas e flores.²⁶ Eles são sintetizados por uma variedade de organismos, dentre eles a arquea e a eubactéria, organismos eucariotos (algas, fungos e plantas). Eles são encontrados em um grande número de frutas e legumes (laranjas, tomates, cenouras, espinafre, batata doce, abóbora), especiarias, alguns produtos de origem animal e frutos do mar.²⁷ Comercialmente, os carotenóides são utilizados como corantes alimentares e em suplementos nutricionais.²⁶

Nos seres humanos, os carotenóides são precursores da vitamina A, a conversão ocorre no fígado, sendo esta uma das suas funções fisiológicas mais importantes. Estes pigmentos são também conhecidos por contribuir para a prevenção e proteção contra distúrbios de saúde graves, tais como câncer, doenças cardíacas e degeneração macular,²⁷ além do papel como antioxidantes biológicos.²⁰

Os carotenóides hidrocarbonetos são chamados de carotenos e os derivados oxigenados, de xantofilas. Carotenóides são, basicamente, tetraterpenóides com 40 carbonos (C₄₀) construídos a partir de 8 unidades isoprenóides de 5 carbonos, unidos de modo que a sequência é invertida no centro, o esqueleto linear e simétrico básico, que pode conter parte cíclica em uma ou ambas as extremidades (Figura 3). Apresentam um extenso sistema de ligações duplas conjugadas, que servem como cromóforo que absorve a luz e é responsável pela cor amarela, alaranjada ou vermelha que estes compostos conferem a muitos alimentos.^{26,28} Deste modo, a propriedade de absorção de luz fornecem um dos primeiros critérios para identificar e caracterizar carotenóides. Os carotenóides absorvem a luz fortemente e exibem bandas de absorção principal intensas na região visível ou, em alguns casos, na região do UV. No entanto, que o espectro UV-Vis fornece apenas informação sobre o cromóforo da molécula e não diz nada sobre a presença de grupos funcionais.²⁹

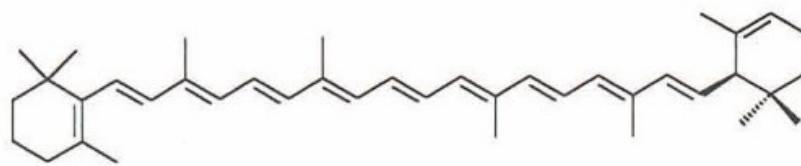


Figura 3: Estrutura molecular plana do α -caroteno ($C_{40}H_{56}$) (Fonte: Britto et al.²⁹)

O óleo de palma bruto contém aproximadamente 1 % de compostos minoritários, como fosfolipídios, metais, tocoferol, tocotrienol e carotenos. O conteúdo de carotenos totais é de 500 a 700 mg/kg,^{13,23} conforme mostra a Tabela 2, podendo ser encontrado valores maiores para ao conteúdo de carotenos totais no óleo de palma. A presença desse pigmento é responsável não apenas pela coloração alaranjada escura do óleo, mas também pela sua estabilidade oxidativa e valores nutricionais.³⁰ Os dois principais isômeros são, respectivamente, o β - e o α -carotenos, correspondendo a mais de 90 % dos carotenos totais. O processamento convencional de óleo de palma deixa cerca de 3-7 % de óleo residual na fibra do fruto, sendo que existe alto teor de carotenóides nas fibras residuais de palma prensada, cerca de 4000 a 6000 mg/Kg de carotenóides, quantidade que chega a ser seis vezes maior que o encontrado no óleo de palma obtido por processamento convencional.³⁰ Este fato faz com que a recuperação eficaz dos carotenos represente uma vantagem significativa à indústria de óleo de palma.

Tabela 2: Carotenóides presentes no óleo de palma bruto (Fonte: Basiron, 2005²³)

Carotenóides	Porcentagem
Fitoeno	1,27
cis- β -Caroteno	0,68
Fitoflueno	0,06
β -Caroteno	56,02
α -Caroteno	35,16
cis- α -Caroteno	2,49
ξ -Caroteno	0,69
γ -Caroteno	0,33
δ -Caroteno	0,83
Neurosporeno	0,29
β -Zearoteno	0,74
α -Zearoteno	0,23
Licopeno	1,30

Durante o refino do óleo de palma, nas etapas de branqueamento e desodorização são removidos os componentes que conferem cor ao óleo, sendo parte desses pigmentos removidos por adsorção em terras clarificantes e parte degradado termicamente.¹³

2.3 Adsorção

Adsorção é o processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido), chamada de adsorbato, fica retida na superfície de um sólido, chamado adsorvente.³¹ As interações envolvidas podem ter natureza física ou química. A adsorção é uma técnica de separação bem conhecida, versátil, simples e economicamente viável.³² Além de ser aplicável em clareamento de óleos é também um promissor processos para tratamento de águas.³³

O branqueamento é um processo adsortivo que visa remover pigmentos, produtos de oxidação e vestígios de metais utilizando, para isso, substâncias adsorventes.³² No branqueamento de óleo vegetal, uma variedade de adsorventes naturais como sepiolitas, bentonitas, carvão ativado, produtos à base de sílica e terras ativadas são utilizadas para adsorver β -carotenos e outros pigmentos presentes no óleo.^{32,34,35} Estas terras ativadas são compostas de minerais de argila com superfície ativada por tratamento ácido, na qual ocorre o processo de adsorção que envolve a remoção de pigmentos provenientes de carotenóides, clorofila e compostos relacionados. De maneira geral, essa ativação ácida confere maior capacidade de adsorção.²⁸ A adsorção pode ser estudada por intermédio de isotermas de equilíbrio. Os parâmetros termodinâmicos são usados para identificar a natureza do processo e, através de curvas cinéticas, é possível determinar o tempo de processamento.^{32,34}

O termo branqueamento era utilizado apenas para identificar processos de redução de pigmentos em óleos e gorduras, por tratamento com substâncias pulverizadas, chamadas de terras clarificantes ou argilas clarificantes, seguido de aquecimento, agitação e filtração para remover o sólido.³⁶ Como resultado era obtido um óleo mais claro e com maior estabilidade. Apesar de o processo realmente reduzir a coloração de óleos e gorduras por interação adsortiva, as substâncias clareadoras

também interagem com outros componentes do óleo que não são pigmentos, como ácidos graxos livres, peróxidos e fosfolipídios.³⁶

A etapa de branqueamento é influenciada por fatores como temperatura, pressão, tempo, agitação e concentração do adsorvente.³⁷ Terras ativadas são amplamente utilizadas na indústria devido ao seu baixo custo, porém, o uso de misturas de diferentes adsorventes tem sido estudado para melhorar a qualidade do óleo branqueado e aumentar a estabilidade oxidativa.³⁷

Devido à importância dos carotenos para saúde humana, diversas técnicas para recuperá-lo do óleo de palma têm sido desenvolvidas: saponificação, extração por solventes, transesterificação seguida de destilação, adsorção ou a combinação dessas técnicas.³⁸ A escolha pelo adsorvente baseia-se na habilidade do mesmo adsorver o caroteno e, se possível, de liberá-lo durante o processo de dessorção.³⁸

2.3.1 Adsorvente – Terras Clarificantes

Terras clarificantes, argilas clarificantes e terras de Fuller são termos que representam argilominerais, que podem ser usados na forma neutra ou ativada com ácido, para diminuir a intensidade de cor em óleos. Apesar de existirem 7 grupos principais de argila e ao menos 33 argilominerais, apenas a montmorilonita cálcica (bentonita) e a montmorilonita cálcica e atapulgita (homita) possuem potencial comercial como argila de branqueamento.³⁶ As montmorilonitas que possuem o cálcio como cátion trocável após tratamento com ácidos inorgânicos concentrados produzem argilas descorantes ativadas, já as montmorilonitas predominante sódicas não respondem satisfatoriamente a esse tratamento ácido, pois são decompostas totalmente pelo tratamento com ácidos inorgânicos fortes.³⁹

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, de fórmula química é $M_X(Al_{4-X}Mg_X)Si_8O_{20}(OH)_4$, (onde M representa o cátion interlamelar, sendo X= Na ou Ca), (Figura 4). O tamanho de suas partículas varia entre 2 μm a 0,1 μm , com formato de placas ou lâminas.⁴⁰

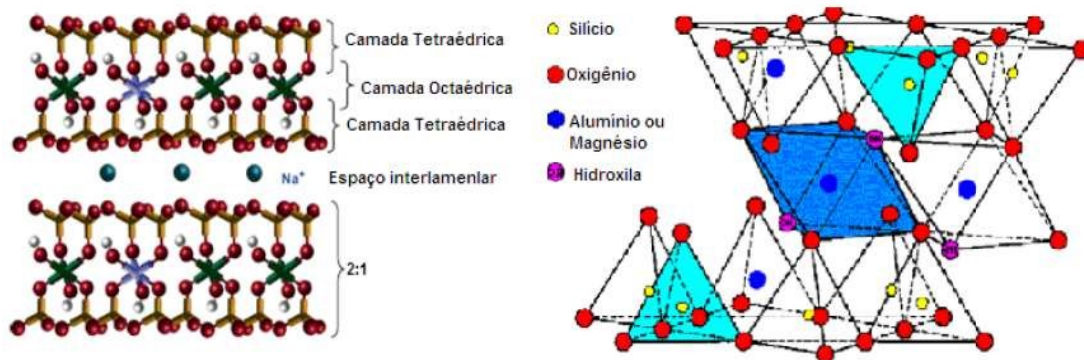


Figura 4: Estrutura montmorilonita (Fonte: Menezes⁴¹).

A ativação das terras clarificantes por ação de ácidos confere maior capacidade de adsorção.²⁸ Neste processo de ativação são utilizados os ácidos sulfúrico e o clorídrico. A ativação promove uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions por H^+ , seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e lixiviação dos cátions estruturais.⁴²

2.3.2 Isotermas de adsorção

Estudos com novos adsorventes para obter sistemas de adsorção ótimos são fundamentais para estabelecer correlações de adsorção no equilíbrio, o que é indispensável para obter parâmetros de adsorção confiáveis e comparação quantitativa do comportamento dos adsorventes em diferentes sistemas.³³ As relações de equilíbrio são comumente conhecidas com isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção representam a relação entre a concentração de adsorbato em uma fase sólida e uma fase líquida em equilíbrio.⁴³

O equilíbrio de adsorção, razão entre quantidade adsorvida e a que ainda resta em solução, é estabelecida quando a fase que contém o adsorbato permaneceu em contato com o adsorvente por tempo suficiente.³³

A concepção e o funcionamento eficiente dos processos de adsorção requerem dados do equilíbrio de adsorção para utilização em modelos cinéticos e de transferência de massa.⁴⁴ A isoterma de equilíbrio desempenha um papel importante na modelagem e análise de sistemas de adsorção, e as interações adsorvente-adsorbato são pontos

fundamentais na adsorção e contribuem para elucidar as isotermas de equilíbrio. Os parâmetros termodinâmicos são usados para identificar a natureza do processo.³⁴

As interações adsorvente-adsorbato podem ser analisadas por diversos modelos de isoterma, entre eles os de Langmuir, Freundlich, Temkin.

2.3.2.1 Langmuir

Este modelo assume que há uma cobertura monocamada do adsorbato sobre a superfície adsorvente.⁴⁴ A superfície do adsorvente é homogênea, a adsorção é localizada em sítios específicos, que pode adsorver uma única molécula de adsorbato.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorbato por unidade de massa do adsorvente, C_e concentração do adsorbato em solução no equilíbrio e q_{\max} e K_L são constantes de Langmuir relacionadas à capacidade de adsorção e razão de adsorção, respectivamente.

2.3.2.2 Freundlich

Tem uma ocupação multicamada do adsorbato sobre a superfície do adsorvente, constituindo uma superfície heterogênea.³³ Os pontos da superfície do adsorvente que possuem energia de ligação mais forte são ocupados primeiro, e a força de ligação diminui com a diminuição do grau de ocupação.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{Equação 2})$$

onde, K_F é a capacidade de adsorção do adsorvente e n se refere a valores que variam de 0 a 1, refletindo a intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície.

2.3.2.3 Temkin

Considera interações indiretas entre adsorbato e adsorvente.^{12,33} Devido a essas interações, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente com a cobertura

$$q_e = \frac{TR}{b} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{Equação 3})$$

onde,

$$B = \frac{TR}{b} \quad (\text{Equação 4})$$

onde, R é a constante do gás ideal, T e temperatura em Kelvin, K_T constante máxima de equilíbrio correspondente à máxima energia de ligação, B está relacionado ao calor de adsorção e b é o parâmetro a ser ajustado

As isotermas de equilíbrio foram formuladas com base em três abordagens fundamentais: cinética (o equilíbrio de adsorção é definido como sendo um estado de equilíbrio com as taxas de adsorção e de dessorção iguais); termodinâmica (pode fornecer informações para derivar inúmeros modelos de isotermas de adsorção); e teoria do potencial (transmite a ideia principal na geração de curva característica).³³ Porém, a tendência na modelagem das isotérmicas é a derivação em mais de uma abordagem, possibilitando diferentes interpretações físicas dos parâmetros do modelo.³³

Atualmente existem pesquisas sobre a aplicabilidade de modelos isotérmicos lineares ou não lineares na descrição da adsorção de corantes, metais pesados e poluentes orgânicos em carvões ativados, zeólitos, quitosanas, bentonitas, montmorilonitas, caulinitas e uma lista de adsorventes de baixo custo.³³

2.3.3 Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção normalmente ocorre em equipamentos descontínuos, onde uma quantidade conhecida de adsorvente é inserida, a uma temperatura e velocidade de agitação. Deste modo, é possível medir as alterações da concentração de adsorbato na fase de massa ao longo do tempo.⁴⁵

O mecanismo de adsorção pode envolver diversas etapas, como descritas por Gonsalvesh,⁴⁷ et al. i) transporte de solução em massa, que é expresso como o

transporte do adsorvido para a superfície externa do adsorvente; ii) difusão externa ou transporte de adsorbato através da camada estacionária de água, denominada camada limite hidrodinâmica, película líquida ou filme externo, que envolve as partículas adsorventes; iii) difusão intra-partícula (interna) que envolve a transferência de adsorbato para sítios dentro de partículas adsorventes; e iv) interação com os átomos da superfície do adsorvente, levando à quimiosorção ou fisisorção. Qualquer uma destas etapas pode ser a etapa mais lenta, logo, a que determina a taxa global de adsorção.

Arellano e Pendleton⁴⁶ estudaram a cinética de adsorção de CO₂ utilizando novos adsorventes híbridos baseados em zinco funcionalizado em líquido iônico. Utilizaram modelos de cinética e de difusão para elucidar a natureza das interações adsorvente-adsorbato e determinar a etapa limitante da velocidade. Seus resultados mostraram que a adsorção global controlada por difusão de filme, com difusão intraparticular promovida por maior acessibilidade ao líquido iônico dentro das redes de poros desses sistemas de adsorvente híbrido. Foram considerados os seguintes passos de transporte de massa (Figura 5): (1) difusão em massa: molecular ou auto-difusão de moléculas de CO₂ da fase de massa para uma camada de filme que envolve o adsorvente híbrido; (2) difusão de filmes: difusão de CO₂ através da película para a superfície do adsorvente; (3) difusão interparticular; (4) difusão intraparticular explorando a porosidade disponível; e (5) adsorção superficial.

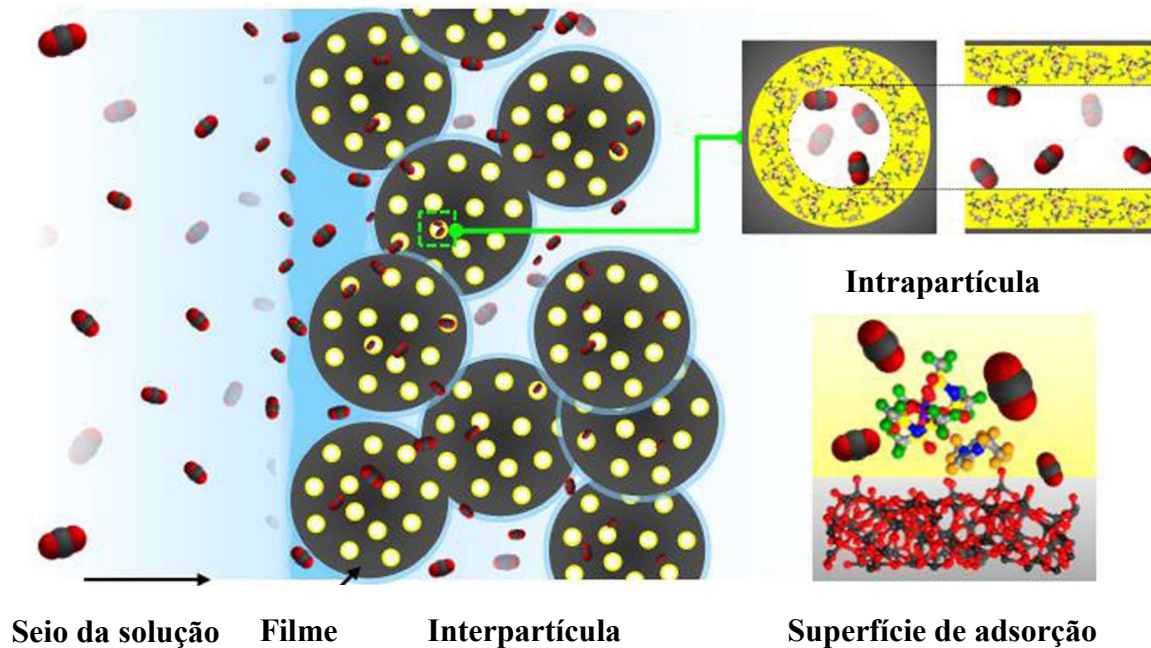


Figura 5: Etapas do mecanismo de adsorção de CO₂ em zinco funcionalizado em líquido iônico

Alguns modelos, como o de pseudo primeira-ordem (Equação 5), pseudo segunda-ordem (Equação 6) e o modelo de difusão intra-partícula de Weber-Morris (Equação 7), podem ser utilizados para estimar parâmetros a cinética de adsorção.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{Equação 5})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Equação 6})$$

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 7})$$

onde K_1 , K_2 e K_{id} representam as constantes cinéticas

A partir do modelo de difusão intra-partícula é possível determinar se o processo de adsorção é controlado por difusão, pois, acordo com Weber-Morris, se a etapa que limita a velocidade for governada apenas pela difusão intrapartícula, o gráfico de

q_t versus $t^{0,5}$ dará uma única reta com interceptação C igual a zero, e caso a adsorção seja controlada por mais de um mecanismo o gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ será multilinear.⁴⁷

2.3.4 Porosimetria de Nitrogênio

Para determinar a área superficial dos adsorventes foram utilizadas as isotermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich (DR) para área superficial e volume do microporo e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) área superficial, volume e raio do poro.

Por meio da análise BET é possível determinar a área superficial dos adsorventes utilizados por adsorção do nitrogênio em multicamadas medida em função da pressão relativa. A análise de BJH também pode ser utilizada para determinar a área de poros e o volume de poros específico utilizando técnicas de adsorção e dessorção.

Brunauer et al.,⁴⁸ em trabalho intitulado “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”, desenvolveram um modelo de isoterma para calcular a área superficial de um sólido finamente dividido. Este modelo fornece uma boa compreensão sobre a natureza dos fenômenos de adsorção, fornecendo parâmetros de adsorção que descrevem o comportamento de adsorção em multicamadas, a capacidade de adsorção monocamada e o calor de adsorção em várias camadas de adsorção.⁴⁹ O modelo isotérmico BET é descrito por:

$$\frac{x}{q(1-x)} = \frac{1}{q_m c} + \left(\frac{c-1}{q_m c}\right) x \quad (\text{Equação 8})$$

esta é a forma linear da equação, onde q_m (capacidade adsorção monocamada do adsorvente) e c que são encontrados por análise de regressão linear dos dados de adsorção experimental.

Para se determinar a distribuição do tamanho de poro pode ser utilizado o método desenvolvido por Barrett, Joyner and Halenda (BJH). Este método é baseado na equação de Kelvin e foi modificado para incluir a adsorção multicamada.⁵⁰ A quantidade total de um material adsorvida em um poro é baseada em duas

contribuições:⁵⁰ 1^a) os poros contêm uma superfície na qual podem ser formadas camadas de moléculas de adsorvente, com uma certa espessura, sendo que a espessura desta camada na superfície dos poros aumenta com o aumento p / p_0 ; 2^a) existe um raio capilar interno neste poro cujo volume é preenchido por condensação do adsorvido e não mais por formação de camada prolongada. Para determinados adsorbato, a pressão relativa à qual ocorre esta condensação de volume é determinada pelo tamanho deste raio capilar e pode ser calculada com a equação de Kelvin (rK).

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_1}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r_m} \quad (\text{Equação 9})$$

onde, γ é tensão superficial do nitrogênio líquido; T é a temperatura (77 K); V_1 o volume molar do líquido; r_m é o raio do menisco; R a Constante universal dos gases; e p/p^0 pressão relativa.

Dubinin-Radushkevich (DR) trata-se de um modelo semi-empírico, normalmente aplicado para distinguir se a adsorção em superfícies heterogêneas é de natureza física ou química. Essa isoterma é descrita pela seguinte expressão:

$$q_e = q_D \exp \left(-B_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \quad (\text{Equação 10})$$

onde, q_D é a capacidade de adsorção, e B_D é a constante de Dubinin-Radushkevich.⁴³

Uma característica do modelo Dubinin-Radushkevich reside no fato de ser dependente da temperatura, quando dados de adsorção em diferentes temperaturas são plotados em função do logaritmo da quantidade adsorvida pelo o quadrado de energia potencial, todos os dados serão dispostos em curva, denominada como a curva característica.³³

Há uma classificação da IUPAC para materiais sólidos porosos, dependendo dos tamanhos de poro predominantes: Materiais microporosos, com diâmetros de poro até 2,0 nm (20 Å); materiais mesoporosos, tendo tamanhos de poro intermédios entre 2,0 e 50,0 nm (20 a 500 Å); e materiais macroporosos, com tamanhos de poros superiores a

50,0 nm,^{51,52} (Figura 6). Com essa classificação mais os resultados fornecidos por BET, DR e BJH é possível determinar o tamanho de poro predominante em uma amostra, e assim compreender melhor seu desempenho.

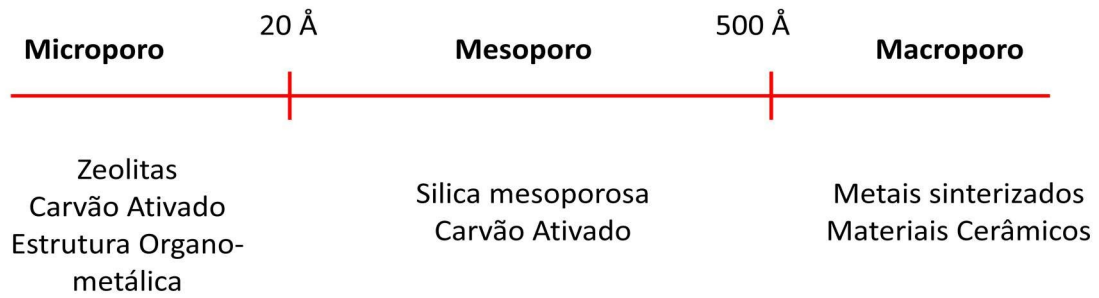


Figura 6: Classificação de tamanho de poro e exemplo de alguns materiais

Materiais e Métodos

3 Materiais e Métodos

Este trabalho foi conduzido em parceria entre o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos - LDPQ, da Universidade de Brasília e o Laboratório de Processos Químicos – LPQ da EMBRAPA Agroenergia.

3.1 Matéria-prima

Foram utilizados dois tipos de óleo de palma, óleo nativo (*Elaeis guineenses*) e óleo híbrido – resultante da hibridização entre as espécies africana (*Elaeis guineenses*) e o Amazônica (*Elaeis oleifera*), ambos gentilmente cedidos pela empresa Denpasa (Pará, Brasil).

Neste caso foi estudada a adsorção de carotenos presentes no óleo de palma híbrido em terra clarificante neutra Pure Flo B-80 (Oil Dri.) e ácida Tonsil 210FF Optimum (Clariant). O Pure-Flo (neutro) é um adsorvente ativo natural que contém em sua matéria-prima um híbrido de homita e esmectita. O Tonsil 210FF (ácido) é formado pela ativação ácida da bentonita, sendo este um mineral cujo principal constituinte é o argilomineral montmorilonita.^{53,54} Ambos são adsorventes comerciais amplamente utilizados na indústria de refino de óleos vegetais.

3.2 Equipamentos e Reagentes

Os seguintes equipamentos e reagentes foram utilizados neste trabalho de pesquisa:

- Balança analítica; Marca/modelo: GEHAKA
- Balança analítica; Marca/modelo: Bioprecisa – FA 2104N.
- Balança analítica; Marca/modelo: Mettler Toledo – AB 265/S FAC
- Rota evaporador; Marca/modelo: Buchi - R 210.
- Rota evaporador; Marca/modelo: GEHAKA RD 180.
- Chiller de recirculação; Marca/modelo: Buchi - F 108.
- Bomba de vácuo; Marca/modelo Buchi - V-700.

- Homogeinizador Ultraturrax; Marca/modelo: IKA - T25DS32.
- Homogeinizador; Marca/modelo: TURRATEC TE-102.
- Espectrofotômetro multimodal com absorvância UV/Vis; Marca/modelo: Molecular Devices - Spectramax m3.
- Prensa para pastilhador; Marca/modelo: Shimadzu- SSP-10A.
- Espectrofotômetro de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier; Marca/modelo: Shimadzu - Affinity-1.
- Metalizador; Marca/modelo: Balzers/SCO050
- Microscópio de Varredura Eletrônica; Marca/modelo: JEOL-JSM-7001F
- Espectrofotômetro UV/Vis/NIR; Marca/modelo: Varian - Cary 5000.
- Analisador de tamanho de poro e área superficial; Marca/modelo: Quantachrome Instruments – Nova 2200e.
- Adsorventes:
 - Pure Flo B-80 (Oil Dry);
 - Tonsil 210FF Optimum (Clariant)
- N-hexano 99 % grau de pureza HPLC/UV; Marca Dinâmica.
- β -caroteno (Sigma-Aldrich, lote MKBQ6333V).

3.3 Métodos

3.3.1 Caracterização dos Adsorventes por Porosimetria de Nitrogênio

Nesta análise as amostras foram inseridas no equipamento que fornece os dados de BET, DR e BJH. A amostra é seca, no próprio equipamento, por duas horas a 100 °C. Depois é transferida para um recipiente porta-amostras onde são obtidas as isotermas. O gás utilizado para análise foi o N₂ a -196 °C de temperatura. São aplicadas 20 diferentes pressões e o equipamento fornece como o gás interage com a superfície do adsorvente em cada uma dessas pressões.

3.3.2 Análise da Morfologia dos Adsorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Devido à necessidade de interação do feixe de elétrons com a amostra, é importante que as amostras sejam condutoras. Deste modo, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como a deposição de íons. Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem. Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au). Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão pré-determinada e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra. Esse processo de deposição ocorre em equipamentos chamados metalizadores.⁵⁵

Das reações para obtenção das isotermas foram reservados os resíduos sólidos resultantes da filtração das etapas com 3 % de adsorventes. Considerando as três temperaturas de trabalhos e os adsorventes neutro e ácido. Os papéis filtro com os sólidos foram armazenados em placas de Petri. Para realizar as análises, as placas foram encaminhadas à secagem em estufa a vácuo, a 50 °C por 48 horas e, posteriormente, transferidas para frascos de vidro e armazenadas em dessecador.

As amostras dos adsorventes puros e dos resíduos foram fixadas em fita de carbono aderida a um porta-amostra e armazenadas no dessecador. Em seguida, foram metalizadas em metalizador por 2 minutos e 30 segundos a 40 μA , com uma fina camada de ouro com espessura de aproximadamente 10 nm.

A morfologia dos adsorventes comerciais e do resíduo sólido da filtração das reações das isotermas (adsorvente + óleo após reação) foram analisadas no equipamento JEOL-JSM-7001F no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília. A tensão aplicada para as análises foi 10 kV e corrente de 120,4 μA . Para os adsorventes puros foram utilizados aumentos de 100 a 50 000 vezes. Para os resíduos, os aumentos foram de 100, 200, 500 e 1000 vezes.

3.3.3 Análise das interações Adsorvente-adsorbato por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A maioria dos espectrômetros de bancada FTIR é do tipo de feixe único. Para se obter o espectro da amostra, primeiro obtém-se um espectro do fundo (“background”) (solvente, água presente no ambiente e dióxido de carbono). Depois, é obtido o espectro da amostra. Finalmente, a razão entre o espectro de feixe único da amostra e o espectro do fundo é calculada e a absorvância versus o comprimento de onda é registrada.³¹

Instrumentos de FTIR apresentam como vantagens sobre os espectrômetros dispersivos uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exata, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria (radiação do instrumento que está fora da banda de comprimento de onda escolhida) e emissão infravermelha.

Com esta técnica o objetivo é observar alterações no espectro dos adsorventes puros e após interação com o óleo de palma híbrido.

Com as análises de FTIR, pretende-se compreender os tipos de interações ocorridas entre óleo e adsorvente, carotenos e adsorventes.

Das amostras preparadas para estudo da morfologia por MEV, uma fração de cada foi utilizada para se obter dados de infravermelho.

As amostras foram preparadas em forma de pastilhas. Para confecção destas pastilhas foram pesados aproximadamente 99 mg de brometo de potássio (KBr) e 1 mg de cada amostra de resíduo e de cada adsorvente, de modo a obter pastilhas com, aproximadamente 100 mg. Após serem pesadas, foram transferidas para almofariz e macerados até obter aparência homogênea. Com auxílio de uma prensa, essas amostras foram transformadas em pastilhas. Os espectros foram registrados com 32 “scans”, resolução de 4 cm⁻¹ e frequência de 4.000 e 400 cm⁻¹

Deste modo, cada adsorvente rendeu quatro tipos de amostras, do adsorvente puro, do tratamento de 90 °C, 105 °C e 120 °C. Foram obtidos espectros de infravermelho, FTIR, em um espectrofotômetro de infravermelho médio com transformada de Fourier.

3.3.4 Determinação da Acidez Livre do Óleo de Palma Híbrido e Nativo

Para determinar a acidez das amostras de óleo de palma foi utilizada a titulação colorimétrica com solução padronizada de NaOH, de acordo com o método a frio 2201 da IUPAC (1979). O procedimento foi realizado em triplicata para os óleos nativo e híbrido.

Para determinação do teor de acidez do óleo de palma híbrido e nativo, foi preparada uma solução etanólica de hidróxido de sódio 0,1 M. Foi pesado aproximadamente 4,0 g de NaOH, que foi transferido para balão volumétrico de 1 L. Esta foi diluída para obter uma solução de concentração 0,01 M, que foi posteriormente padronizada com soluções aquosas de biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) de aproximadamente 0,01 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. Padronização foi feita em triplicata.

Foram pesadas, em Erlenmeyers, três alíquotas de óleo de palma híbrido e três do óleo nativo, aproximadamente, 0,3 g cada. Ao óleo foi adicionado indicador fenolftaleína. Cada fração do óleo foi titulada com a solução padronizada de hidróxido de sódio. Os volumes de viragem foram anotados para se calcular a acidez média do óleo.

A porcentagem de acidez livre, (AGL (%)), foi determinada conforme a Equação 9.

$$\text{AGL}(\%) = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \bar{M}_{\text{ácido}}}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

onde,

V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio utilizado na titulação.

N = Normalidade da solução de hidróxido de sódio

$m_{\text{óleo}}$ = massa do óleo

$\bar{M}_{\text{ácido}}$ = massa molar do ácido oleico = ácido graxo (282,46 g.mol⁻¹)

282,46 massa do ácido oleico

3.3.5 Análise de Carotenos Totais

Os carotenos totais nas amostras de óleo foram determinados por espectrometria UV-Vis medindo a absorvância a 455 nm das amostras diluídas em hexano, de acordo com o método proposto por Silva et al.¹²

As absorvâncias de soluções-padrão contendo concentrações conhecidas de β -caroteno foram utilizadas para construir a curva de calibração. A intensidade da cor de cada solução gera um valor de absorvância, que é colocada no eixo vertical do gráfico da curva de calibração. As concentrações de β -caroteno em cada solução-padrão correspondem às linhas verticais da curva de calibração. Sendo essa curva utilizada para determinar as concentrações de caroteno no óleo de palma e nos adsorventes. Isto é feito localizando as absorvâncias das amostras preparadas a partir do óleo de palma no eixo das absorvâncias do gráfico e depois lendo as concentrações correspondentes no eixo das concentrações.³¹

Foram pesados 2,42 mg de padrão de β -caroteno (Sigma-Aldrich) em balança analítica, a amostra foi solubilizada com n-hexano e transferido para balão volumétrico de 50 mL, resultando em uma solução estoque de concentração aproximada de 50 mg/L. A partir dessa solução padrão foram preparadas 10 diluições com concentrações variando de 1 a 10 mg/L.

Destas soluções diluídas foi feita a leitura em espectrofotômetro multimodal com absorvância UV/Vis (Molecular Devices), sendo realizada varredura de 230 a 600 nanômetros.

Com os valores de absorvância obtidos em 455 nm e a concentração das soluções foi construída a curva de calibração para o β -caroteno.

3.3.6 Teste de Degradação de Carotenos

Com o teste de degradação, o objetivo é determinar o percentual de caroteno que é adsorvido pelos adsorventes e o que é degradado pelo efeito da temperatura.

As amostras foram preparadas seguindo o mesmo rito de preparo das isoterma, porém não houve adição do adsorvente e o tempo em que o balão com amostra voltava para o evaporador rotatório variou de 5 minutos até 120 minutos.

Os experimentos foram realizados em três condições de temperatura, 90 °C, 105 °C e 120 °C.

3.3.7 Cinéticas de Adsorção

O preparo seguiu o mesmo rito de preparo das amostras da isoterma, porém foram utilizados 5 % (2,5 g) de adsorvente em cada tempo testado. Após a adição do adsorvente, o balão com amostra foi levado novamente ao evaporador rotativo por diferentes tempos (variando de 0 a 120 minutos). As amostras foram filtradas e de cada, retirada uma alíquota que foi acondicionada em frascos de vidro e armazenado em freezer (-18 °C) para posterior leitura de UV/Vis.

Os experimentos foram realizados em três condições de temperatura, 90 °C, 105 °C e 120 °C.

3.3.8 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção. São curvas que indicam a eficiência com a qual o adsorvente adsorverá o soluto, foram construídas a partir do programa Origin Pro 8®. Os modelos utilizados para descrever as isotermas de adsorção foram os de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os parâmetros dos modelos foram ajustados utilizando a ferramenta Curve Fitting do software Matlab®, através de regressão não-linear.

As experiências de adsorção em batelada foram realizadas de acordo com a metodologia adaptada de Silva et al.,¹² reproduzindo o branqueamento industrial de óleo de palma. Em cada ensaio, foram pesados 50 g de óleo de palma bruto em balões de fundo redondo de 250 mL. Em seguida, foram realizados os seguintes passos: adição de 0,3 % m/m de ácido cítrico, como uma solução aquosa a 30 % m/m, agitação com alta tensão de cisalhamento a velocidade de 14000 rpm por 1 minuto; o balão foi levado ao evaporador rotativo, em banho de silicone por 15 minutos e velocidade constante de 70 rpm. Foi utilizado silicone no banho por possibilitar melhor controle e estabilidade na temperatura. Após 15 minutos foi adicionado o adsorvente selecionado (terra de clarificante) variando de 0 % a 9,0 % m/m; Manutenção da mistura nas temperaturas de realização dos experimentos; aplicando vácuo (<100 mbar de pressão absoluta) durante 30 minutos. O processo de adsorção foi interrompido para remoção da terra clarificante por filtração a vácuo sobre funil Buchner e filtro de papel. Alíquotas do óleo filtrado

foram transferidas para frascos com tampa e mantidos em freezer (-18 °C), para posterior leitura de UV.

Os valores de absorvância a 455 nm foram utilizados para obter os valores de C_e em cada concentração de adsorvente. Também foram feitas leituras para o óleo sem tratamento. Para calcular C_e :

$$C_e = \frac{A \cdot V_{\text{solução}}}{y \cdot m_{\text{óleo}}} \quad (\text{Equação 11})$$

onde, C_e é concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio, A é absorvância em 455 nm, V é o volume da solução (mL), y parâmetro obtido na curva de calibração e $m_{\text{óleo}}$ é a massa pesada para preparar a solução (g).

Foram realizados experimentos de branqueamento utilizando óleo de palma híbrido (hibridação interespecífica de *Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*).

3.3.9 Leituras de UV das Isotermas de Adsorção, Cinéticas de Adsorção e Teste de Degradação de Carotenos

Das amostras das isotermas, cinéticas e degradações, foram realizadas leituras em espectrofotômetro UV/Vis. E com os valores de absorvância obtidos, foram calculada a concentração de caroteno presente óleo após os tratamentos (C_e) e a concentração de caroteno nos adsorventes (q_e).

Foram pesados em balões volumétricos de 10 mL quantidade das amostras (das isotermas de adsorção, cinética de adsorção e teste degradação de carotenos) de modo a obter soluções com absorvâncias variando entre 0 e 1. As amostras foram solubilizadas em n-hexano.

Para o branco do equipamento foi utilizando o n-hexano. Tanto para leitura do branco quanto as amostras foi utilizada um cubeta de quartzo de 3,5 mL, 10 mm de caminho óptico (KASVI). Para obtenção das absorvâncias, foi feita uma varredura de 230 a 600 nm. Com os valores de absorvância obtidos foi construído o espectro das amostras.

Resultados

4 Resultados

4.1 Caracterização dos adsorventes por BET, DR e BJH

Essas análises fornecem informações para compreender o comportamento dos adsorventes durante o processo de adsorção.

Tabela 3: Tabela com os resultados da caracterização dos adsorventes.

		NEUTRO	ÁCIDO
BET	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	140	256
DR	Volume do microporo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,119	0,235
	Área superficial do microporo ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	334	661
	Energia de adsorção ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	4,438	4,051
BJH Adsorção	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	63	161
	Volume do poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,334	0,322
	Raio do poro (Å)	17	17
Dessorção	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	81	238
	Volume do poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,342	0,356
	Raio do poro (Å)	19	19

Por BET, o adsorvente ácido mostrou área superficial quase duas vezes maior que a do adsorvente neutro. O volume total de microporos foi determinado pela técnica DR, sendo obtidos 0,119 e 0,235 cm^3/g , para os adsorventes neutro e ácido, respectivamente. O volume médio e o raio do poro foram determinados pela técnica BJH. Pode ser observado que não houve diferença no diâmetro dos poros de ambos adsorventes, assim como pequenas diferenças no volume médio dos poros.

Pela classificação da IUPAC, materiais com menos de 20 Å de diâmetro são considerados microporosos. As isotermas de BJH mostram que ambos os adsorventes possuem diâmetros iguais de 17 Å, ou seja, são microporosos, porém o volume de microporo do adsorvente ácido muito superior ao adsorvente neutro.

4.2 Análise de Alterações na Morfologia dos Adsorventes após Interação com óleo de Palma por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para se estudar a morfologia dos adsorventes comerciais Tonsil 210 FF e Pure Flo B-80, além de alterações na morfologia destes materiais após reação com o óleo de palma em diferentes temperaturas, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. Primeiro foram realizados os aumentos dos adsorventes puros, esses variaram de 100 vezes a 50.000 vezes. Alguns dos aumentos dos obtidos para o Tonsil são mostrados na Figura 7.

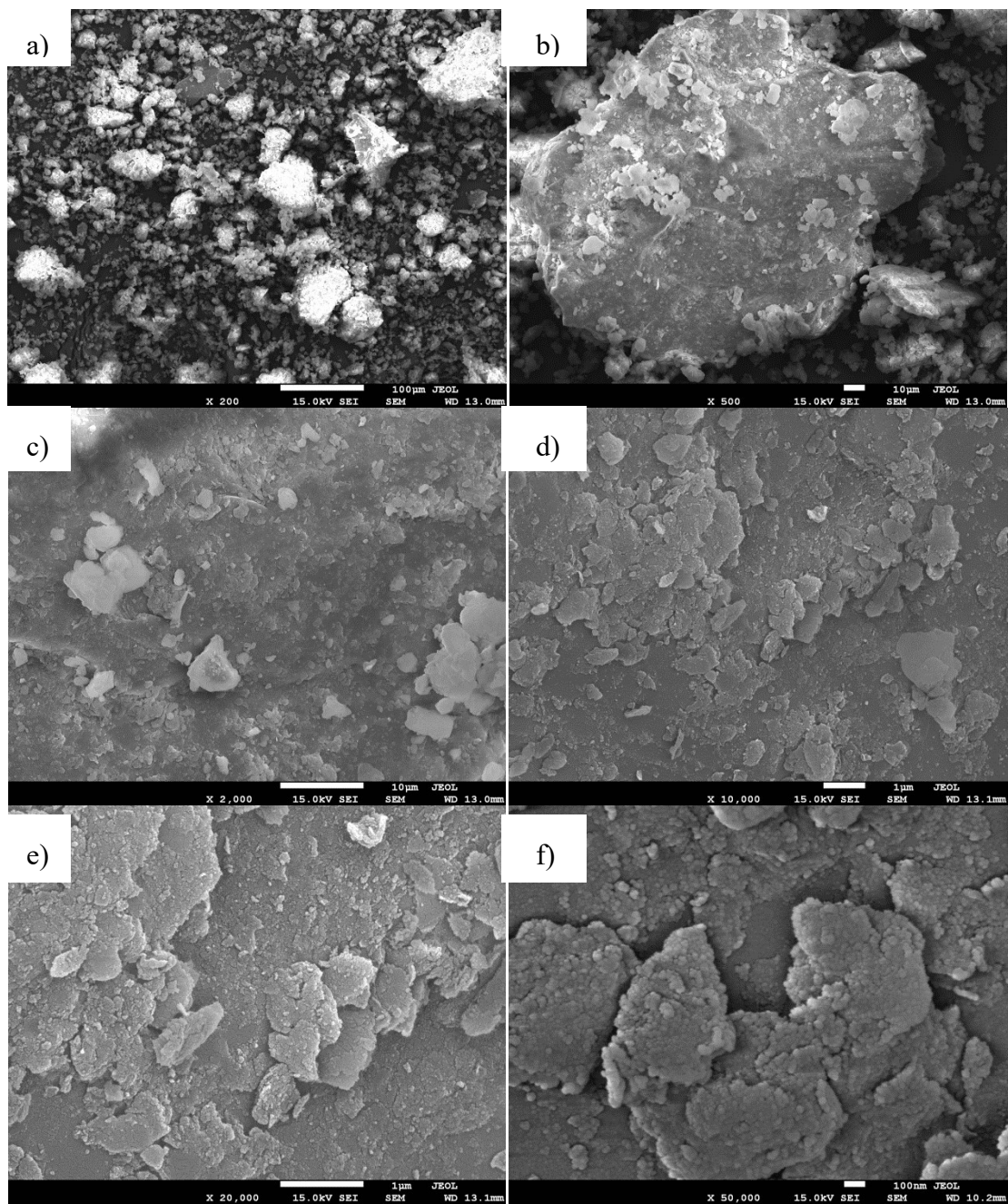


Figura 7: Micrografias obtidas para o adsorvente ácido - Tonsil 210 FF - puro. Ampliações de: a) 200 b) 500 c) 2.000 d) 10.000 e) 20.000 e f) 50.000 vezes.

Os mesmos aumentos realizados para o adsorvente ácido foram repetidos para o adsorvente Pure Flo B-80, (Figura 8).

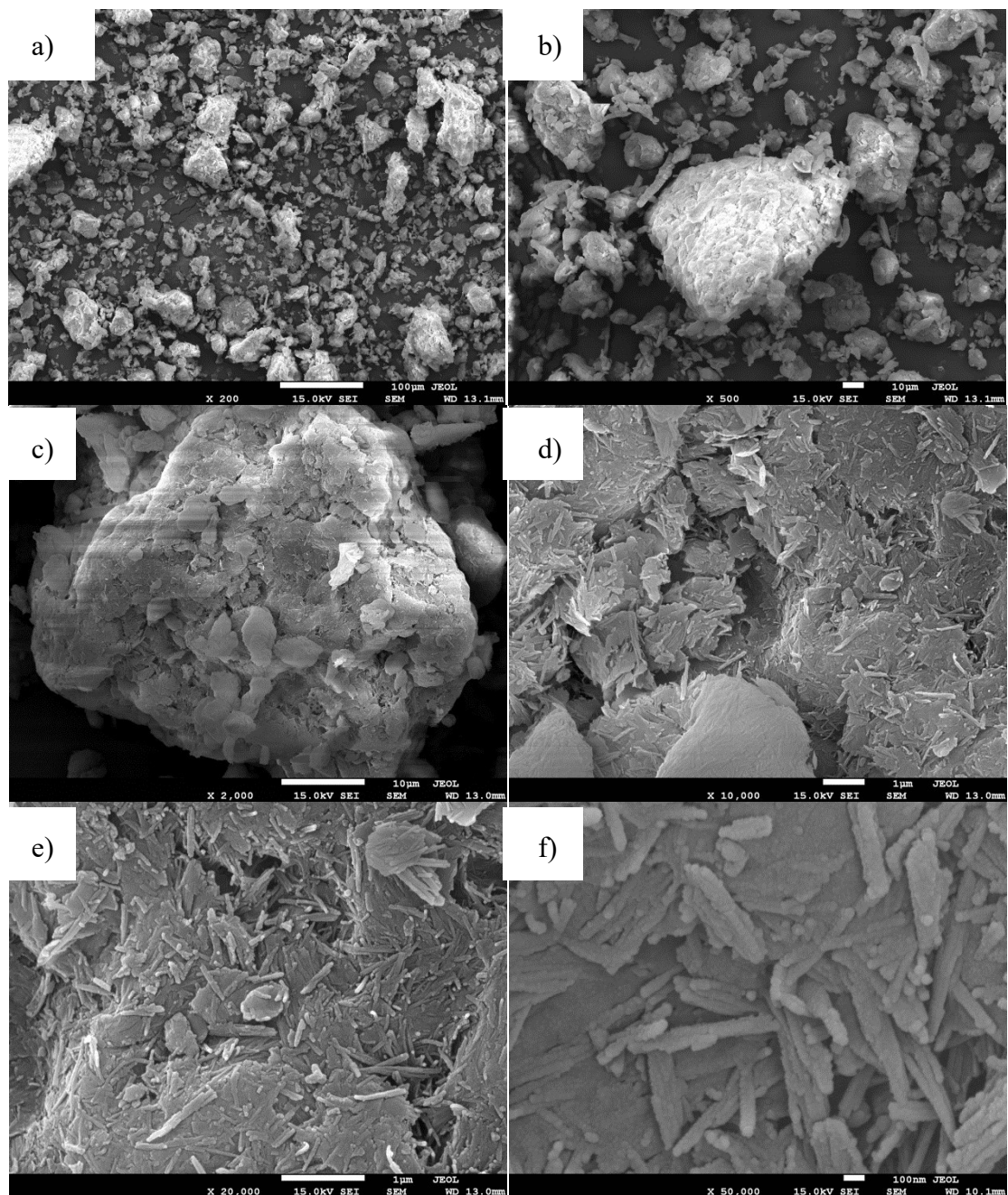


Figura 8: Micrografias obtidas para o adsorvente neutro - Pure Flo B-80 - puro. Ampliações de: a) 200 b) 500 c) 2.000 d) 10.000 e) 20.000 e f) 50.000 vezes.

Puderam ser observadas diferenças morfológicas entre os dois adsorventes. A existência dessas diferenças é importante, pois pode ser usada como mais um critério para explicar e compreender os comportamentos diferentes desses materiais na adsorção

dos carotenos do óleo de palma. Em ambos adsorventes pode se observar que as partículas que os constituem não apresentam tamanhos e formas regulares. O Tonsil é formado por placas sobrepostas, sendo estas placas constituídas por pequenos grânulos, (Figura 7). O Pure Flo, por sua vez, é constituído por pequenos filamentos que formam aglomerados (Figura 8). Essas pequenas diferenças morfológicas nas partículas que constituem os materiais podem explicar as diferenças na eficiência de adsorção de carotenos, por exemplo, fazendo com que o adsorvente que sofreu o tratamento ácido apresente uma maior área superficial de contato. De fato, como foi constatado nas análises de porosimetria em nitrogênio, o adsorvente ácido apresentou área superficial muito maior que o adsorvente neutro, sendo quase o dobro do valor. Além disso, o volume do microporo do adsorvente ácido é mais que o dobro do tamanho do encontrado para o adsorvente neutro.

Dos experimentos de equilíbrio, foram obtidos resíduos resultantes da etapa de filtração que permaneceu retido no papel de filtro. Além dos adsorventes puros, também foi feita a análise desses materiais, (Figuras 9 e 10). Foram realizados aumentos de 100 a 1.000 vezes, sendo que a imagem perdia resolução em aumentos superiores.

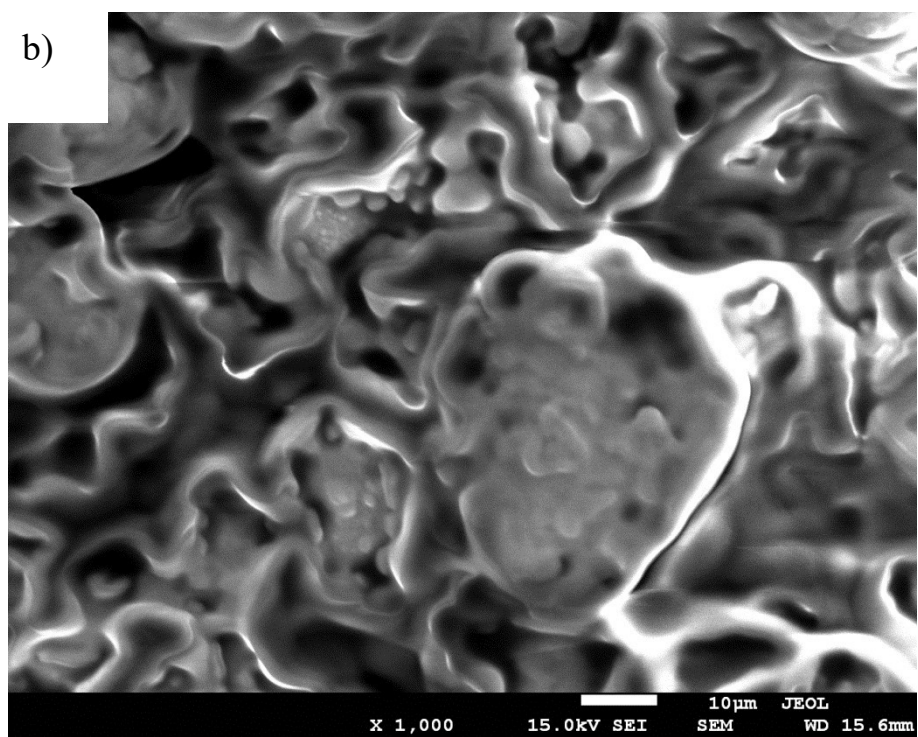
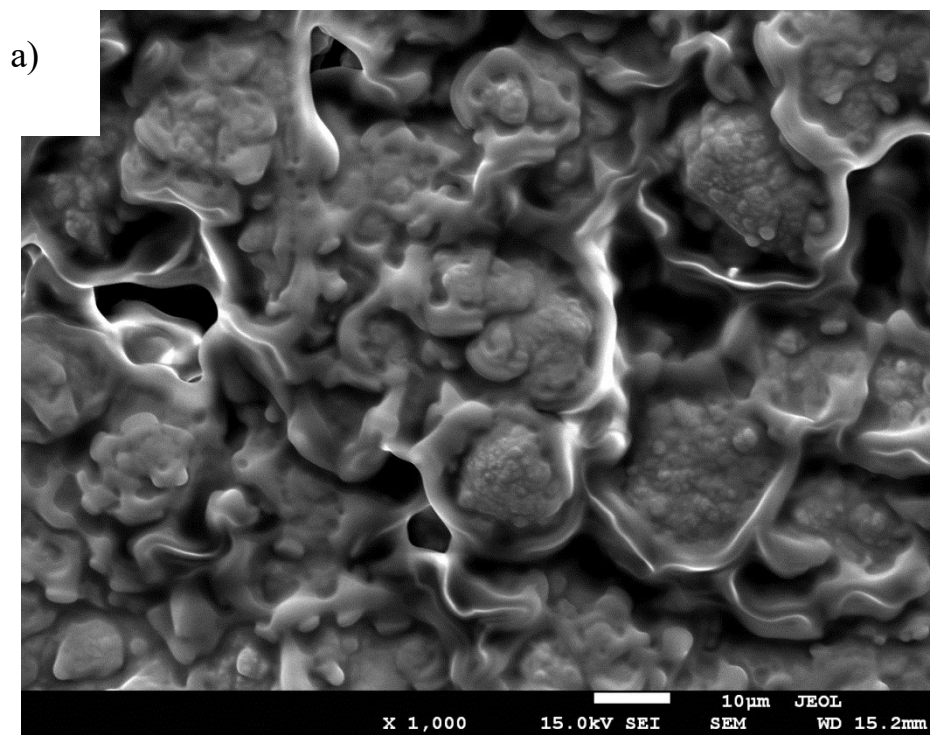


Figura 9: Micrografias do óleo com adsorvente ácido, aumentos de 1.000 vezes - a) 105 °C e b) 120 °C.

A amostra de 90 °C do resíduo com adsorvente ácido não mostrou bons resultados para os aumentos testados, não houve repetição da análise por problemas no equipamento.

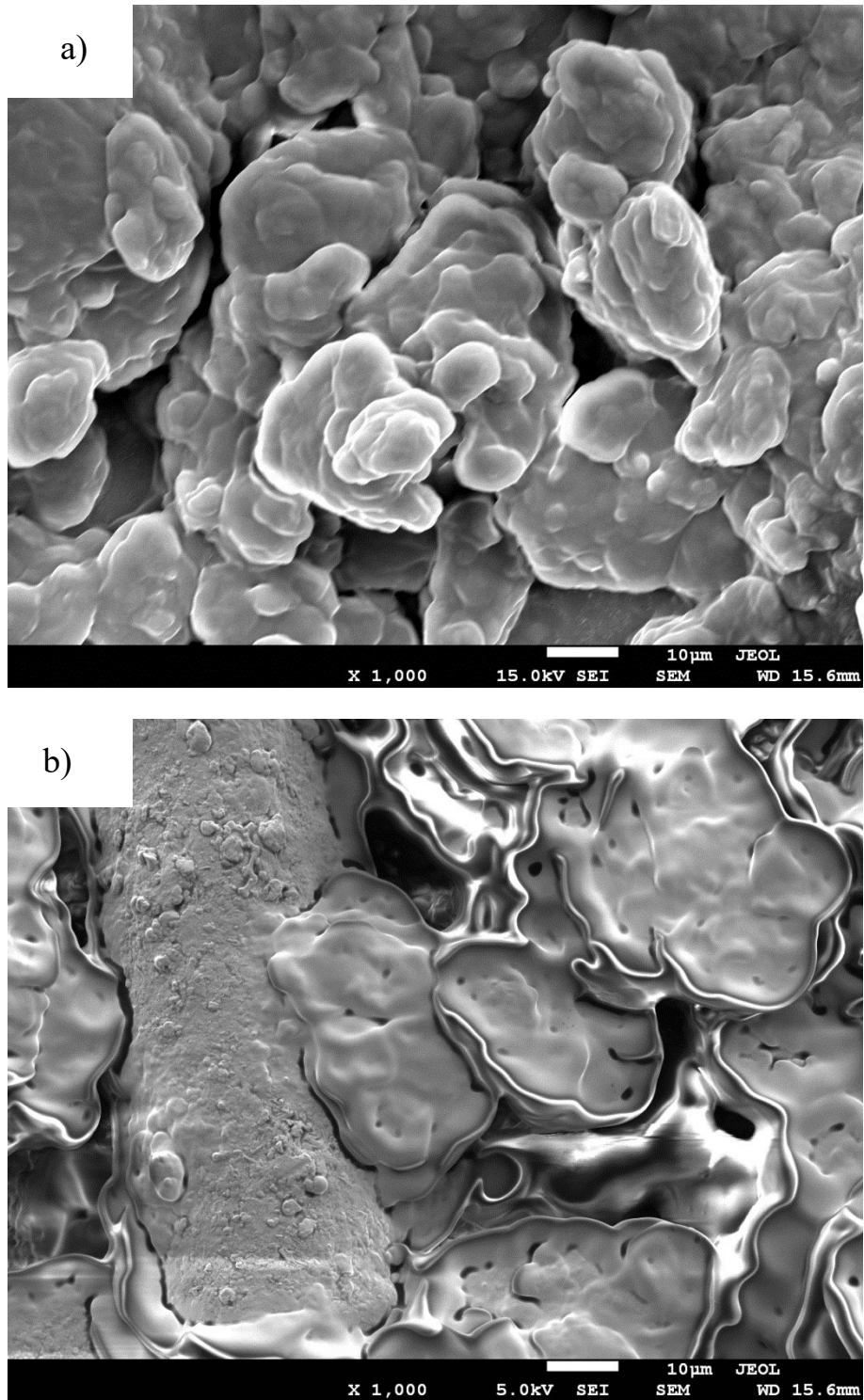


Figura 10: Micrografias do óleo com adsorvente neutro, aumentos de 1.000 vezes - a) 90 °C
b) 105 °C

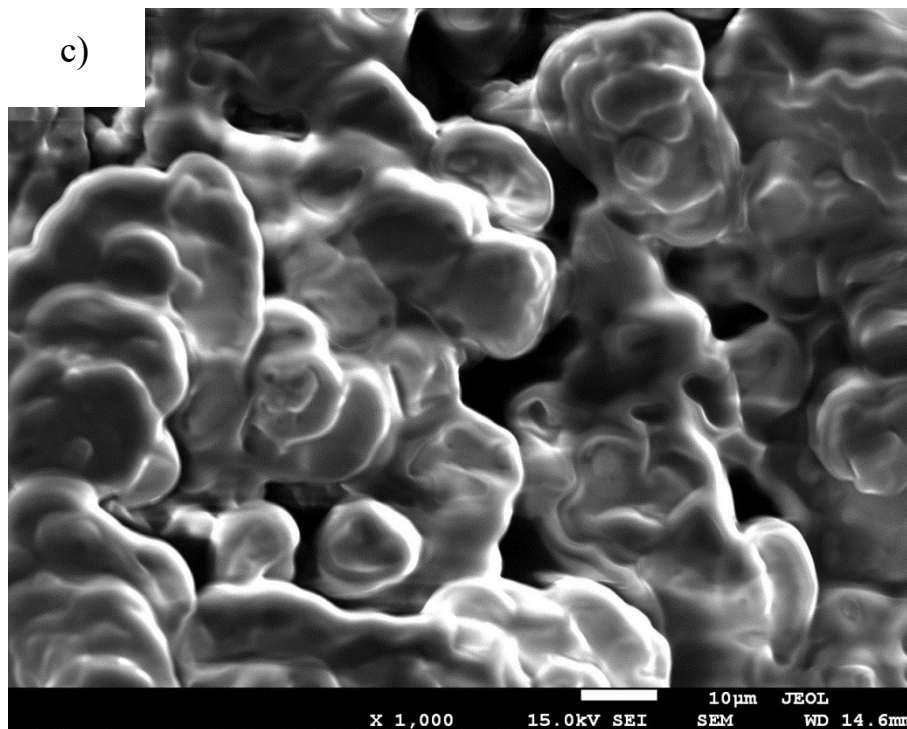


Figura 10 (continuação): Micrografias do óleo com adsorvente neutro, aumentos de 1.000 vezes - c) 120 °C.

Das micrografias obtidas para o óleo com o adsorvente, foi observada a formação de camada sobre a superfície do adsorvente, conferindo aspecto diferente das micrografias do adsorvente puro, a morfologia ficou com um aspecto mais arredondado. Apesar dessas diferenças observadas, as micrografias dos resíduos não forneceram informações para compreender como ocorre a adsorção dos carotenos do óleo pelo adsorvente.

4.2.1 EDS

Durante a análise do adsorvente Pure Flo B80 foi observado na imagem, em mais de um ponto, a presença de material com morfologia diferenciada do restante da amostra, com aspecto poroso, indicado por setas na Figura 11, logo foi feita análise de Espectroscopia por dispersão (Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy) da mesma e também dos adsorventes puros para comparação. Essa é uma ferramenta do MEV que permite determinar a composição da amostra em pontos específicos da imagem. A

Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a composição de ambos adsorventes e de dois pontos do adsorvente neutro que apresentaram morfologia diferenciada, chamados de pontos #1 e #2, (Figura 11).

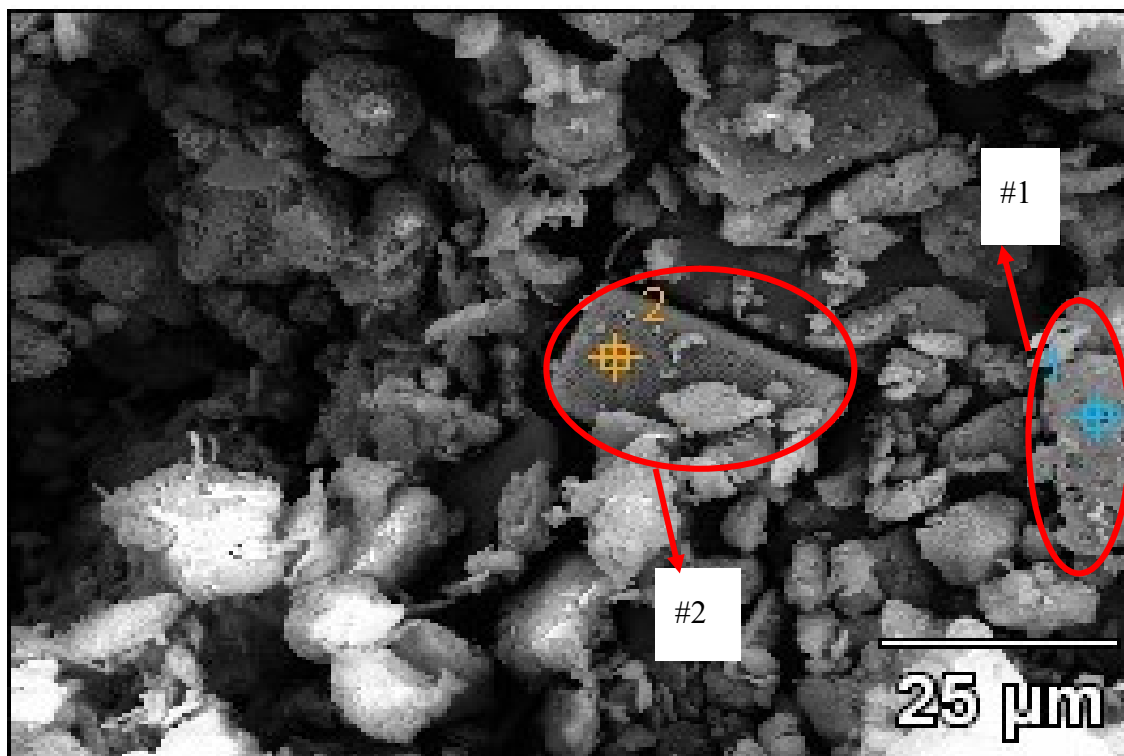


Figura 11: Adsorvente neutro, material com morfologia diferente (aumento 1.000 vezes)

Tabela 4: Análise EDS, composição elementar das amostras d adsorvente.

Elemento	Composição %			
	#1	#2	Adsorvente Neutro	Adsorvente Ácido
C	9,07	2,02	20,00	3,98
O	28,97	20,11	5,74	25,35
Mg	1,73	0,47	--	0,73
Al	3,76	0,75	1,17	4,77
Si	22,13	29,50	6,61	24,92
K	0,59	--	--	1,15
Au	26,0	40,9	66,48	39,11
Ca	0,37	--	--	--
Fe	2,33	--	--	--
Cu	4,46	6,24	--	--
Total	100	100	100	100

O ouro presente nos resultados é do processo de metalização das amostras. As amostras foram metalizadas pelo mesmo período de tempo, porém a deposição pode não ter ocorrido de forma uniforme, o que explica a diferença de sua quantidade nas amostras. Os pontos #1 e #2 diferem do neutro pela presença de magnésio e cobre, o #1 também apresenta pequena quantidade de potássio, cálcio e ferro. Como o adsorvente neutro apresentou, em mais de um ponto os materiais com a morfologia diferente, considera-se que esse adsorvente é mais heterogêneo que o ácido. Não se pode afirmar que seja impureza, pois a constituição desses pontos #1 e #2 não apresentou elementos diferentes do esperado para o tipo de mineral que o constitui. O adsorvente ácido apresenta como componentes majoritários oxigênio e silício.

4.3 Análise da Interação do Óleo de Palma com os Adsorventes por Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

Para caracterizar os adsorventes e compreender a eficiência dos mesmos na adsorção de carotenos do óleo de palma, foi feita a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR. Os espectros foram obtidos na região de infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} . Além dos adsorventes puros, foi feita a análise com os resíduos resultantes da etapa de filtração da isotema com 3 % de adsorvente (Figura 12). Também foram obtidos os espectros de infravermelho ⁵⁶ para óleo de palma, tanto o híbrido quanto o nativo.

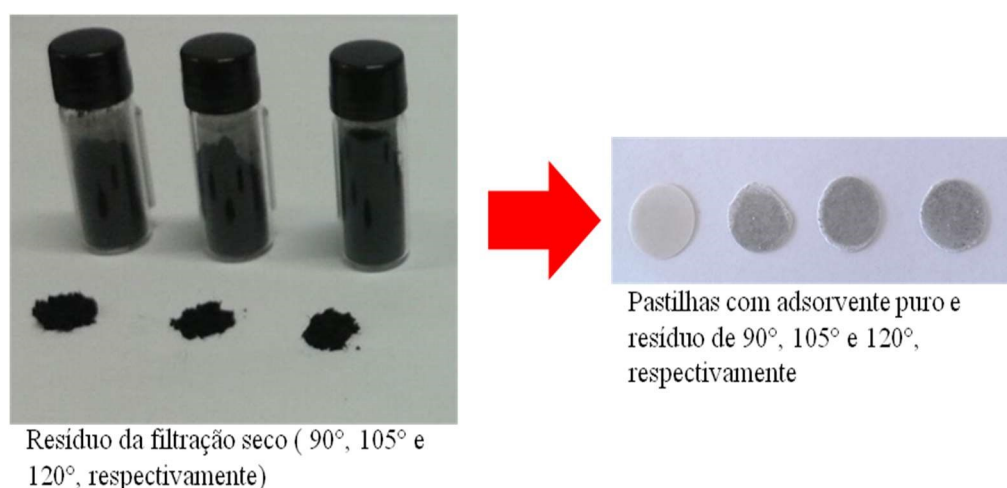


Figura 12: à esquerda resíduo da filtração já seco em estufa; à direita pastilhas do adsorvente puro e dos resíduos. Amostras das reações de isotermas com 3 % de adsorvente neutro Pure Flo.

Foram obtidos valores de comprimento de onda e transmitância, com os quais forma produzidos os espectros de infravermelho no programa Origin8®. Para entender as alterações após as reações de isotermas, os gráficos foram construídos de modo a possibilitar comparações entre os espectros de infravermelho: dos óleos híbrido e nativo, (Figura 13); dos adsorventes ácido e do neutro puros (Figuras 14); dos adsorventes puros e dos resíduos, ou seja, resíduos de 90 °C de cada adsorvente;

resíduos de 105 °C de cada adsorvente; e resíduos de 120 °C de cada adsorvente, (Figura 15, 16 e 17, respectivamente).

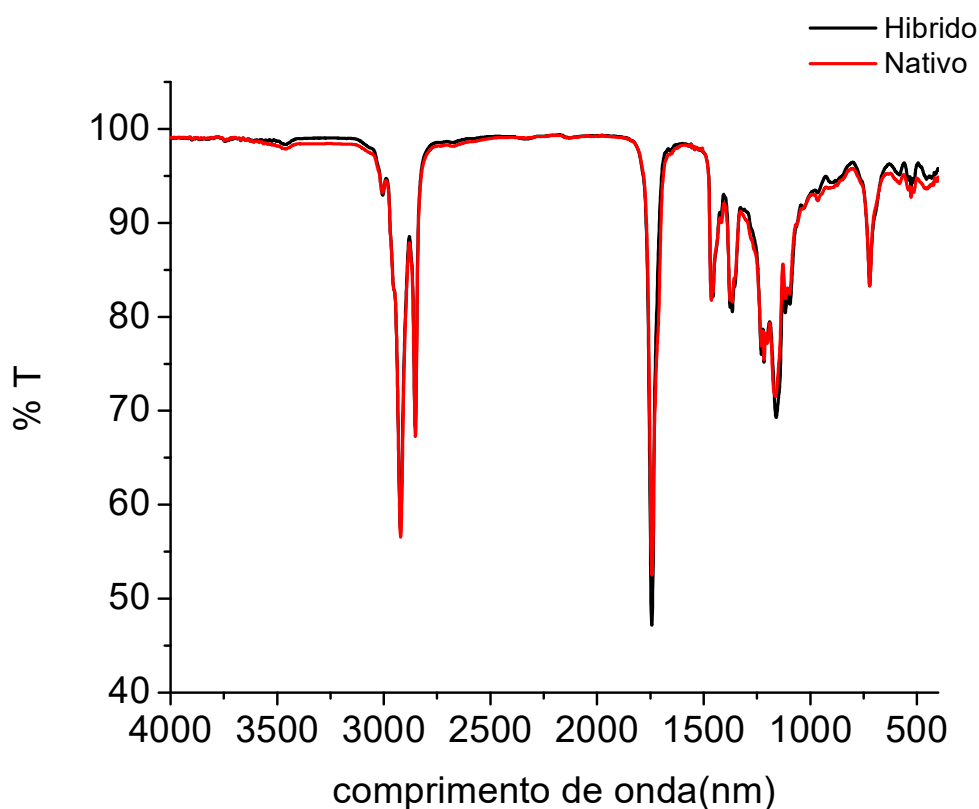


Figura 13: espectro de infravermelho comparativo entre o óleo nativo e o híbrido.

Cada óleo comestível apresenta uma banda de absorção características no FTIR na região chamada de impressão digital, e no caso do óleo de palma aparece um pico nas regiões de frequência de 1800-1700 cm^{-1} ,⁵⁶ sendo essa banda atribuída à frequência de absorção do grupo carbonila. 720 cm^{-1} absorção característica de cadeia alifática de ácido graxo.⁵⁷ Os óleos estudados apresentaram esse pico em aproximadamente 1750 cm^{-1} .

Comparando os espectros, não foi observadas diferença significativa entre as bandas obtidas para o óleo híbrido e o nativo, apenas sutil diferença nas intensidades dos picos na região de impressão digital entre 500 e 1000 cm^{-1} . De fato, a diferença de composição do óleo obtidos dos dois cultivares é principalmente no tamanho da cadeia e no número de insaturações dos ácidos graxos que os compõem, sendo que a análise de infravermelho não se mostrou sensível para detectá-las.

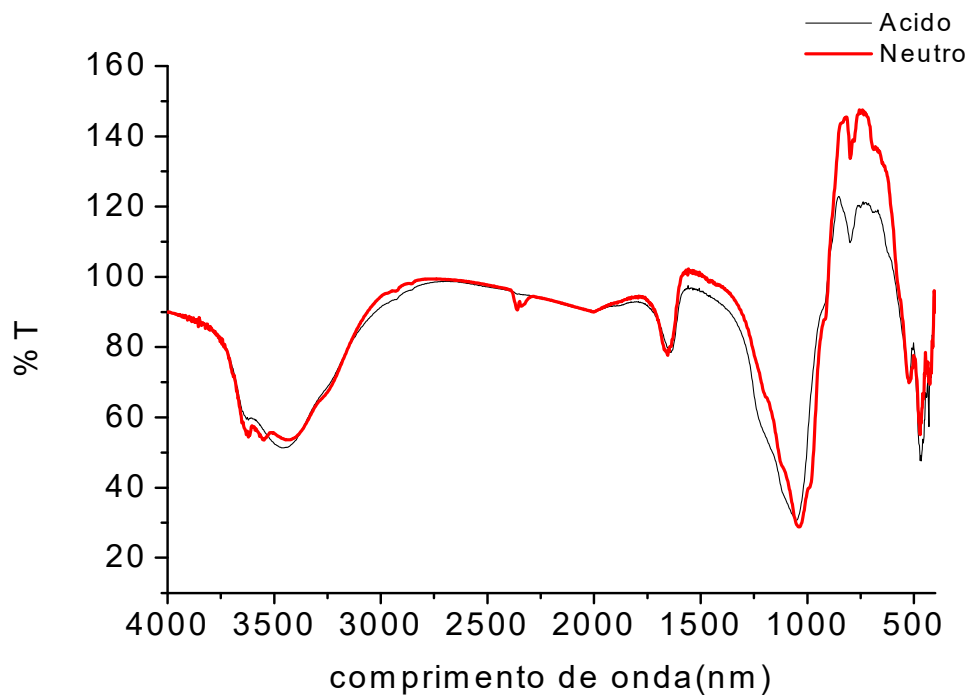


Figura 14: espectro de infravermelho comparativo entre os adsorventes ácido e neutro.

Nos espectros de infravermelho dos adsorventes foram observados bandas de 3700 a 3400 cm^{-1} estiramento do grupo OH da água e em 1654 desdobramento da ligação H–OH; em 1040 sinal forte do estiramento da ligação Si–O–Si; 914 cm^{-1} estiramento de vibração da ligação Al–O–(OH); 798 cm^{-1} vibração de dobramento de Fe^{3+} –OH–Mg; 690 cm^{-1} Si–O–Mg; em 624 cm^{-1} vibração fora do plano Al–O e Si–O; 425 e 523 cm^{-1} vibrações de Si–O–Si e dobramento Al–O–Si.⁵⁸

Também não foram observadas diferenças significativas entre os espectros do adsorvente ácido e o neutro, apenas diferentes intensidades em pontos entre 1500-500 cm^{-1} .

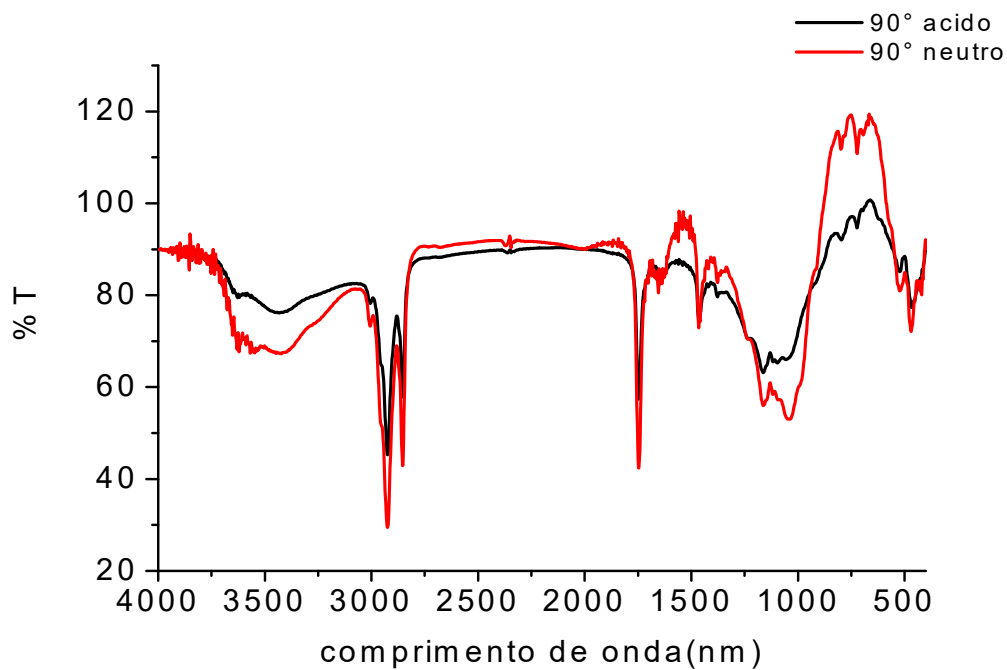


Figura 15: Comparação entre os espectros de infravermelho para os resíduos das isotermas obtidos a 90 °C com 3 % de adsorvente.

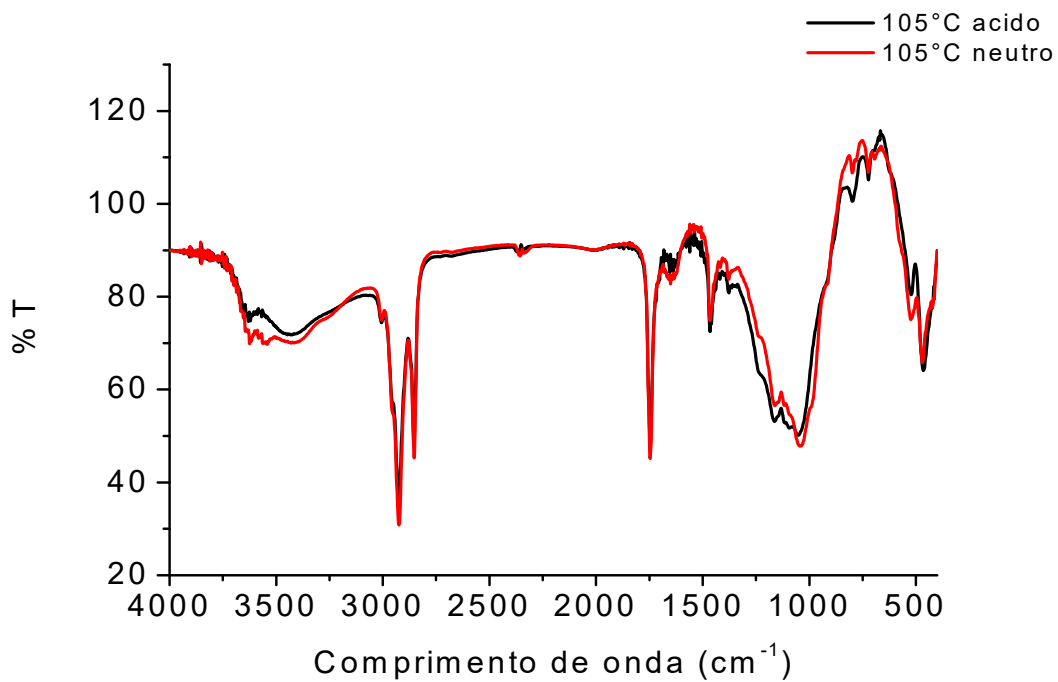


Figura 16: Comparação entre os espectros de infravermelho para os resíduos das isotermas obtidos a 105 °C com 3 % de adsorvente

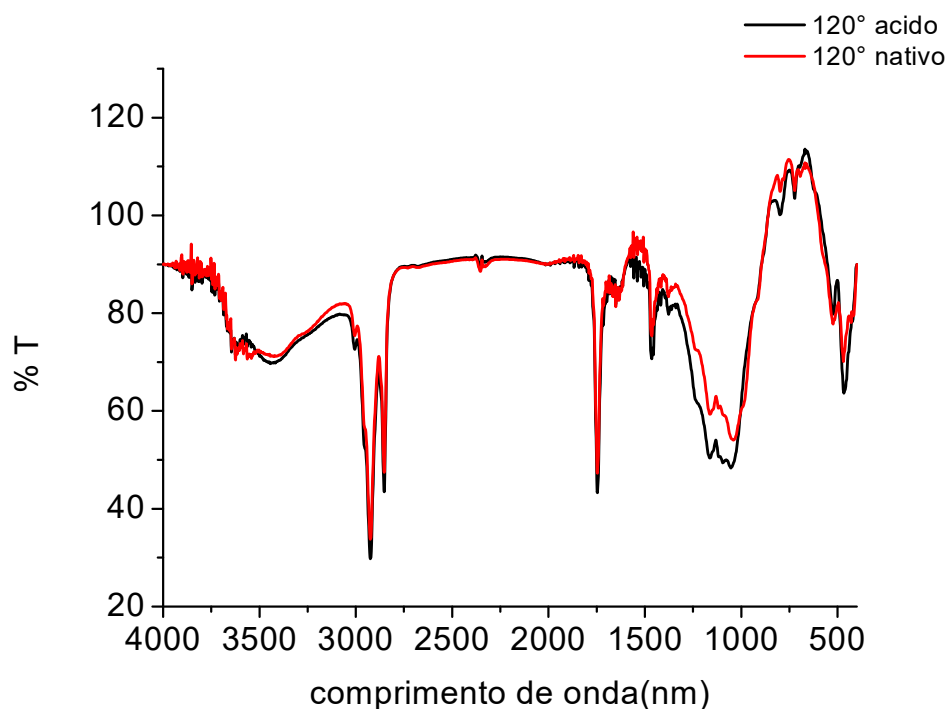


Figura 17: Comparação entre os espectros de infravermelho para os resíduos das isotermas obtidos a 120 °C com 3 % de adsorvente.

Os espectros dos resíduos das isotermas se mostraram bastante semelhantes, apresentando diferenças de intensidade em algumas regiões, como de 1500-500 cm^{-1} , o mesmo observado para o adsorvente puro, entre os resíduos a diferença foi mais acentuada no de 90 °C. O mesmo foi observado entre 3700-3400 cm^{-1} .

Em 3008 cm^{-1} estiramento de ligação *cis* C=C, em 2924 e 2852 cm^{-1} estiramento assimétrico e simétrico de CH (CH₂) picos com intensidade forte e em 2956 cm^{-1} estiramento CH (CH₃); em 1745 cm^{-1} vibração característica de C=O de ésteres; em 1651 cm^{-1} estiramento fraco de C=C; em 1456 cm^{-1} tesouramento (dobramento) de C-H (CH₂), 1361 cm^{-1} C-H (CH₃); 1163 cm^{-1} C-O de éster, e em 721 cm^{-1} HC = CH dobramento para fora do plano.

O que pode ser observado, para ambos adsorventes após os processos em 90 °C, 105 °C e 120 °C, foi diminuição da banda do grupo —OH (3700 a 3400 cm^{-1}) e do pico de 1040 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação Si—O—Si, indicando que essa ligação tenha sofrido algum tipo de alteração.

Foi feita comparação entre os espectros dos adsorventes ácido e neutro e o dos resíduos das isotermas obtidos nas temperatura de 90 °C, 105 °C e 120 °C, (Figuras 18 e 19), respectivamente. Para as três temperaturas trabalhadas não foram observadas diferença significativa entre os espectros, apenas foi vista diferença na intensidade de alguns picos, já citados anteriormente.

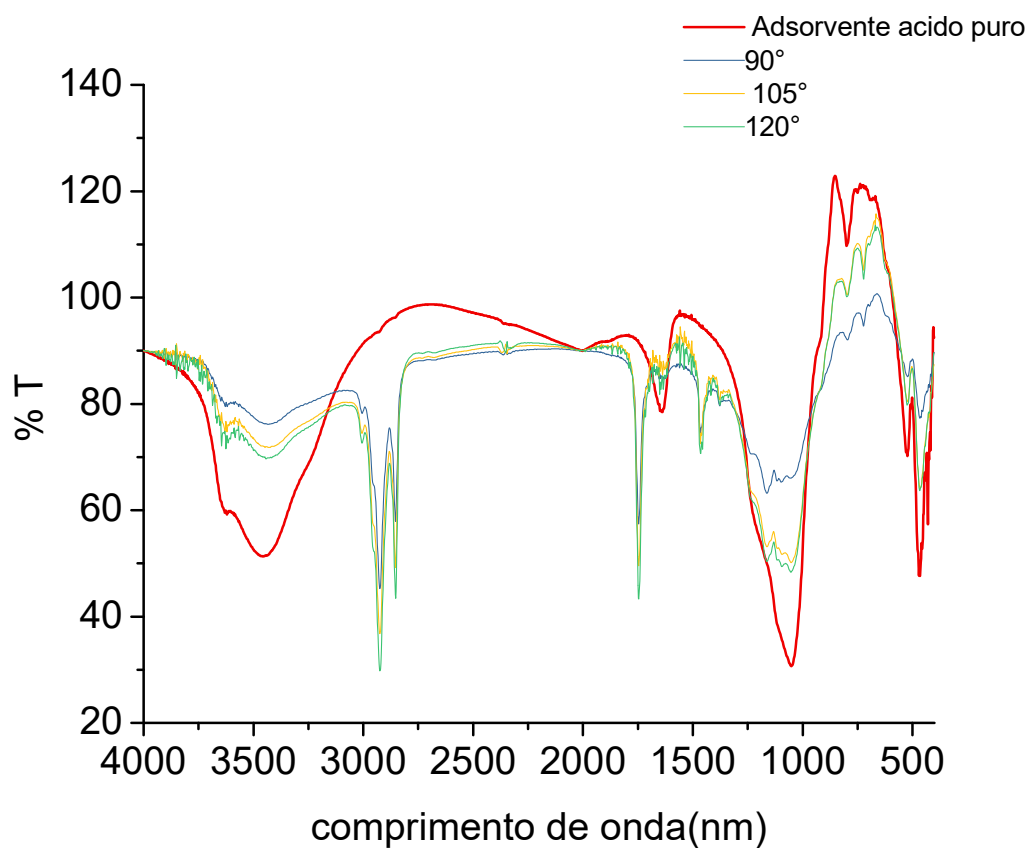


Figura 18: Comparação entre os espectros do adsorvente ácido puro e os resíduos obtidos em três temperaturas.

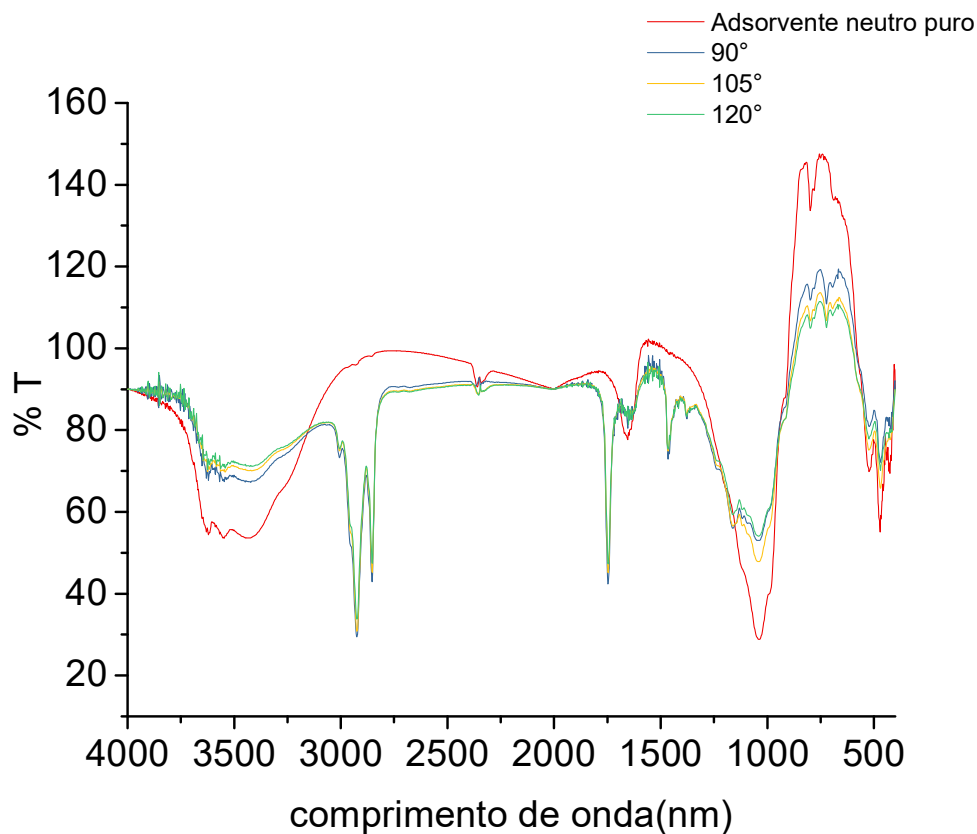


Figura 19: Comparação entre os espectros do adsorvente neutro puro e os resíduos obtidos em três temperaturas.

4.4 Determinação do Teor de Acidez

O teor de acidez foi determinado, tanto para o óleo híbrido quanto para o óleo nativo, por titulação com solução padronizada de hidróxido de sódio. Foi calculada a concentração da solução de NaOH, como o experimento foi realizado em triplicata, o valor médio calculado o da concentração igual a 0,09285 mol/L (desvio-padrão = 0,001378).

A acidez de amostras de óleo de palma híbrido e nativo foram calculadas utilizando a solução padronizada de NaOH e aproximadamente 0,3 g de amostras dos óleos. Com os volumes de NaOH necessários para alcançar o ponto de viragem, foi calculado a quantidade, em gramas, de ácido graxo em cada amostra de óleo e depois a acidez de cada amostra. Como os experimentos foram realizados em triplicata, foi calculado o valor médio da acidez para o óleo híbrido e para o óleo nativo, conforme mostra a tabela abaixo;

Tabela 5: Valores de acidez para amostras de óleo de palma

	Acidez média	Desvio-padrão
Híbrido	1,9	0,1
Nativo	3,4	0,1

Os dados obtidos foram comparados com valores descritos na literatura. Silva,¹² encontrou um valor de 4,6% para acidez do óleo de palma nativo. Para Gibon,²⁴ é possível obter óleo de palma nativo a partir do fruto fresco com acidez de 0,02%, porém em óleos comerciais esse valor pode chegar 3,5%, valor este bastante próximo ao que foi obtido experimentalmente neste trabalho, 3,4%.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que descrevessem valores de acidez para o óleo híbrido. O encontrado experimentalmente foi de 1,9%, acidez relativamente baixa se comparada a do óleo nativo. Isso indica uma menor presença de ácidos graxos livres, conseqüentemente, uma melhor qualidade do óleo híbrido em relação ao nativo.

4.5 Análise de Carotenos Totais

O teor de carotenóides totais foi determinado por Espectrofotometria UV/Visível, de acordo com o método descrito por Porim.⁵⁹ Para análise de carotenos totais foram realizadas curvas de calibração em dois equipamentos diferentes, pois o equipamento onde foram iniciadas as análises apresentou problemas técnicos no decorrer dos experimentos.

4.6 Teste de Degradação de Carotenos

Esse ensaio visou determinar qual porcentagem dos carotenos foi adsorvida e qual foi degradada por ação das temperaturas trabalhadas. O procedimento para a

realização desse experimento foi semelhante ao executado para a obtenção das isotermas de adsorção, exceto que, neste caso, não foi adicionado o adsorvente. A **Figura 20** apresenta a quantidade de carotenos degradados pela ação da temperatura em diferentes intervalos de tempo o tempo.

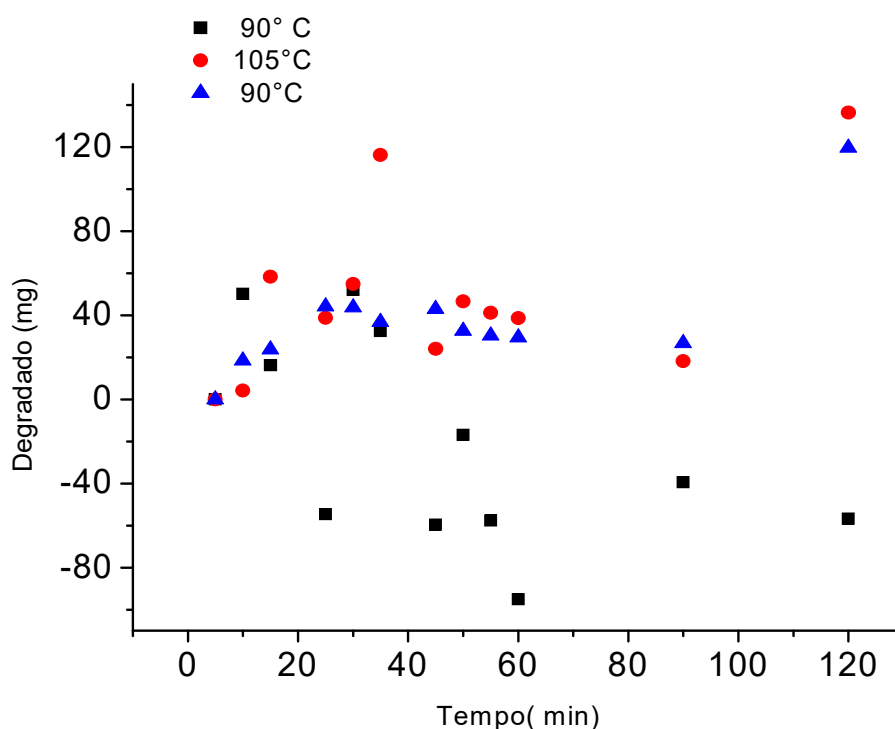


Figura 20:Ensaio de degradação para o óleo de palma híbrido em diferentes temperaturas.

Pode ser observado que a degradação dentro permanece em uma determinada faixa de valores para quase todos os intervalos de tempo estudados. Para o ensaio de degradação os valores estão mais dispersos, porém também apresentam o mesmo comportamento. A quantidade de caroteno degradada do óleo de palma por ação da temperatura só é significativo no tempo de 120 minutos.

Uma possível explicação para a maior dispersão dos resultados observados na temperatura de 90 °C é a troca de calor não efetiva nesta temperatura.

Como a degradação pela temperatura não apresentou um comportamento específico, sua influencia pode ser desprezada. Deste modo os demais cálculos foram

feitos considerando que a diminuição da concentração de β -caroteno ocorre somente por adsorção.

4.7 Cinéticas de Adsorção

Por meio de curvas cinéticas é possível determinar o tempo do processo.³⁴ As cinéticas da adsorção de carotenos do óleo de palma híbrido foram estudadas por modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem, ambos na forma não linear. O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Moris foi utilizado para esclarecer os mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

As Figuras 21 a 23 apresentam as cinéticas do processo de adsorção dos carotenos totais do óleo de palma bruto em terra clarificante ácida (Tonsil OPT 210 FF). As Figuras 24 a 26 apresentam as cinéticas do processo de adsorção dos carotenos totais do óleo de palma bruto em terra clarificante neutra (Pure Flo B 80). Os dados experimentais de ambos adsorventes foram ajustados de acordo com os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem (Tabela 7).

Tabela 6: Parâmetros obtidos para modelagem da cinética de adsorção de carotenos do óleo de palma híbrido.

		Adsorvente ácido			Adsorvente neutro		
		90 °C	105 °C	120 °C	90 °C	105 °C	120 °C
Pseudo primeira-ordem	q_e (mg.Kg ⁻¹)	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	0,132	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$
	K_1 (min ⁻¹)	$-7,7 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-2}$	0,166	$3,6 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,025
	R^2	0,884	0,961	0,932	0,834	0,823	0,932
Pseudo segunda-ordem	q_e (mg.Kg ⁻¹)	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	0,027	$4,3 \times 10^3$	$1,0 \times 10^{-2}$
	k_2 (Kg/mg.min ⁻¹)	3,39	6,15	21,12	0,073	8,395	1,748
	R^2	0,957	0,946	0,974	0,94	0,785	0,918

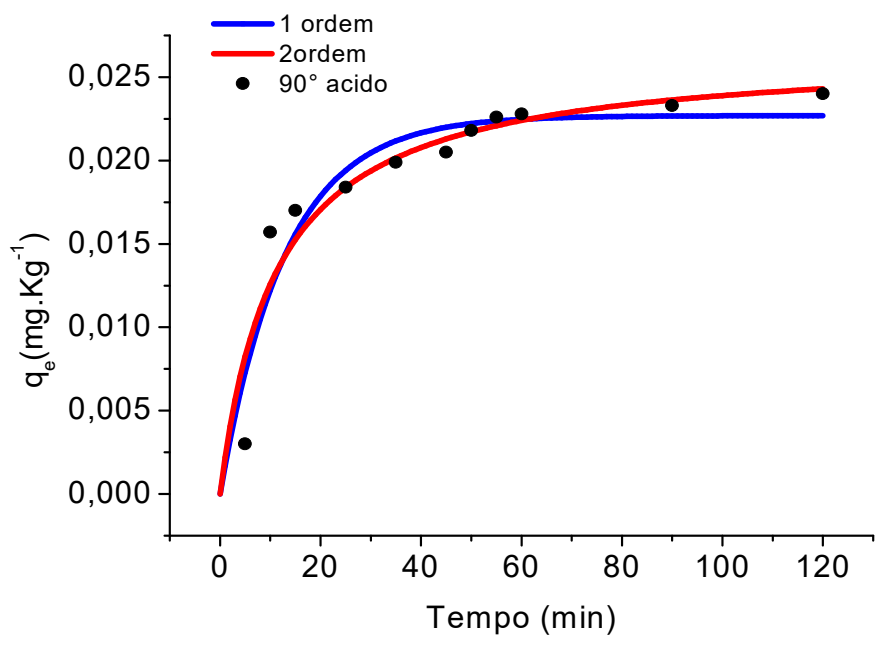


Figura 21: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante ácida a 90 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg⁻¹)

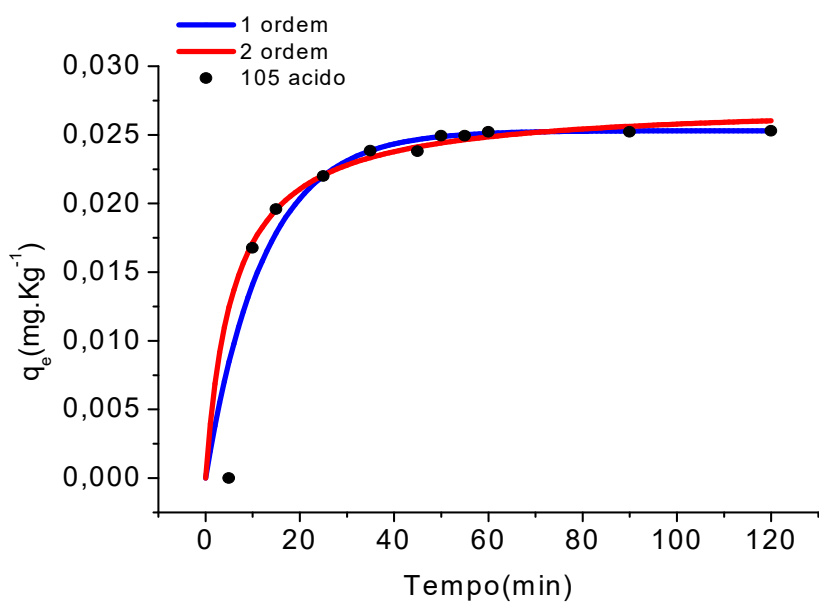


Figura 22: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante ácida a 105 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg⁻¹)

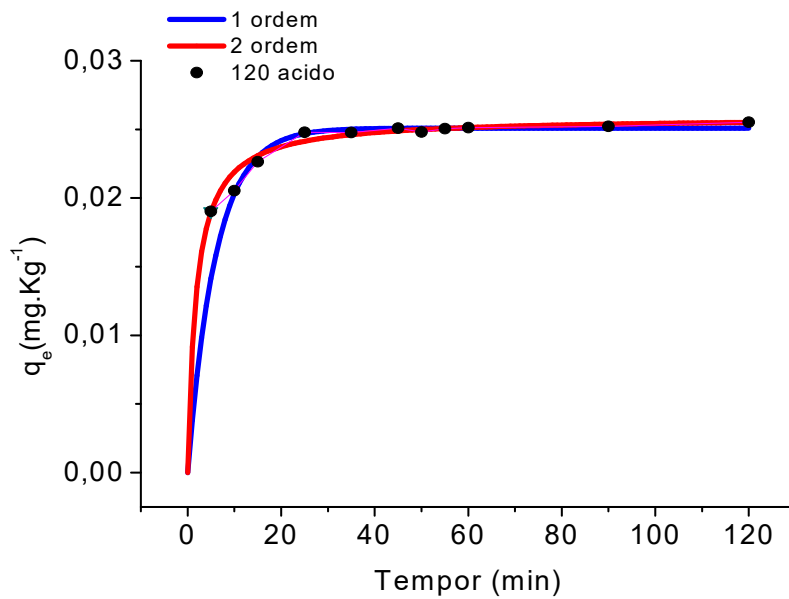


Figura 23: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante ácida a 120 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg⁻¹)

Comparando os valores de R^2 obtidos para os modelos cinéticos de pseudo primeira- ordem e pseudo segunda-ordem do adsorvente ácido, pôde ser visto que os valores de R^2 obtidos para os dois modelos foram muito próximos para as temperaturas de 90° e 105°C. Para 90 °C e 120 °C o modelo de pseudo segunda-ordem apresentou um maior valor para este coeficiente. De modo geral os valores de coeficiente de correlação obtidos no modelo de pseudo segunda-ordem se mostraram pouco melhores, indicando que este fornece uma melhor aproximação para adsorção de carotenos do óleo de palma pelo adsorvente ácido trabalhado.

As Figuras 24 a 26 apresentam as cinéticas do processo de adsorção dos carotenos totais do óleo de palma bruto em terra clarificante neutra.

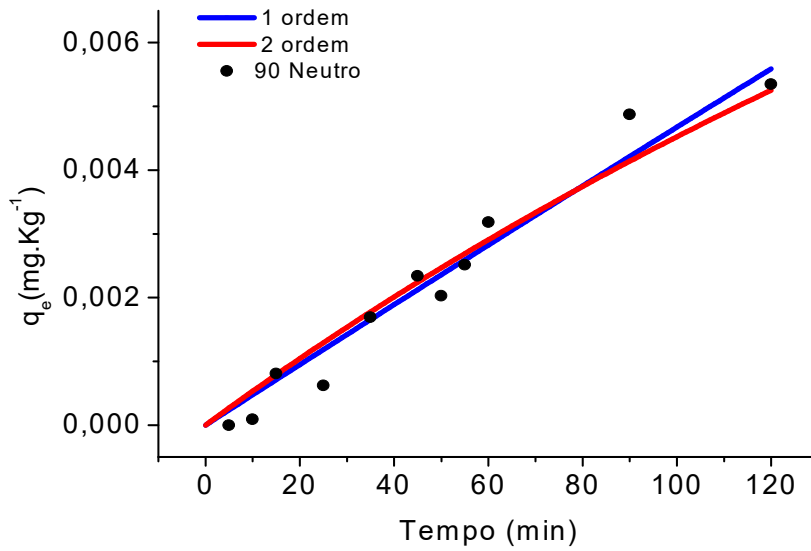


Figura 24: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante neutra a 90 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg⁻¹).

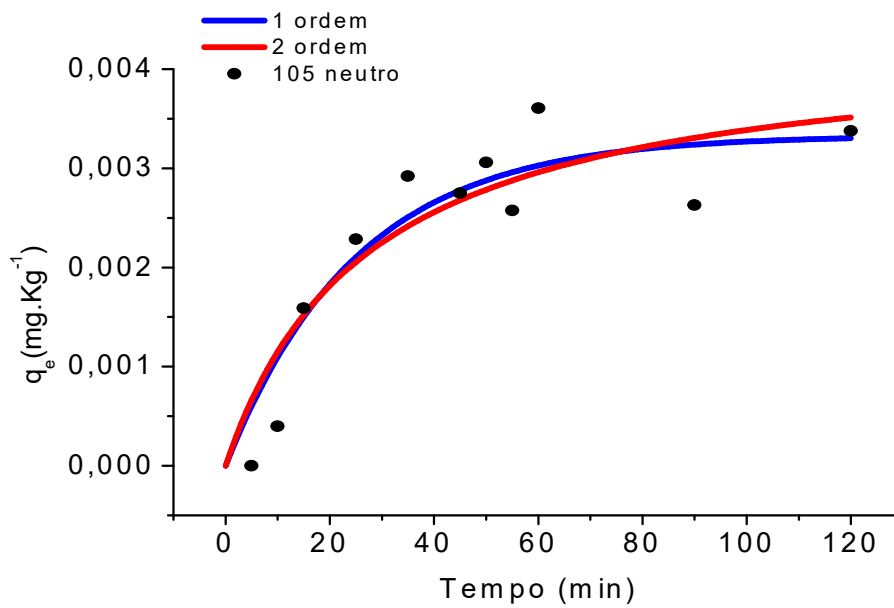


Figura 25: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante neutra a 105 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg⁻¹).

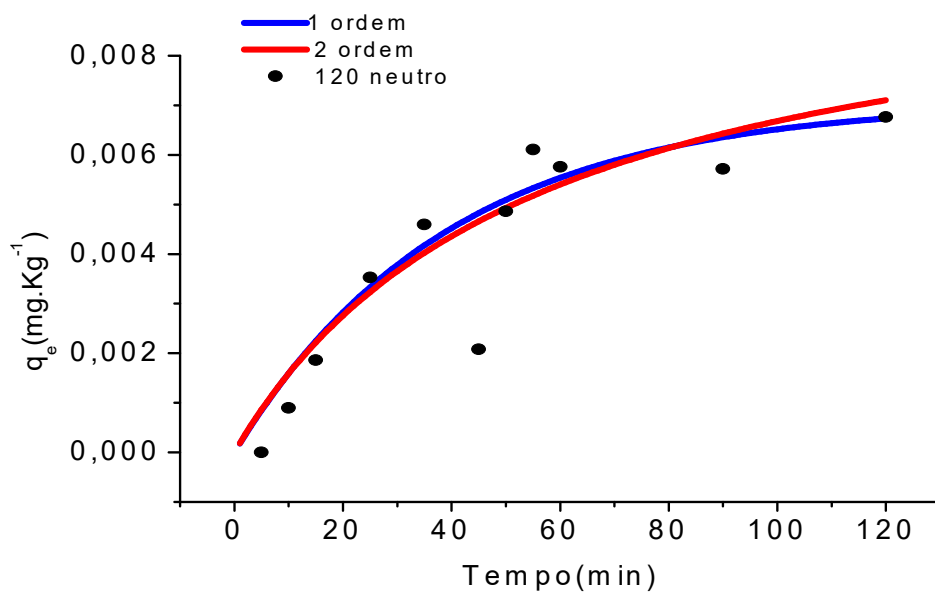


Figura 26: Cinética de adsorção dos carotenos provenientes do óleo de palma em terra clarificante neutra a 120 °C (Concentração inicial de carotenos: 1757,04 mg.Kg⁻¹).

Para o adsorvente neutro a diferença entre valores de R^2 também foi sutil, assim como para o adsorvente ácido. Porém, o modelo de pseudo primeira-ordem apresentou melhores valores para o coeficiente de correlação. Sendo que apenas a 90 °C o valor do coeficiente R^2 do modelo de pseudo segunda-ordem foi maior. Com base nesses dados, é possível inferir que os coeficientes de correlação obtidos no modelo de pseudo primeira-ordem se mostraram melhores, fornecendo, deste modo, uma melhor aproximação para adsorção de carotenos do óleo de palma pelo adsorvente neutro trabalhado.

Tabela 7: Tabela-resumo dos valores de K, q_e e R obtidos a partir do modelo de difusão intrapartícula.

		Adsorvente ácido			Adsorvente Neutro		
		90 °C	105 °C	120 °C	90 °C	105 °C	120 °C
Difusão intrapartícula	C	0,0183	-0,026	0,0049	-0,0015	0,001	-0,0023
	K_{1d} (mg/Kg ⁻¹ .min ^{0,5})	0,0088	0,0123	0,0021	0,0005	6.10 ⁻⁴	11.10 ⁻⁴
	R₁²	0,876	0,9042	0,9899	0,9175	0,8895	0,9735
	C	0,0079	0,0144	0,0051	-0,002	0,004	0,0032
	K_{2d} (mg/Kg ⁻¹ .min ^{0,5})	0,0015	0,0015	0,0001	0,0007	-9.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁴
	R₃²	0,9779	0,9428	0,5191	0,9325	0,741	0,6724
	C	0,0169	0,025	0,0051			
	K_{3d} (mg/Kg ⁻¹ .min ^{0,5})	0,0004	0,00004	0,0001			
	R₃²	0,9689	0,9766	0,8877			

4.8 Difusão Intra-partícula

Pelo modelo de Weber-Morris é possível concluir que os processos de adsorção estudados para ambos os adsorventes comerciais são governados por mais de um mecanismo, pois, como pode ser observado nas Figuras de 27 a 32, expostas a seguir, o gráfico qt versus $t^{0,5}$ é formado por mais de uma reta. Quando o adsorvente apresenta uma diversidade de tamanhos de poro, incluindo micro-, meso- e macroporos, podem ser observadas até três seções lineares.⁴⁷ Gonsalvesh et al.⁴⁷ ao estudar adsorção de Ni (II) por carbono ativado descrevem que em caso que há a diversidade de etapas, a primeira pode ser atribuído ao efeito do limite da camada, a segunda etapa descreve o estágio de adsorção em que a difusão intraparticular é limitante, a terceira porção pode ser atribuída ao estágio de equilíbrio final. Além disso também deduziram que se as retas não passam pela origem tem-se a ocorrência de um processo de difusão da camada limite externa.

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam o modelo de difusão intrapartícula obtido para o adsorvente ácido a 90 °C, 105 °C e 120 °C, respectivamente.

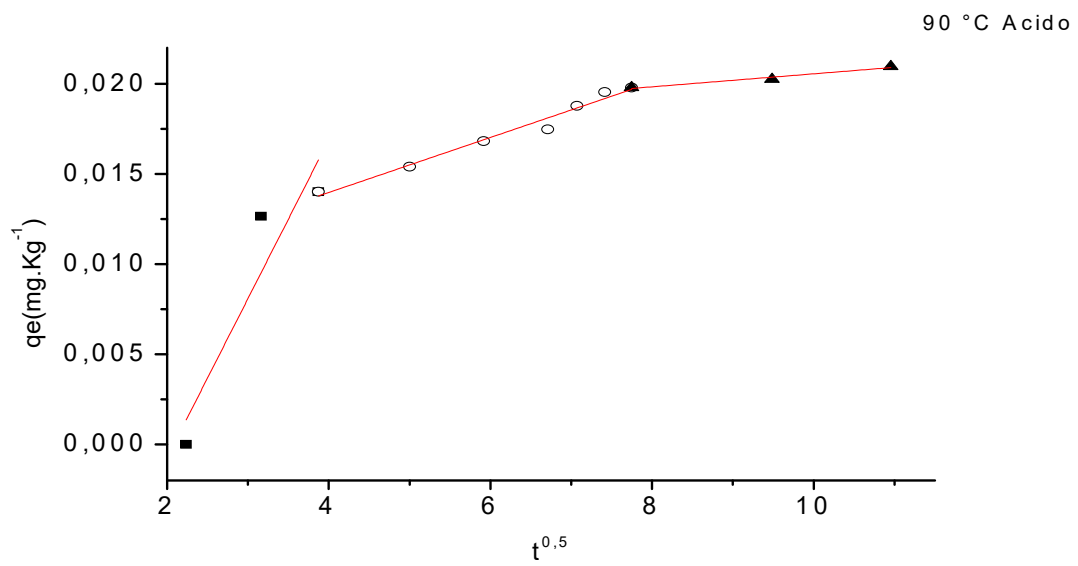


Figura 27: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 90 °C para o adsorvente ácido

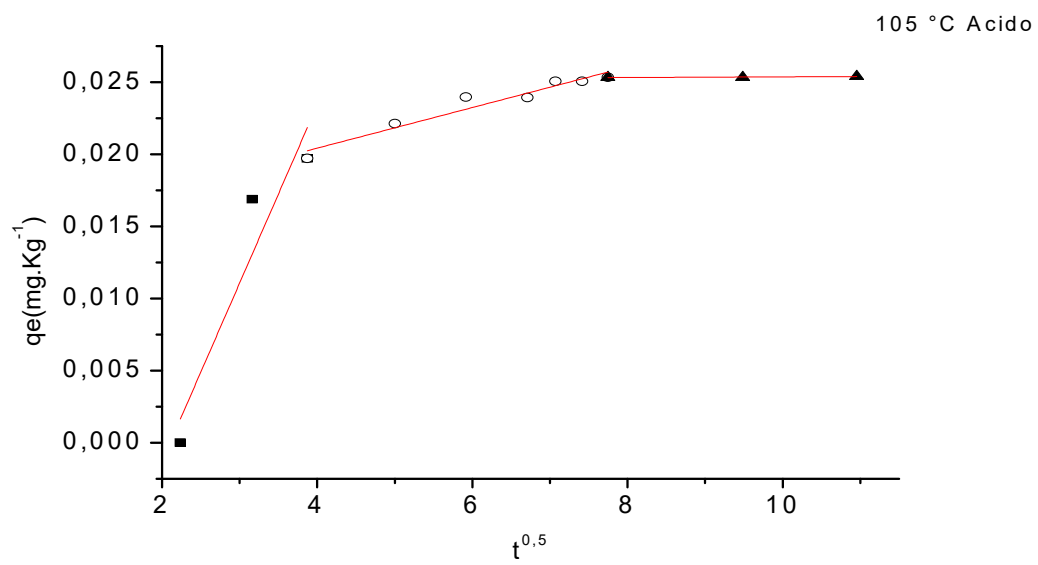


Figura 28: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 105 °C para o adsorvente ácido.

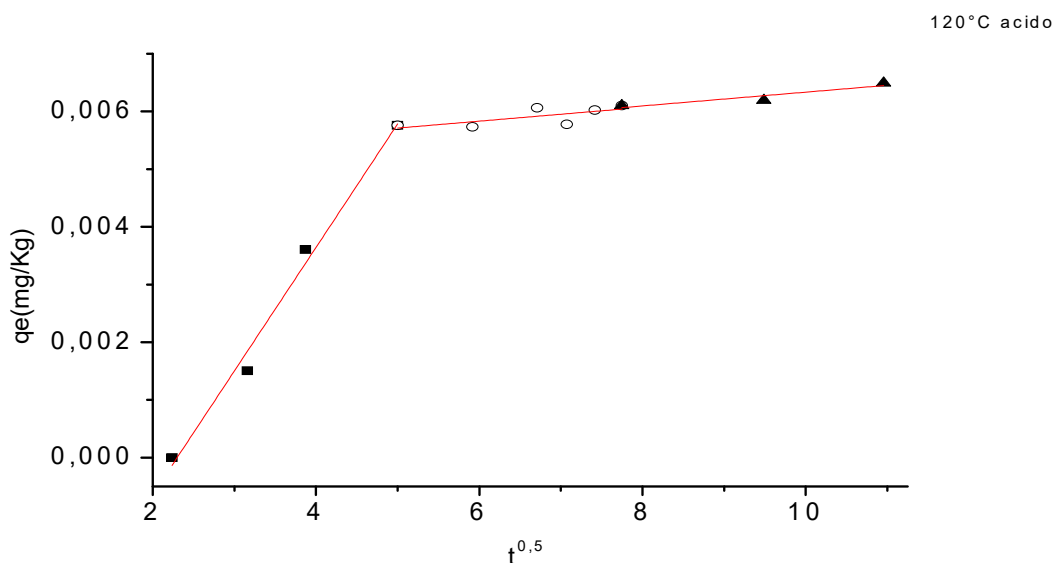


Figura 29: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 120 °C para o adsorvente ácido.

Para o adsorvente ácido, nas três temperaturas trabalhadas, foi observada que a adsorção é governada por três etapas de adsorção, possibilitando concluir que neste adsorvente há diferentes tamanhos de poros presentes, conforme Gonsalves et al.⁴⁷ Além disto, os valores de R^2 obtidos, considerando que a adsorção ocorra em três etapas, foram melhores que o obtido considerando que a etapa limitante seja controlada apenas pela difusão intrapartícula. Isso foi observado em todas as temperaturas trabalhadas.

A ordem da taxa de adsorção para as três etapas, nas três temperaturas trabalhadas, foi $K_1 > K_2 > K_3$, conforme mostra a Tabela 8. A parte inicial do gráfico apresenta maior inclinação, podendo ser atribuída à adsorção rápida dos carotenos pelo adsorvente acidamente ativado. A segunda parte do segundo passo é controlada pela difusão intrapartícula. A terceira etapa relaciona-se ao estágio de equilíbrio.

As Figuras 30, 31 e 32 apresentam o modelo de difusão intrapartícula obtido para o adsorvente neutro a 90 °C, 105 °C e 120 °C, respectivamente.

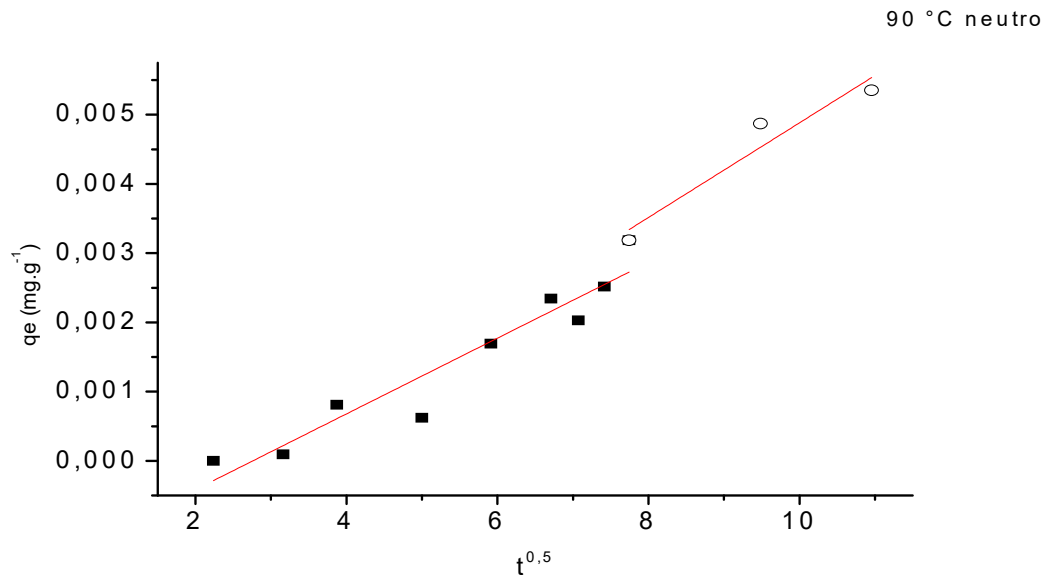


Figura 30: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 90 °C para o adsorvente neutro.

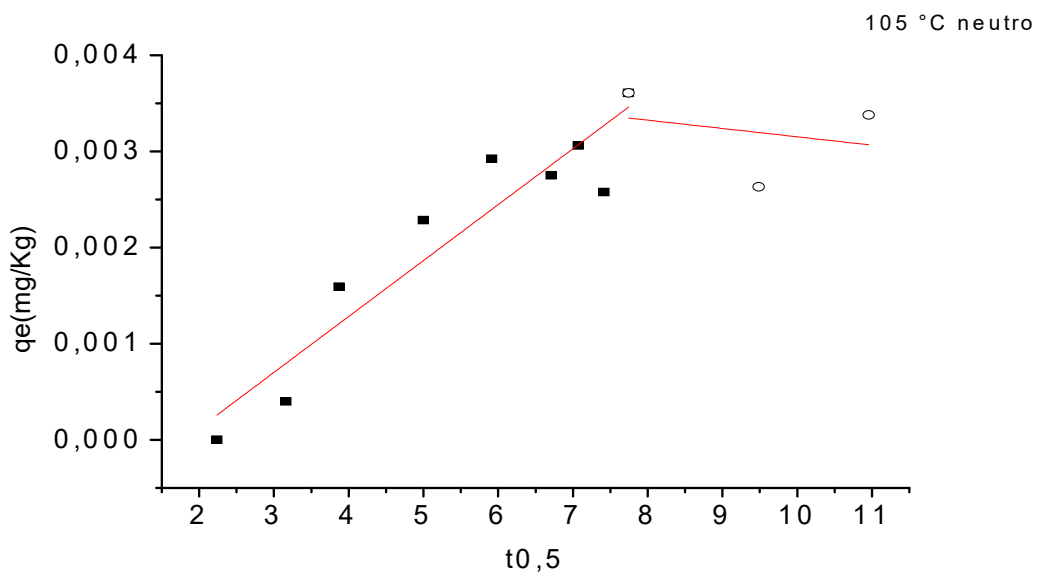


Figura 31: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 105 °C para o adsorvente neutro.

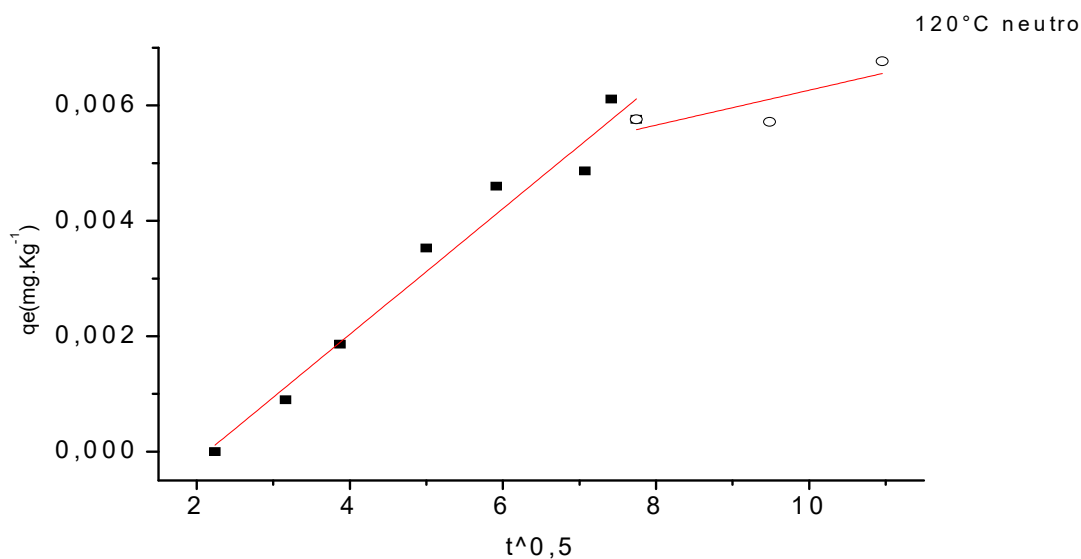


Figura 32: Ajuste do modelo de difusão intrapartícula obtida a 120 °C para o adsorvente neutro.

Diferente do que foi observado para o adsorvente ácido, a adsorção ocorre em duas etapas, para as três temperaturas. De modo geral, os valores de R^2 obtidos considerando que a adsorção ocorra em mais de uma etapa foram melhores do que se considerar que ocorra em apenas uma.

Para este adsorvente foi observado que os valores de K_1 e K_2 são aproximadamente iguais, para a temperatura de 90 °C, significando que não há uma etapa dominante no processo de adsorção, ou seja, ocorre em uma etapa. Esse fato pode ser explicado pela alta viscosidade do óleo nessa temperatura, juntamente com o baixo volume dos poros dos adsorventes, de forma que não ocorra a entrada da fase líquida dentro dos poros dos adsorventes, e dessa forma o processo adsorptivo acontece em apenas uma etapa. Para 105 °C e 120 °C foi observado que $K_1 > K_2$. Nestas temperaturas, a reta referente à K_1 tem inclinação pouco maior, se mostrando a etapa em que se tem a adsorção mais rápida dos carotenos. Assim como ocorrem a 90 °C, também não ocorre a entrada do óleo para o interior dos poros do adsorvente, por esse motivo não há uma etapa a mais de adsorção como visto no adsorvente ácido.

Conforme observado, o adsorvente ácido apresenta uma etapa a mais de adsorção quando comparado ao adsorvente neutro. Este fato pode ser atribuído ao tamanho de seus microporos. Corroborando com os resultados observados pelas análises

de BET e BJH que mostraram o adsorvente ácido apresentando área superficial e volume do microporo muito superiores aos do neutro. Esse maior volume pode permitir que mais óleo penetre para o interior da partícula.

4.9 Isotermas de Adsorção

Com os valores de absorvância obtidos a 455 nm foram calculadas as concentrações de carotenos no óleo após cada experimento de equilíbrio de adsorção C_e (concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio). Também foram feitas leituras para o óleo puro, dos diversos valores obtidos foi calculado um valor de concentração inicial média para o óleo bruto. O valor de q_e (concentração de adsorbato na superfície do adsorvente) foi calculado pela diferença entre a quantidade inicial e final de carotenos no óleo. Os experimentos foram realizados variando a concentração de adsorvente de 0,3 a 9,0 % (m/m) em relação à massa de óleo. As Figuras 33 e 34 apresentam as isotermas obtidas a 90 °C, 105 °C e 120 °C para os adsorventes ácidos e neutros, respectivamente.

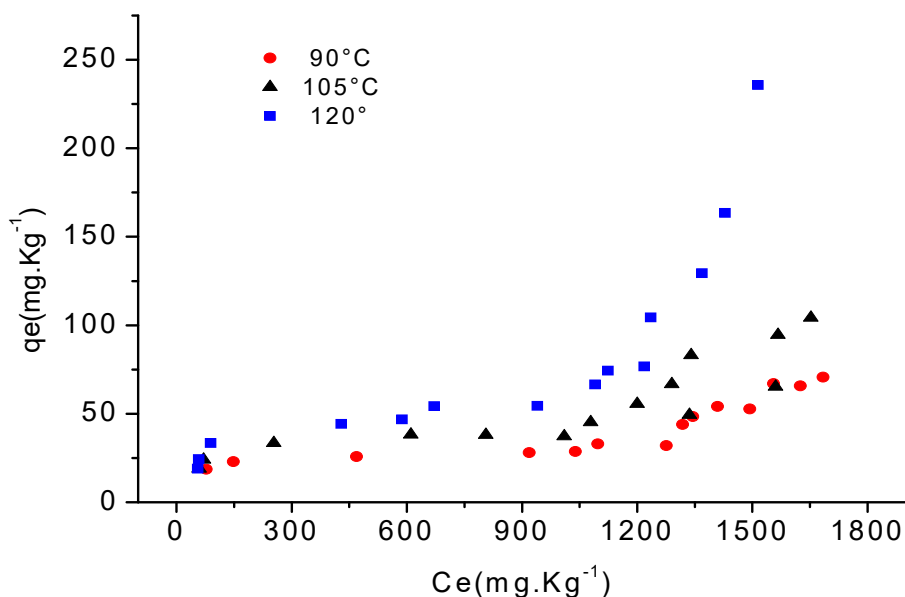


Figura 33: Comparação entre as curvas isotermas de 90 °C, 105 °C e 120 °C obtidas a partir do adsorvente ácido.

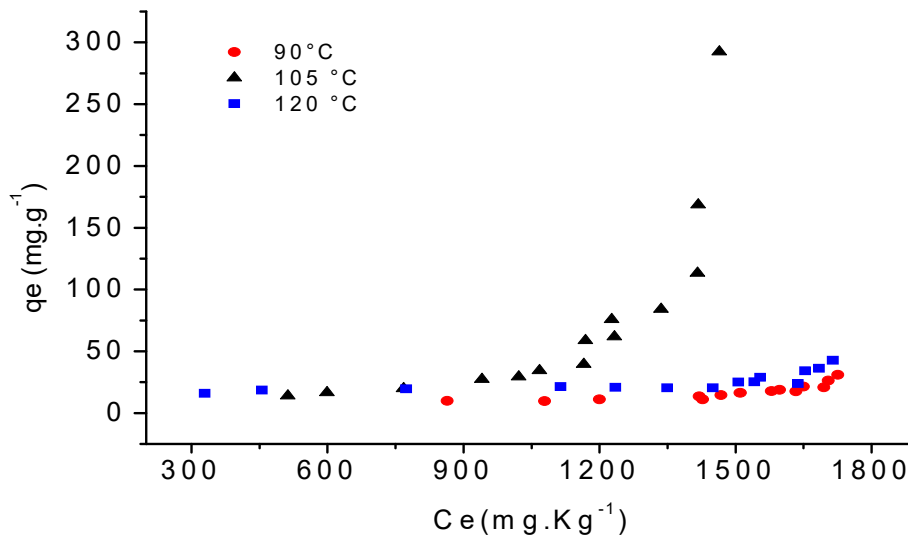


Figura 34: Comparação entre as curvas isotermas de 90 °C, 105 °C e 120 °C obtidas a partir do adsorvente neutro.

Pela Figura 33, é possível observar que nas faixas de concentração de adsorvente estudadas para o adsorvente ácido, que existe uma mudança de comportamento das isotermas: em altas concentrações de carotenos/baixas concentrações de adsorvente, a isoterma apresenta a curva voltada para cima, mostrando que o processo de adsorção é desfavorável nessas condições; em baixas concentrações de carotenos/altas concentrações de adsorvente, a curva apresentada curva voltada para baixo, apontando o processo favorável. Nota-se, portanto, que a adsorção de carotenos provenientes de óleo de palma na terra clarificante estudada ocorre em duas etapas.

A Figura 34 apresenta as isotermas obtidas com o adsorvente neutro. A isoterma de 105 °C obtida a partir do adsorvente neutro apresentou um comportamento diverso do esperado, as leituras de UV-Vis foram repetidas e o comportamento persistiu, porém, não houve tempo hábil para repetição das reações da isoterma de 105°C. Como a curva de 105°C apresentou valores superiores aos de 90 °C e 120 °C, o comportamento destas duas curvas pode ser melhor observado em um gráfico apenas com os valores de C_e e q_e para as temperaturas de 90 °C e 120 °C (Figura 35). Deste modo é possível ver que as três curvas apresentam o mesmo comportamento. As isotermas obtidas com o adsorvente neutro apresentam comportamento desfavorável nas concentrações de carotenos/adsorvente utilizadas.

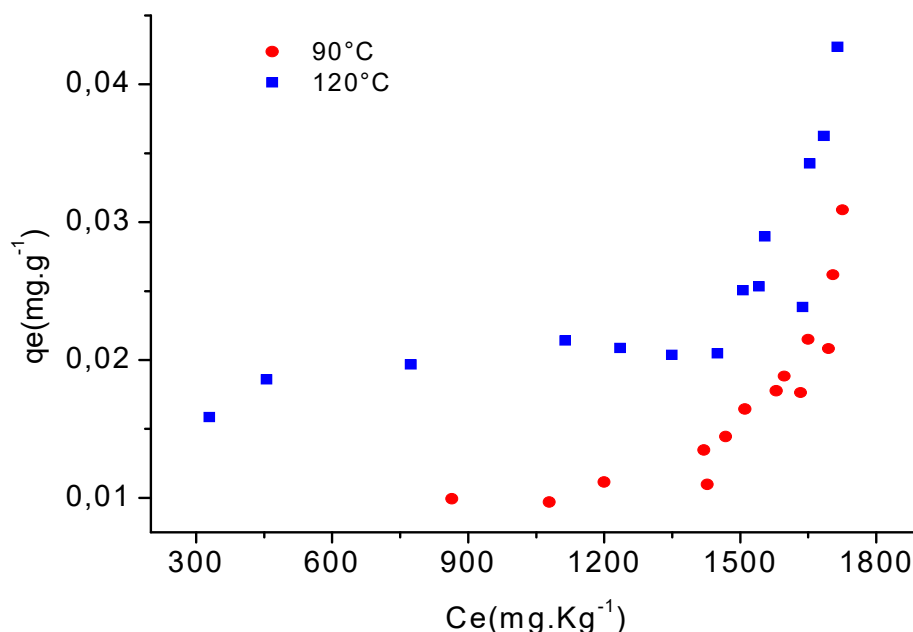


Figura 35: Comparação entre as curvas isotermas de 90 °C e 120 °C obtidas a partir do adsorvente neutro

A Tabela 9 apresenta os parâmetros ajustados para as isotermas de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para o adsorvente ácido. Os ajustes foram realizados através de regressão não linear no Curve-Fitting da plataforma MatLab®. O ajuste foi realizado utilizando apenas uma faixa restrita de concentração de adsorvente (1 a 9 %), pois todos os modelos testados são válidos apenas para faixas limitadas de concentração,³³ (Figura 36, 37 e 38). Posteriormente, os dados serão ajustados para modelos capazes de descrever a adsorção em duas etapas.⁶⁰ É importante ressaltar que, de acordo com a metodologia proposta por Pham et al,⁶¹ primeira etapa para o ajuste do modelo de adsorção em duas etapas é a estimativa dos parâmetros de Langmuir em baixas concentrações.

O modelo de Temkin apresentou o maior coeficiente de correlação para a isoterma de 90 °C obtida com o adsorvente ácido. Nas outras duas temperaturas, os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram maior correlação. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Silva et al.¹² em que a adsorção de carotenos foi

bem descrita pelo modelo de Temkin em baixas temperaturas e pelo modelo de Langmuir em altas temperaturas.

Não foi possível fazer a estimação dos parâmetros das isotermas para o adsorvente neutro, uma vez que as isotermas apresentaram comportamento desfavorável.

Tabela 8: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de carotenos de óleo de palma em terra clarificante ácida.

		Ácido		
		90°C	105°C	120°C
Langmuir	$q_m(\text{mg.Kg}^{-1})$	0,0316	0,0425	0,0617
	$k_1(\text{mg/Kg})^{-1}$	0,0174	0,0154	0,0098
	R^2	0,7957	0,8769	0,8770
	$K_f(\text{mg.Kg}^{-1}) / (\text{mg.Kg}^{-1})^{-n}$	$9,04 \times 10^{-3}$	$7,67 \times 10^{-3}$	$6,26 \times 10^{-3}$
Freundlich	n	0,1737	0,2505	0,3266
	R^2	0,8536	0,8034	0,9256
	B ((mg.Kg ⁻¹))	0,0043	0,0075	0,0123
Temkin	K_t	1,0640	0,2747	0,1121
	R^2	0,8705	0,8387	0,9094

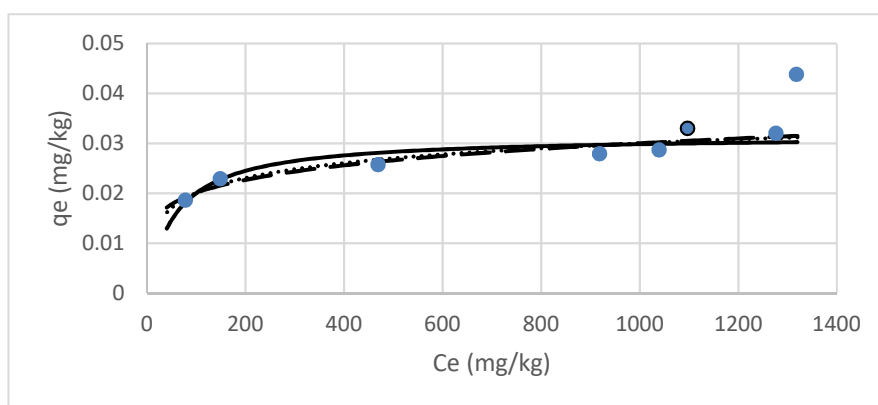


Figura 36: Isotermas de adsorção de carotenos em terra clarificante ácida (1 a 9 %) obtidas a 90 °C. (Langmuir: linha cheia, Freundlich: linha pontilhada, Temkin: linha tracejada)

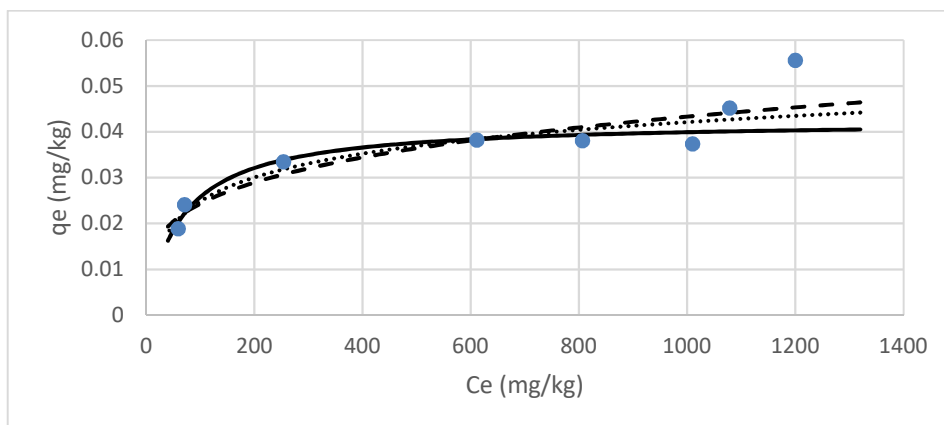


Figura 37: Isotermas de adsorção de carotenos em terra clarificante ácida (1 a 9 %) obtidas a 105 °C. (Langmuir: linha cheia, Freundlich: linha pontilhada, Temkin: linha tracejada)

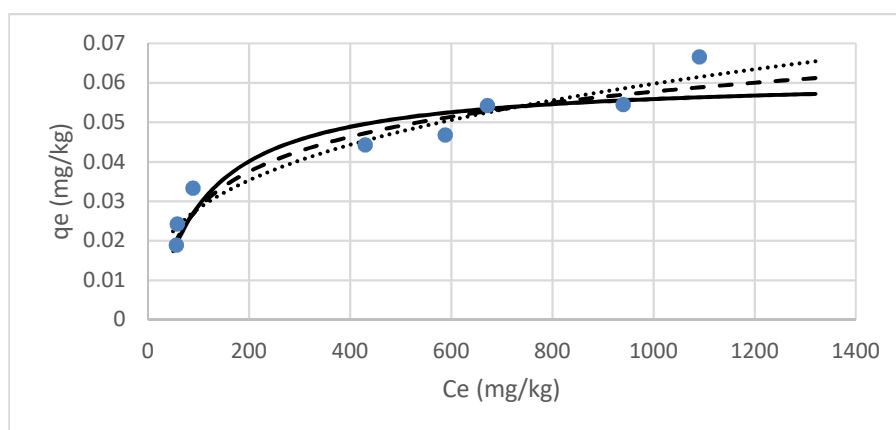


Figura 38: Isotermas de adsorção de carotenos em terra clarificante ácida (1 a 9 %) obtidas a 120 °C. (Langmuir: linha cheia, Freundlich: linha pontilhada, Temkin: linha tracejada)

4.10 Espectros de Adsorção do óleo de palma híbrido

As Figuras 39 e 40 apresentam os espectros de absorvância do óleo de palma bruto e após a adsorção com ambos adsorventes.

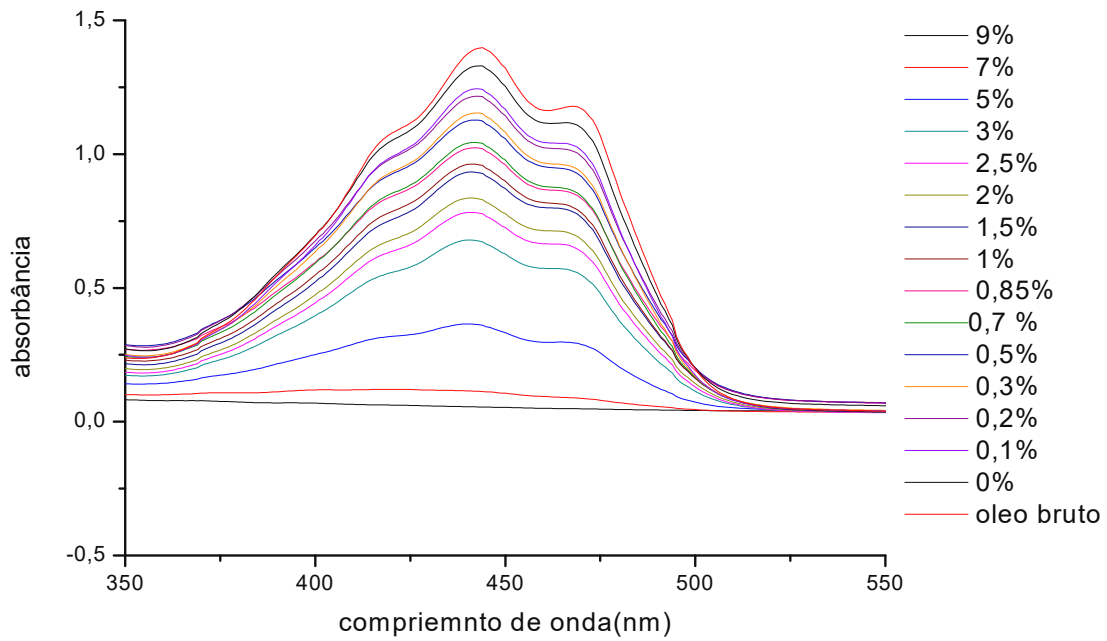


Figura 39: Espectros de adsorção de carotenos obtidos para o óleo de palma após interação como o adsorvente ácido a 90 °C e para o óleo bruto

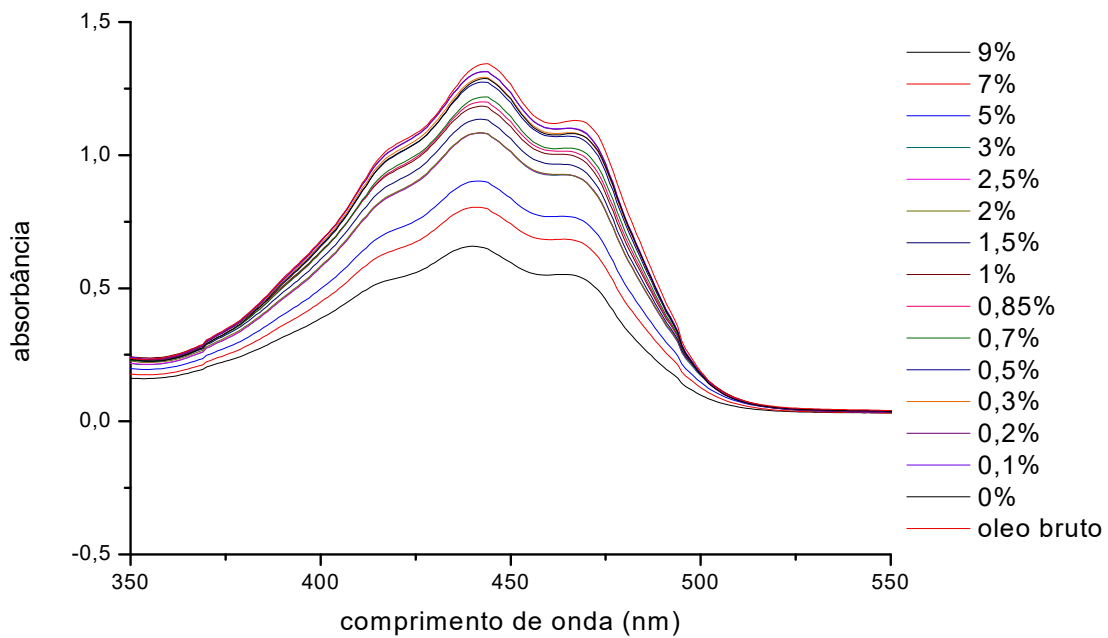


Figura 40: Espectros de adsorção de carotenos obtidos para o óleo de palma após interação como o adsorvente neutro a 90 °C e para o óleo bruto

O espectro obtido para o óleo bruto apresenta um máximo de absorção no comprimento de onda 444 nm, com ombros na região de 420 nm e 467 nm. Este comportamento de um pico de máximo na região entre 445 e 450 nm, com dois ombros é típico dos isômeros α - (422, 445 e 473 nm) e β -caroteno (425, 450 e 477 nm). Após o processo de adsorção utilizando ambos adsorventes, ocorre um deslocamento do pico de máximo, em direção a 440 nm. Este resultado sugere que o isômero predominante no óleo bruto é diferente daquele encontrado no óleo branqueado. De fato, algumas análises preliminares realizadas em nosso grupo de pesquisa corroboram o resultado acima.

Para o adsorvente ácido, quando se utiliza alta concentração do adsorvente, o espectro perde sua forma característica, se mostrando quase com uma reta, indicando que houve adsorção de quase todo caroteno presente. O mesmo não ocorre para o adsorvente neutro, em que o espectro mantém o comportamento característico mesmo quando utilizadas altas concentrações de adsorvente. Este resultado está de acordo com os apresentados neste trabalho, em que o adsorvente ácido se mostrou mais eficiente que o neutro para remoção de carotenos.

Conforme pode ser observados nas Figuras 39 e 40, quanto maior a concentração de adsorvente utilizada menor foi a altura obtida do pico, conseqüentemente, mais caroteno foi adsorvido. O adsorvente ácido mostrou melhor capacidade adsorviva, pois ao comparar os picos obtidos com 9 % de ambos os adsorventes, o ácido se aproximou de zero, obtendo-se uma linha e não um pico baixo como foi o caso do adsorvente neutro. Deste modo, o óleo obtido com essa porcentagem de adsorvente apresentou cor amarelo-claro para a terra-clarificante ácida e para a terra neutra também pode ser observado clareamento do óleo, mas não foi tão acentuado (Figura 41). Esse mesmo comportamento foi observado nos espectros obtidos a 105 °C e 120 °C.

A Tabela 10 mostra a quantidade de caroteno adsorvida para os dois adsorventes nas três temperaturas trabalhadas, confirmando o que foi observado nos espectros. A adsorção para o adsorvente neutro a 105 °C apresentou um comportamento diferente do esperado, pois os valores adsorvidos foram muito altos. De maneira geral pode ser observado que para maiores temperaturas a adsorção foi maior, mostrando que além da concentração de adsorvente o aumento de temperatura também influencia na massa de caroteno adsorvida.



Figura 41: Amostras de óleo após processo adsorvente a 105 °C e com diferentes concentrações de adsorvente (de 2 a 9 %)

Tabela 9: Quantidade de carotenos adsorvidos em diferentes concentrações dos adsorventes ácido e neutro para 90 °C, 105 °C e 120 °C.

Porcentagem de adsorvente	ADSORVIDO (mg)					
	Adsorvente ácido			Adsorvente neutro		
	90 °C	105 °C	120 °C	90 °C	105 °C	120 °C
0,1%	72,25	104,89	242,70	30,96	292,9684	42,81
0,2%	131,64	190,16	328,22	52,26	339,4689	72,64
0,3%	201,62	196,62	387,90	62,43	340,6021	103,09
0,5%	263,19	416,15	521,81	107,50	421,2930	119,19
0,7%	347,32	466,47	538,10	123,51	529,9416	202,95
0,85%	412,04	420,77	633,20	160,10	523,9223	215,42
1,0%	438,93	557,13	666,16	177,59	588,0162	250,60
1,5%	480,99	678,38	817,07	246,65	591,5293	307,21
2,0%	659,54	746,95	1085,38	288,70	689,2602	407,54
2,5%	717,67	950,85	1169,23	336,99	735,3445	522,07
3,0%	838,43	1146,14	1327,39	329,33	816,3481	642,60
5,0%	1288,14	1503,51	1668,17	556,99	988,7692	983,87
7,0%	1608,57	1686,21	1699,01	678,25	1158,2784	1301,89
9,0%	1679,14	1697,95	1701,16	893,19	1244,8908	1427,85

A quantidade de caroteno adsorvida pelo adsorvente ácido nas três temperaturas foram superiores ao do adsorvente neutro. Confirmando a melhor capacidade do ácido de adsorver carotenos do óleo de palma.

Conclusões e Perspectivas Futuras

5 Conclusões

De modo geral, os testes de caracterização dos adsorventes confirmaram o que foi observado nas isotermas e cinéticas de adsorção: o adsorvente ácido apresenta um melhor desempenho. Isso pode ser explicado por apresentar maior área superficial, além de volume e área superficial de microporo. Os resultados obtidos na porosimetria em N₂ foram confirmados pelas micrografias.

As isotermas de adsorção apresentaram duas regiões de adsorção distintas, uma na qual a adsorção se mostrou desfavorável – com baixa concentração de adsorvente, e outra na qual se mostrou favorável – menor concentração de carotenos e maior concentração de adsorvente. Este comportamento foi observado tanto para o adsorvente neutro quanto o acidamente ativado.

Estudos da cinética de adsorção mostraram que o processo de adsorção é controlado por mais de uma etapa de transporte do adsorbato da solução para a superfície do adsorvente. Com o adsorvente neutro este processo ocorre em duas etapas, enquanto para o ácido ocorre em três etapas.

De modo geral o adsorvente ácido apresentou melhores resultados e maior capacidade de adsorver os carotenos do óleo de palma híbrido, nas condições experimentais trabalhadas.

6 Perspectivas Futuras

Como forma de dar seqüência à pesquisa iniciada neste trabalho de mestrado, pretende-se dar continuidade aos estudos de adsorção de carotenos, utilizando outros tipos de óleo, como o óleo de palma nativo, e outros tipos de adsorventes, como resinas. Além do estudo de técnicas de adsorção que possibilite a recuperação dos carotenos, tocoferóis e tocotrienóis adsorvidos, por trata-se de componentes do óleo com alto valor agregado.

Referência Bibliográfica

7 Referências Bibliográfica

- (1) http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_5.pdf
Caracterização Das Oleaginosas Para Produção De Biodiesel. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_5.pdf>. Acessado em: 19/12
- (2) Mba, O. I. D., M.; Ngad, M. *Food Bioscience* **2015**, *10*, 26.
- (3) Manic, M. S. N.-V., V.; Ponte. M. N.; , vol. , 5, pp *AIChE Journal*, **2011**, *57*, 1344.
- (4) Boss, E. A. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil2000.
- (5) ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo/2013/lspa_201309.pdf Levantamento Sistemático Da Produção Agrícola
Disponível Acessado em:
- (6) Oilseeds: World Markets and Trade. Disponível em:<<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acessado em: janeiro de 2017
- (7) Leonardo, R. S. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro; Brasil.2012.
- (8) Silva, I. C. C. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Brasil, Rio de Janeiro, 2009.
- (9) Zhang, J. T., J. J.; Zhang, J. X. *International Journal of Polymer Science*. **2015**, *2015*, 1.
- (10) Lehalle, A. L. C. R., M. S. S.; Silva,N. J. N.; Romulo, A. C.; Souza, J. N. S. In *14º Encontro dos Profissionais de Química da Amazônia*.
- (11) Dijkstra, A. J. *Lipid Technology* **2013**, *25*, 271.
- (12) Silva, S. M. S., K. A.; Ceriani, R.; Verhé, R.; Stevens, C.; De Greyt, w. M., A. J. A.; *Journal of Food Engineering* **2013**, *118*, 341.
- (13) Silva, S. M. S., K. A.; Ceriani,R.; Verh, R.; Stevens, C.; De Greyt, Wim, Meirelles, A. J.A. *LWT - Food Science and Technology* **2014**, *59*, 1258.
- (14) Gibon, V. G., W. De .; Kellens, M. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 315.
- (15) Bentes, E. d. S. H., A. K. O. “*Importação e Exportação de Óleo e Palmiste de Dendezeiro no Brasil (2010–2015)*,” Embrapa Amazônia, 2016.
- (16) Pirker, J. M., A.; Kraxner, F.; Havlík, P.; Obersteiner, M. *Global Environmental Change* **2016**, *40*, 73.
- (17) Rocha, M. G. C., A. M.G.; *Fatores limitantes à expansão dos sistemas produtivos de palma na Amazônia*; 1ª ed.; Embrapa: Brasília, DF, 2012.
- (18) Hormaza, P. F., E.M.; Romero, H. M.; *Scientia Agricola* **2012**, *69*, 275.
- (19) Gomes Jr, R. A. G., F. L.; Peixoto, L.A.; Bhering, L. L.; Cunha, R. N. V.; Lopes , R.; Pina, A. J. A.; Veiga, A. S. *Industrial Crops and Products* **2014**, *52* 512.
- (20) Montoya, C. C., B.; Flori, A.; Cros, D.; Lopes, R.; Cuellar, T.; Espeout, S.; Syaputra, I.; Villeneuve, P.; Pina, M.; Ritter, E.; Leroy, T.; N.; Billotte.; *PLOS ONE* **2014** *9*.
- (21) Mozzon, M. P., D.; Lucci, P.; Balzano, M.; Frega, N. G. *Food Chemistry* **2013** *141* 245.
- (22) Tan, C. G., H. M.; Kuntom, A.; Tan, C.; Ariffin, A. A. *Food Chemistry* **2009**, *113*, 645.
- (23) Basiron, Y. *Edible Oil and Fat Products: Edible Oils*; Sixth Edition ed.; A Wiley-Interscience publication, 2005; Vol. Volume 2. .
- (24) Gee, P. T. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 373.
- (25) Manan, Z. A. S., L. C.; Mustapa, A. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5420.
- (26) Fraser, P. D. B., P. M. *Progress in Lipid Research* **2004**, *43*, 228.

- (27) Rivera, S. M. C., P.; Canela-Garayoa, R.; *Mass Spectrometry Reviews* **2014**, *33*, 353.
- (28) Rodriguez-Amaya, D. B. *A Guide To Carotenoid Analysis In Foods* Washington: International Life Sciences Institute, 2001.
- (29) Britton, G. L.-J., S.; Pfander, H. *Carotenoids*; Springer Basel AG, 2004.
- (30) Mustapa, A. N. M., Z. A.; Azizi, C. Y.; Setianto, M. W. B.; Mohd Omar, A.K. *Food Chemistry* **2011**, *125*, 262.
- (31) Skoog, D. A., ; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; Tradução da 8ª Edição norte-americana ed.; Thomson, 2006.
- (32) Muhammad, M. A. K. C., T. G ; Thomas, S. Y. C. *Chem. Eng. Comm.* **2013**, *200*, 1322.
- (33) Foo, K. Y. H., B. H. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156*, 2.
- (34) Pohndorf, R. S. C. J., T.R.S.; Pinto, L.A.A. *Journal of Food Engineering* **2016**, *185*, 9.
- (35) Sabah, E. Ç., M.; Çelik, M.S. *Food Chemistry* **2007**, *100*, 1661.
- (36) Taylor, E. R. *Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies*; Sixth Edition ed., 2005; Vol. Volume 5.
- (37) Strieder, M., M.; Pinheiro, Cl . P.; Borba, V. S.; Pohndorf, R. S.; Cadaval Jr, T. R.S.; Pinto, L. A. A.; *Separation and Purification Technology* **2017**, *175* 72.
- (38) Damayanti, S. A., S.; Kartasmita, R. E. *J. Applied Sci.* **2014**, *14*, 2615.
- (39) Baraúna, O. S. Processo De Adsorção De Pigmentos De Óleo Vegetal Com Argilas Esmectíticas Ácido-Ativadas Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas - SP, 2006.
- (40) Paiva, L. B. M., A. R.; Díaz, F. R. V. *Cerâmica* **2008**, *54* 213.
- (41) Menezes, J. C. V. Dissertação de Mestrado mestre. Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2013.
- (42) Foletto, E. L., Volzone, C.; Morgadoa, A. F.; Porto, L. M *Materials Research* **2001**, *4*, 211.
- (43) Gatabi, M. P. M., H. M.; Ghorbani, M. *J Nanopar Res* **2016**, *18*, 189.
- (44) Allen, S. J. M., G.; Porter, J.F. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *280*, 322.
- (45) Russo, V. T., R.; Trifuoggia, M.; Giugnib, Di Serio, M. M. *Computers and Chemical Engineering* **2015**, *74*, 66.
- (46) Arellano, I. H. P., P. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *288*, 255.
- (47) Gonsalvesh, L. M., S.P.; Gryglewicz, G.; Carleer, R.; Yperman, J. *Fuel Processing Technology* **2016**, *149*, 75.
- (48) Brunaue, S. E., P. H.; Telle, E. **1938**, *60*, 309.
- (49) Ebadi, A. M., J. S. S.; Khudiev, A. *Adsorption* **2009**, *15*, 65.
- (50) De Lange, M. F.V., T. J.H.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *200*, 199.
- (51) IUPAC, I. U. O. P. A. A. C.-. *Pure Applied Chemistry* **2001**, *73*, 381.
- (52) ALOthman, Z. A. *Materials* **2012**, *5*, 2874.
- (53) Clariant Tonsil – Highly active bleaching earths. Disponível em:<http://www.vulcascot.at/media/content/downloads/tonsil_bleaching.pdf>. Acessado em: 26/01/2017
- (54) Dri, O. Pure-Flo® B80 Natural. Disponível em:<<http://www.aboissa.com.br/informativos/B-80%20Portugues%20TDS.pdf>>. Acessado em: janeiro de 2017
- (55) Dedavid, B. A. G., C. I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparações de amostra*; EDIPUCRS: Porto Alegre, 2007.
- (56) Rohman, A. R., S.; Sasi, A. M.; Yusof, F. M. *Food Bioscience* **2014**, *7*, 64.
- (57) Kamboh, M. A. C., A. S.; Ibrahim, W. A. W.; Sanagi, M. M.; Mahesar, S. A.; Hussain, S. T.; Sherazi *Royal Society of Chemistry Advances* **2015**, *5*, 50591.

- (58) Alabarse, F. G. C., R. V.; Balzaretti, N. M.; Schenato, F. X., A. M. *Applied Clay Science* **2011**, 51 202.
- (59) PORIM *Test Method Carotene Content* Malaysia, 1990.
- (60) Ambrosone, L. C., S.; Iovino, P.; Salvestrini, S.; Capasso, S.; Colella, C. *Adsorption Science & Technology* **2013**, 31
- (61) Pham, T. D. K., M.; Adachi, Y.; *Colloid Polym Sci* **2015**, 293, 1877.