



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102019003382-7 B1

(22) Data do Depósito: 19/02/2019

(45) Data de Concessão: 09/01/2024

(54) Título: PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

(51) Int.Cl.: B01J 20/12; B01J 20/34; C11B 3/10; C11D 1/38.

(52) CPC: B01J 20/12; B01J 20/34; C11B 3/10; C11D 1/38.

(73) Titular(es): INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) Inventor(es): ROMERO BARBOSA DE ASSIS FILHO; LUCIANO JOSÉ FERNANDES; ENDERSON JOSÉ DIAS DE MELO; MAURÍCIO ALVES DA MOTTA SOBRINHO.

(57) Resumo: A presente invenção sugere uma nova metodologia de recuperação de argilas usadas nos processos industriais de clarificação de óleo vegetais. Propõe a retirada de óleos, pigmentos e contaminantes adsorvidos na superfície de argilas contaminadas após o processo de clarificação. Para tais fins, o presente método faz uso de uma etapa de extração em meio aquoso com detergente catiônico, seguido de uma etapa oxidativa que dispensa o uso de energia térmica e usa reagentes químicos de baixo impacto ambiental. A oxidação mineraliza a matéria orgânica residual recuperando as propriedades adsorptivas do material reciclado. O uso de argilas recuperadas pode ajudar no sistema de gerenciamento de qualidade ambiental de empresas que fazem uso de argila em seus processos de clarificação de óleos vegetais. Uma vez que o resíduo argiloso trona-se um passivo ambiental, recuperá-lo de forma economicamente viável pode diminuir os custos de destinação e de aquisição de matéria-prima. Uma alternativa secundária de aplicação dessa argila reciclada é no processo de tratamento de água e efluentes industriais. Testes de aplicação secundária mostraram que a argila recuperada mostrou-se eficiente na remoção de cor, turbidez e DQO em efluentes reais de indústrias têxteis e lixiviado gerados a partir da indústria (...).

PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a uma metodologia de recuperação de argilas usadas nos processos industriais de clarificação de óleo vegetais. Propõe a retirada de óleos, pigmentos e contaminantes adsorvidos na superfície de argilas contaminadas após o processo de clarificação. Para tais fins, o presente método faz uso de uma etapa de extração em meio aquoso, seguido de um método oxidativo que dispensa o uso de energia térmica. A oxidação mineraliza a matéria orgânica residual recuperando as propriedades adsortivas do material reciclado.

ANTERIORIDADES

[002] O branqueamento ou a clarificação do óleo vegetal na indústria é uma etapa do processo de refino concebida principalmente para remoção de pigmentos que induzem a oxidação do óleo bruto e confere cor e sabor indesejado. Argila ativada é o material adsortivo mais utilizado industrialmente para adsorção de pigmentos e na decomposição de peróxidos, é comumente utilizada para a clarificação industrial do óleo de soja e outros. O branqueamento mais comum é realizado em batelada, em equipamentos conhecidos como clarificadores. Com base na qualidade do óleo a ser branqueado, a quantidade de argila ativada utilizada varia usualmente de 0,1% a 3% da massa do óleo a ser processado. Após o processo de clarificação, óleo clarificado é separado da argila por filtração e uma torta (a argila residual) é formada contendo aproximadamente de 20 a 50% p/p de óleo e impurezas. A torta torna-se um passivo ambiental e comumente é descartada. Uma quantidade de argila ativada virgem deve ser repostada para garantir a continuidade da clarificação industrial. Vários estudos já propuseram a recuperação da argila residual com objetivo de reinseri-la no processo industrial ou encontrar uma aplicação secundária.

[003] Um novo processo de refino de óleo vegetal depositado sob a patente número CN20141380068, em 04/08/2014, intitulada "*Oil and fat refining process*", propõe um processo de refinação de óleo vegetal em que a etapa de clarificação (descoloração) separa a fase oleosa clarificada, da argila contaminada com pigmentos e impurezas. O resíduo argiloso segue para recuperação em dois passos: o primeiro consiste num sistema de lixiviação do resíduo argiloso com ácido sulfúrico sob aquecimento. Após algum excesso de óleo ser removido, adiciona-se mais ácido sulfúrico. O processo deve ser repetido várias vezes até que a argila seja recuperada. Após o processo de lixiviação, o material segue para uma segunda etapa onde é seco e calcinado. Após o processo de oxidação térmica, o material é resfriado, acidificado com ácido sulfúrico e lavado com água, seco e pulverizado para obter argila reciclada. Todo o tempo de lixiviação é de 15 a 20 minutos sob uma temperatura de 55 a 60 ° C, o tempo de queima é de 60 a 70 minutos.

[004] Um depósito de patente de 05/07/2002, registrado sob o número US20020188810, apresentado com o título "*Recovery of oil from spent bleached earth*" desenvolveu um método para retirar o excesso de óleo da argilas usadas no processo de refino de óleo vegetais através de extração com diferentes solventes orgânicos. A invenção compreende a extração da fase orgânica da terra clarificante com um solvente orgânico que pode ser tolueno, acetona, xileno, álcool isopropílico ou nhexano, a uma temperatura entre 35 ° C a 50 ° C. Após a etapa de extração é formada uma pasta contendo óleo extraído e o resíduo argiloso ainda contendo óleo em excesso. O processo prevê a separação da fase sólida e líquida da pasta. A fração sólida assim separada contém ainda uma porção significativa de óleo. Portanto, a fração sólida é submetida novamente com algum solvente. A próxima lama de sólidos e líquidos é novamente separada em uma fração sólida e uma fração líquida. O processo se repete até que todo óleo tenha sido recuperado e argila reciclada.

[005] Um método térmico oxidativo de 28/08/1992, depositado sob o número JP19920230565, com o título de "*METHOD OF REGENERATING BLEACHING EARTHS*" utiliza excesso de oxigênio em um forno de leito fluidizado com temperaturas inferiores a 1000 °C.

A argila a ser recuperada é misturada com um sólido inerte e o processo de oxidação da matéria orgânica impregnada ocorre em altas temperaturas com oxigênio estequiometricamente em excesso.

[006] O invento de 14/05/2012 propôs método para regenerar a terra de branqueamento contaminada com óleo lubrificante do processo de refino. No processo de patente CN20121147773, sob o título "Method for regenerating spent bleaching earth by utilizing ultrasound two-phase method" as substâncias orgânicas adsorvidas na terra de branqueamento foram extraídas em uma fase orgânica utilizando um método ultrassônico. O método consiste primariamente em criar uma dispersão da argila contaminada na fase aquosa, em seguida, adicionando uma quantidade apropriada de solvente orgânico para obter um sistema de solventes de duas fases. Uma vez estabelecida as fases, realiza-se o banho ultrassônico, acompanhado de aquecimento e agitação de modo a extrair as substâncias orgânicas adsorvidas para fase oleosa. O processo finaliza com a lavagem e a centrifugação do sistema de modo a separar o produto sólido e líquido. Uma vez formado o sólido, então o mesmo é seco e moído. O produto obtido é a terra de branqueamento regenerada.

[007] Uma patente intitulada "Process for regenerating spent acid-activated bentonite clays and smectite catalysts" datada de 21/11/1995 registrada sob a numeração US 5468701 A, propôs a recuperação e ativação da argila gasta no processo de clarificação do óleo em três passos. O primeiro passo consiste num método de extração com água a quente (80 a 90°C), autoclave, com solventes orgânicos ou lavagem cáustica. O segundo passo consiste num processo de oxidação com peróxido de hidrogênio a 30%, para cada 5g de argila adiciona-se 30mL do oxidante a quente (80 a 90 ° C). Ao final da reação, o método prever a adição de 5 mL de peróxido de hidrogênio até um total de 50 mL. A última etapa consiste na ativação ácida da argila com solução diluída de ácido sulfúrico.

[008] Muitas das metodologias desenvolvidas de recuperação terras clarificantes tornam-se limitadas para o *scala up* hora por apresentar uso de grandes volumes de solventes orgânicos limitando o grau de recuperação do material, hora por necessitar do uso de uma grande

quantidade de energia para promover a oxidação térmica em fornos industriais ou por necessitar de grande números de ciclos de lavagem para obtenção da argila reciclada.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[009] FIGURA 1 – Apresenta o fluxograma referente a etapa de lavagem do processo descrito.

[010] FIGURA 2 – Apresenta o fluxograma referente a etapa de oxidação avançada do processo descrito.

DESCRIÇÃO GERAL

[011] A metodologia propõe a recuperação de argilas residuais oriundas do processo de clarificação de óleo vegetal através de três etapas que permitem a reutilização da argila como potencial adsorvente. O método sugerido dispensa uso de solventes orgânicos e tratamentos que demandam energia sob a forma de calor para oxidar a matéria orgânica residual. Ao final do processo, tem-se argila recuperada com potencial de aplicação para clarificação de óleos vegetais, óleos minerais, tratamento de água e efluentes. Para tais fins, o resíduo argiloso oriundo da etapa de branqueamento de óleos vegetais passa por três processos: lavagem, oxidação avançada e ativação ácida.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[012] LAVAGEM. A lavagem consiste no preparo de uma suspensão da argila residual numa solução de detergente catiônico sob agitação mecânica ou assistido por banho ultrassônico, durante certo intervalo de tempo. Após o tempo de contato estabelecido, a fase líquida é separada por centrifugação ou filtração à vácuo e o sólido remanescente lavado com água destilada. Ao final de alguns ciclos de lavagem com água destilada para remoção do detergente adsorvido, o sólido segue para um processo de oxidação avançada (POA) com objetivo de oxidar matéria orgânica residual da superfície da argila.

[013] DESCRIÇÃO OPERACIONAL DA LAVAGEM. O preparo da solução de lavagem faz uso de detergentes catiônicos, tais como sais quaternários de amônio (SAQ). Preferencialmente, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) numa concentração que varia de 2 mmol/L a 34 mmol/L. Preferencialmente entre 6 e 14 mmol/L. Preferencialmente a 10 mmol/L.

[014] A suspensão do resíduo argiloso na solução catiônica pode ser preparada com a dosagem variando de 20 a 100 g/L. Preferencialmente de 30 a 80 g/L.

Preferencialmente a 50 g/L. O processo consiste no contato intenso entre as fases promovido por agitação mecânica.

[015] A temperatura do meio pode variar de preferencialmente 30 a 60 °C. Preferencialmente a 45°C.

[016] O tempo da etapa de lavagem é de 30 a 120 minutos. Preferencialmente, de 40 a 80 minutos. Idealmente de 60 minutos sob agitação mecânica.

[017] O processo pode ser assistido por banho ultrassônico, em substituição à agitação mecânica ou de forma concomitante a esta, nas mesmas condições de tempo de contato, preferencialmente com tempo de banho de 60 minutos.

[018] As fases são separadas numa centrífuga operando entre 2800 a 4200 rpm durante 5 a 10 minutos. Preferencialmente, a 3600 rpm durante 5 minutos. As fases podem ser separadas por filtração à vácuo em papel de filtro faixa preta. A fase sólida separada da emulsão é lavada com água destilada e novamente submetida a centrifugação ou filtração. O processo se repete até que a água de lavagem esteja límpida e sem detergente. A representação resumida pode ser visualizada conforme representado na FIGURA 1. Uma vez que a argila foi lavada com detergente, a próxima etapa consiste em oxidar a matéria orgânica residual na argila através de um POA.

[019] POA. Após o processo de lavagem, uma matéria orgânica residual ainda encontra-se sorvida na superfície da argila. Continuar a operação de lavagem para remoção da impureza seria mais oneroso e ineficiente. Dessa forma, a presente metodologia propõe uma forma de mineralizar a matéria orgânica residual sobre a argila através de uma reação fenton.

O processo consiste em preparar uma suspensão da argila lavada, num reator em batelada contendo água e ajustar pH. Em seguida, o sistema sob agitação contínua, recebe adição sais de ferro (II). Após a dissolução do sal de ferro, segue a adição de um determinado volume de peróxido de hidrogênio dando início a processo de oxidação avançada. Ao final da reação o material é lavado primeiro com uma solução ácida diluída e centrifugado. O processo de lavagem e centrifugação se repete com água destilada.

[020] DESCRIÇÃO OPERACIONAL DO POA. A reação de fenton se processa num reator em batelada com agitação contínua. A dosagem da argila lavada a ser oxidada varia de 20 a 100 g/L. Preferencialmente de 30 a 80 g/L. Preferencialmente a 50g/L. O ajuste do pH pode ser feito com ácido sulfúrico diluído ou nítrico. O pH ideal da reação está preferencialmente entre 2 e 3.

[021] Os sais de ferro (II) são adicionados após o ajuste do pH reacional. Preferencialmente, usar sulfato de ferro (II) heptahidratado. A concentração do sulfato de ferro (II) no meio reacional pode variar de 1 a 5 g/L, preferencialmente de 2 a 4 g/L, idealmente 3 g/L.

[022] Sob agitação, pH ajustado, com o sal de ferro (II) dissolvido, adiciona-se o peróxido de hidrogênio a 35%. O volume de peróxido a ser adicionado pode variar de 2 a 5% v/v do reator nas primeiras 3 horas e 5 a 10% v/v nas 4 horas posteriores de reação.

[023] A reação de oxidação pode ser assistida por radiação ultravioleta de uma lâmpada fluorescente com emissão aproximada de 253,7 nm. A potência ajustada do reator fotoquímico deve variar entre 0,4 a 0,6g/W. Preferencialmente a 0,5g/W. O processo pode ser assistido por banho ultrassônico.

[024] Após a oxidação o material é centrifugado ou filtrado e lavado com ácido sulfúrico ou nítrico diluído conforme etapa de lavagem descrita anteriormente. A representação resumida da etapa oxidativa pode ser visualizada conforme representação do fluxograma na FIGURA 2.

[025] ATIVAÇÃO DA ARGILA RECUPERADA. Uma vez lavada e a matéria orgânica dessorvida e oxidada, faz-se necessária ativação por meio de solução de ácido sulfúrico até 10%. Preferencialmente de 3 a 8%. Idealmente a 5%

Após a ativação, proceder com lavagem, centrifugação ou filtração e secagem da argila recuperada e ativada.

[026] O processo sugerido por esse invento, torna menos custoso uma rota de recuperação de argilas usadas no processo de clarificação de óleos vegetais e biocombustíveis, uma vez que dispensa o uso de solventes orgânicos e estrutura de fornos industriais que oxidam a matéria orgânica através de processo térmico. Além disso, os reagentes envolvidos na metodologia proposta são de relativo baixo custo e pouco volumosos. O uso de argilas recuperadas pode ajudar no sistema de gerenciamento de qualidade ambiental de empresas que fazem uso de argila em seus processos de clarificação de óleos vegetais. Uma vez que o resíduo argiloso trona-se um passivo ambiental para a empresa, recuperá-lo de forma economicamente viável pode diminuir os custos de destinação e de aquisição de matéria-prima. Uma alternativa secundária de aplicação dessa argila reciclada é no processo de tratamento de água e efluentes industriais. Testes de aplicação secundária mostraram que a argila recuperada mostrou-se eficiente na remoção de cor, turbidez e DQO em efluentes reais de indústrias têxteis e lixiviado gerados a partir da indústria de confecção de tecidos e de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos, respectivamente.

MODALIDADES PREFERIDAS

[027] A primeira modalidade preferida para essa invenção é sua implementação conforme processo descrito acima para recuperação de resíduos argilosos oriundos da indústria de alimentos, produção de biocombustíveis ou biolubrificantes.

A segunda modalidade preferida é a aplicação da argila recuperada como material adsorvente na clarificação de óleos vegetais comercializados a granel ou usados para produção de gordura vegetal hidrogenada.

[028] Uma terceira modalidade de aplicação da argila recuperada é o seu uso como material adsorvente no processo tratamento de água e efluentes industriais.

Preferencialmente como agente clarificador de efluentes líquidos da indústria têxtil.

[029] Ainda preferencialmente aplicado no tratamento de lixiviado oriundos de aterro sanitários de resíduos sólidos urbanos.

[030] Uma quarta modalidade preferida é a aplicação da argila como material de barreira reativa usadas para contenção de solo contaminado com poluentes orgânicos.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS caracterizado por recuperar argilas residuais oriundas do processo industrial de clarificação de óleos vegetais através de lavagem aquosa por meio de detergente catiônico seguida de oxidação avançada, subsequente ativação ácida do material.
2. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1, caracterizado por usar o brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB).
3. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1 e 2, **caracterizado por** usar preferencialmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) numa concentração que varia de 2 mmol/L a 34 mmol/L, preferencialmente entre 6 e 14 mmol/L, preferencialmente a 10 mmol/L.
4. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1 e 2, **caracterizado por** fazer uso suspensões de 30 a 80 g/L de argilas residuais usadas no processo de lavagem com detergente catiônico, preferencialmente 50g/L.
5. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1, **caracterizado por** fazer uso de processo de oxidação avançada utilizando reagente fenton ou foto-fenton para mineralização da matéria orgânica residual presente na argila após processo de lavagem.
6. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1 e 5, **caracterizado por** uso de sais de ferro (II) como fonte catalisador da reação, preferencialmente, o sulfato de ferro (II) heptahidratado.

7. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1 e 6, **caracterizado por** uso de sais de ferro (II) nas concentrações de 1 a 5 g/L, preferencialmente de 2 a 4 g/L, preferencialmente idealmente 3 g/L.

8. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1 e 5, **caracterizado por** uso de peróxido de hidrogênio como reagente no processo de oxidação.

9. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ARGILAS USADAS NO PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS, conforme reivindicação 1 e 8, **caracterizado por** uso de peróxido de hidrogênio de 2 a 10% v/v do reator.

FIGURAS

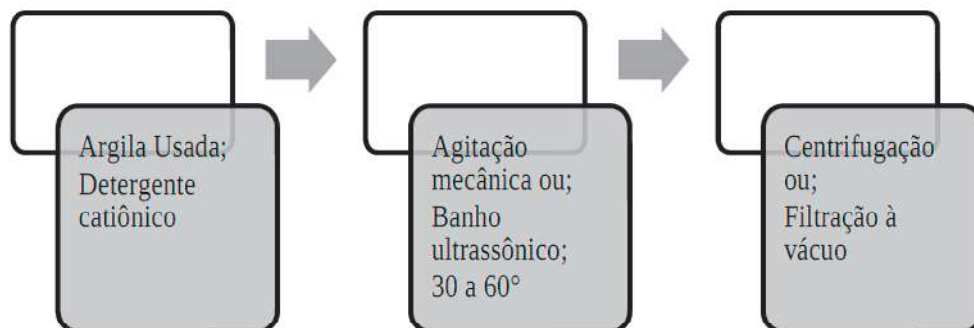


FIG. 1

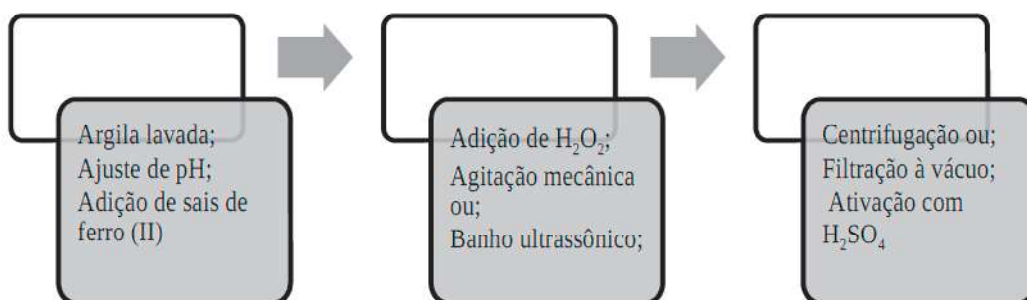


FIG. 2