



Valorização do bagaço de azeitona: dimensionamento de um extrator sólido- líquido

ANDRÉ MANUEL VIEIRA CAETANO

Outubro de 2020

Valorização do Bagaço de Azeitona: Dimensionamento de um Extrator Sólido-Líquido

André Manuel Vieira Caetano

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo de Energia e Biorrefinaria

Orientador: Doutora Elisa Maria Rodrigues Ramalho

Outubro de 2020

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças ao apoio e colaboração de um conjunto de pessoas e instituições, às quais quero expressar e registar o meu mais sincero agradecimento.

À orientadora da dissertação, Doutora Elisa Maria Rodrigues Ramalho, por todo o apoio, disponibilidade, ânimo e compreensão demonstrados ao longo de todos os momentos que pautaram este trabalho.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto, por toda a disponibilidade dos espaços e recursos que foram utilizados no desenvolver deste trabalho, de forma muito particular o Laboratório de Tecnologia do Departamento de Engenharia Química e ainda o Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI). Deixo ainda a minha gratidão para com todos os colaboradores dos dois organismos mencionados, por todo o apoio e acolhimento que tiveram comigo.

Aos meus pais, pela força e incentivo à minha formação académica. Agradeço o apoio demonstrado ao longo de toda a minha formação.

À Vanessa Silva, pela paciência e companheirismo ao longo da realização deste trabalho. Agradeço o apoio e o ânimo demonstrado sempre, mas principalmente nos momentos menos bons, porque foi determinante para a conclusão deste ciclo.

À minha família e amigos, pelos votos de confiança que foram depositando em mim. Pela compreensão demonstrada para comigo ao longo de todo o tempo e por eventuais falhas que tenha tido para com qualquer um deles.

A todos os que possam estar orgulhosos, além do trabalho desenvolvido, da conclusão de mais uma etapa académica e pessoal, expresso o mais maior e mais sincero obrigado!

Resumo

A extração dos compostos fenólicos é uma valorização possível do bagaço de azeitona e foi o mote para o desenvolvimento deste trabalho.

O interesse por estes compostos vem do seu possível potencial no tratamento de patologias devido ao seu poder anti-oxidante e ainda do interesse que desperta às indústrias alimentar, farmacêutica e cosmética.

Entre os processos mais convencionais e os mais complexos, a extração sólido-líquido foi o processo proposto para extrair os compostos fenólicos presentes no bagaço de azeitona seco gerado em Portugal, que se estima que seja de 129 000 toneladas por ano.

O teor de compostos fenólicos presentes no bagaço seco foi determinado experimentalmente, por espectrofotometria de UV-VIS, sendo o seu valor de 4,9 kg ácido gálico / t de bagaço seco. A realização dos ensaios laboratoriais permitiu ainda determinar outros parâmetros necessários ao dimensionamento de um extrator sólido-líquido recorrendo a métodos gráficos, nomeadamente os diagramas retangulares de fases.

Inicialmente foi feito o dimensionamento para dois rácios entre sólido e solvente: 1:1,2 e 1:3.

O aumento do rácio permitiu concluir que se dava a diminuição dos caudais, em base isenta de inertes, que operam no extrator. Por sua vez, o aumento do rácio sólido/solvente 1:3 para 1:1,2 traduziu-se num aumento do número de andares teóricos necessários de 3 para 5.

Concluiu-se que das hipóteses estudadas, a utilização do rácio sólido/solvente de 1:1,2, embora se traduza num extrator com um maior número de andares teóricos necessários à extração e conseqüentemente num custo mais elevado do equipamento, é a hipótese que apresenta menores custos para a recuperação do solvente, uma vez que os caudais são menores. Sendo os caudais de solvente menores, além do impacto económico ser menor também o impacto ambiental é menor.

O extrator contínuo proposto para dar resposta à extração sólido-líquido nas condições apresentadas foi um *LM EXTRATOR* da empresa DeSmet, Bélgica.

Palavras-chave: Bagaço de azeitona, Extração sólido líquido, Compostos fenólicos, Extrator

Abstract

Extraction of phenolic compounds is a possible enhancement of olive pomace and was the motto for the development of this work.

The interest in these compounds comes from their possible potential in the treatment of pathologies due to their anti.oxidant power and also from the interest that arouses the food, pharmaceutical and cosmetic industries. Among the most conventional and the most complex processes, solid liquid extraction was the proposed process to extract the phenolic compounds present in the dried olive pomace generated in Portugal, which is estimated to be 129 000 t.

The content of phenolic compounds present in the dry bagasse was determined experimentally, by UV-VIS spectrophotometry, with a value of 4,9 kg gallic acid / t of dry bagasse.

The performance of laboratory tests also allowed to determine other parameters necessary for the design of a solid liquid extractor using graphic methods, namely rectangular diagrams of phases.

Initially, the design was made for two ratios between and solvente: 1:1,2 and 1:3.

The increase in the ratio allowed us to concluded that there was a decrease in flow, on na inert-free basis, operating in the extrator. In turn, the increase in the solid/solvente ratio 1:3 to 1:1,2 translates into na increase in the number of theoretial stages required frm 3 to 5.

It was concluded that of the hypotheses studied, the use of the solid/solvente ratio 1:1,2, although translates into na extractor with a greater number theoretial stages required for the extraction and, consequently, a higher cost of the equiment, is the hypothesis that it has lower costs for the recovery of the solvente, since the flow rates are lower. As the solvente flow rates are lower, in addition to the economic impact being lower, the environmental impact is also lower.

The continuous extractor proposed to respond to the liquid solid extraction under the conditions presented was na LM EXTRATOR from the company DeSmet, Belgium.

Keyword: Olive pomace, Solid liquid extraction, Phenolic compounds, Extractor

Índice

1 - Introdução	17
1.1 - Enquadramento.....	17
1.2 - Objetivo proposto.....	25
1.3 – Organização da dissertação	25
2 - Extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona	27
2.1 - Estado da arte	27
2.2 - Extração sólido – líquido.....	31
2.3 – Extratores sólido-líquido	37
2.4 – Determinação do número de andares ideais para uma extração sólido-líquido em contra-corrente	41
3 - Caracterização do bagaço de azeitona e determinação de parâmetros para o dimensionamento de um extrator	45
4 – Dimensionamento de um extrator sólido-líquido em contra-corrente para a extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona.....	49
4.1 – Determinação do número de andares ideais do extrator.....	49
4.2 – Extrator industrial.....	52
5 - Conclusões	55
Bibliografia.....	59
Anexos.....	61
Anexo A – Reta de calibração de ácido gálico	61
Anexo B – Procedimento para a preparação dos padrões de ácido gálico e amostras para determinação do teor de compostos fenólicos	63
Anexo C – Diagramas retangulares de fases para a determinação do número teórico de andares do extrator sólido-líquido	64

Índice de Figuras

Figura 1.1.1 – Projeção da produção anual de bagaço seco em Portugal.....	22
Figura 2.2.1 - Relação entre produtos e a polaridade dos solventes (Bart & Pilz).....	34
Figura 2.2.2 -- Efeito de diferentes misturas de água e etanol 96% na extração de compostos fenólicos, a pH 6, com agitação (100 rpm) a 70°C durante 120 minutos. O rácio entre sólido e solvente foi de 1:4 (Cepo, et al., 2017).....	35
Figura 2.2.3 - Efeito do tempo na extração de compostos fenólicos, a pH 6, temperatura de 70°C e um rácio entre o sólido e solvente de 1:4. (Cepo, et al., 2017).....	35
Figura 2.2.4 - Efeito da temperatura na extração de compostos fenólicos, a pH 6, durante 120 minutos e um rácio entre o sólido e solvente de 1:4. (Cepo, et al., 2017).....	36
Figura 2.3.1 - Extratores contínuos com funcionamento em contra corrente. (Kassing, Jenelten, Schenk, & Strube, 2009).....	38
Figura 2.3.2 - Extrator Soxhlet (Bart & Pilz).....	39
Figura 2.3.3 - Extratores sólido-líquido de operação contínua (Bart & Pilz).....	40
Figura 2.3.4 - Torre de extração sólido-líquido (Bart & Pilz).....	40
Figura 2.4.1 - Representação esquemática dos andares ideais de uma extração sólido-líquido.....	41
Figura 2.4.2 - Representação da determinação do número de andares ideais para uma extração sólido-líquido em contra corrente, em base livre de inertes. Adaptado (Vasconcelos, 2007).....	43
Figura 3.1 - Solução de etanol com compostos fenólicos extraídos em Soxhlet do bagaço de azeitona seco.....	46
Figura 3.2 - Estudo do equilíbrio entre as fases sólida (bagaço de azeitona seco) e líquida (solvente - mistura de 60% de etanol absoluto e 40% de água).....	47
Figura 4.1.1- Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:1,2.....	50

Figura 4.1.2 - Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:3.....	50
Figura 4.2.1 - Extrator contínuo, em contra-corrente, LM EXTRATOR, DeSmet (<i>Desmet Ballestra</i> , 2020).....	53
Figura 4.2.2 - Esquema de funcionamento de um extrator contínuo, em contra-corrente, LM EXTRATOR, DeSmet.....	53
Figura A1- Reta de calibração de ácido gálico.....	62
Figura C1 - Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:1,2.....	67
Figura C2 - Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:3.....	68

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Composição mássica da azeitona.....	18
Tabela 4.1.1 – Resultados obtidos no que respeita a caudais, composição, relação de entre a massa de sólidos inertes e a massa de solução no sólido (N) e o número de andares teóricos determinado pelo diagrama retangular de fases para os rácios de sólido e solvente de 1:1,2 e 1:3.....	51
Tabela A1 – Resultados obtidos para a leitura da absorvância a 750 nm das soluções padrão de ácido gálico.....	61

Lista de abreviaturas, lista de símbolos e lista de siglas

g – grama

GAE – equivalentes ácido gálico

kg – quilograma

KJ – quilojoule

mg – miligrama

ml – mililitro

MPa – mega Pascal

nm – nanómetro

Pc – pressão crítica

ppm – parte por milhão

t – tonelada

Tc – temperatura crítica

°C – Celsius

1 - Introdução

1.1 - Enquadramento

A produção de azeite é das técnicas mais antigas praticadas pelo Homem. Inicialmente com propósitos que, entretanto, se perderam, como o seu uso na iluminação, o azeite surge hoje como essencial num regime alimentar equilibrado com benefícios comprovados para a saúde.

O azeite é um produto apreciado por todo o Mundo, destacando-se o seu consumo na zona do globo que predomina a produção. A região do Mediterrâneo compõe assim parte da lista dos principais produtores de azeite, destacando-se países como Espanha, Marrocos, Itália, Grécia e Portugal. (Carvalho, 2012)

A Casa do Azeite – Associação do Azeite em Portugal tem estabelecido como objetivo de produção que até 2020 o país seja capaz de alcançar as 120 mil toneladas podendo a meta chegar mesmo às 140 mil toneladas fruto dos resultados positivos e crescentes dos últimos anos. (Azeite, 2019)

A produção de azeite em Portugal representará 2,7% da produção mundial, concentrando-se as áreas produtivas nas regiões do Alentejo onde o Grupo Sovena detém um dos maiores lagares mundiais e ainda a região de Trás-os-Montes. (Vivo, 2019)

Ao longo dos anos e tendo em conta o crescimento do consumo e conseqüentemente da produção de azeite, os mecanismos de produção foram-se alterando e modernizando sendo que se mantém a base do processo da extração do azeite.

O processo de extração do azeite envolve várias etapas quer nos processos mais tradicionais quer nos processos mais modernizados.

A azeitona depois da apanha segue para os lagares onde começa por ser limpa e lavada. Posteriormente dá-se a moagem da azeitona utilizando moinhos de martelos mecânicos obtendo-se uma pasta oleosa que depois é batida e homogeneizada com controlo de temperatura.

Nesta fase do processo começam a aglutinar-se as gotículas de azeite. Após esta formação, dá-se uma primeira separação por decantação ou por prensagem de onde resulta um primeiro subproduto deste processo de transformação – o bagaço de azeitona. A outra fase obtida na decantação, azeite e água, é submetida a uma centrifugação obtendo-se o azeite e um resíduo denominado como águas ruças.

A crescente procura no mercado do azeite impôs que a sua extração se desenvolvesse de forma contínua e eficiente. Assim sendo, para além da extração tradicional por prensas os processos contínuos podem ser de duas ou três fases.

Os três processos são semelhantes desde a apanha até à obtenção da pasta de azeitona. As principais diferenças surgem nas etapas de separação, nas tecnologias utilizadas e nos resultados obtidos – produto final, resíduos e subprodutos formados.

No processo tradicional a separação acontece com o recurso a prensas hidráulicas onde é adicionada água. Neste processo existe a produção de águas ruças, bagaço de azeitona seco e pasta oleosa.

Por sua vez os sistemas de duas e três fases distinguem-se na medida em que o primeiro apresenta à saída dois produtos – o azeite e o bagaço húmido, sendo que no sistema de três fases é obtido para além do azeite, bagaço seco e águas ruças.

No que diz respeito à separação líquido-líquido apenas há distinção entre o processo tradicional onde a separação é por decantação e os processos contínuos (duas e três fases) onde a separação é obtida por centrifugação.

Independentemente da técnica utilizada para a extração do azeite e tal como acontece em grande parte dos processos industriais também este é um gerador de resíduos.

Estes resíduos são essencialmente águas ruças e bagaço de azeitona. As quantidades geradas estão intimamente relacionadas com a composição estimada do fruto demonstrada na tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Composição mássica da azeitona

Componente	Percentagem mássica (%)
Água	50
Azeite	22
Açúcar	19,1
Celulose	5,8
Proteínas	1,6
Cinzas	1,5

Estima-se que da extração do azeite por cada 100 kg de azeitona sejam gerados 35 kg de resíduos sólidos e dependendo do processo utilizado pode gerar entre 55 e 200 litros de águas ruças.

As águas ruças são os resíduos líquidos da extração do azeite sendo compostas pela mistura da água proveniente da azeitona com a água que é introduzida ao longo do processo (caso aconteça a adição de água). A composição deste resíduo pode sofrer alterações conforme o tipo de extração e as condições do processo sendo por isso conhecida uma composição geral das águas ruças que contêm entre 15% e 18% de carga orgânica, cerca de 2% de compostos inorgânicos (essencialmente fosfatos e potássio) e o restante é água.

No que respeita ao bagaço de azeitona a composição deste também varia com o tipo de extração aplicada, no entanto o mais comum, e em particular em Portugal, é obter-se o bagaço húmido já que os lagares tradicionais e os que utilizam o sistema de três fases representam 20% da produção nacional com tendência a diminuir devido aos seus impactos ambientais.

O bagaço húmido obtido na extração que utiliza o sistema de duas fases é um resíduo espesso, com vestígios do caroço e polpa bem como a água da azeitona. No sistema de duas fases o bagaço húmido obtido tem um teor de humidade entre os 55% e os 70%.

Para além do elevado teor de água, o bagaço de azeitona húmido apresenta cerca de 3 a 4% de gorduras sendo o perfil de ácidos gordos afetado pelos tempos de maturação do fruto. Maioritariamente o ácido oleico é aquele que apresenta uma maior concentração (cerca de 70%) seguindo-se dos ácidos palmíticos e linoleico respetivamente.

Os açúcares simples e os açúcares complexos compõem os hidratados de carbono presentes no bagaço. A glucose é o principal açúcar solúvel sendo que no que respeita aos açúcares complexos se destacam a hemicelulose, a celulose e a pectina.

O bagaço de azeitona, apresenta também na sua composição compostos fenólicos, sendo que a fase sólida da extração aglomera cerca de 98% do total do conteúdo fenólico, ainda mais pelo facto da extração do sistema de duas fases não consagrar a adição de água. A oleuropeína é o principal composto fenólico da azeitona, no entanto durante o período de maturação e mesmo durante as primeiras fases da extração em que ocorre a destruição do fruto ocorrem um conjunto de reações que alteram a estrutura molecular da oleuropeína obtendo-se como produtos das reações o hidroxitirosol, tirosol e outros derivados.

O elevado teor de compostos fenólicos funciona como anti-oxidante.

Por fim, consta da composição química do bagaço ácidos orgânicos e inorgânicos bem como pigmentos como a clorofila e os carotenoides.

O resíduo sólido da extração de azeite é sujeito a um conjunto de processos de forma a ser valorizado.

O bagaço húmido com cerca de 70% de água pode ser valorizado na própria indústria ou então encaminhado para indústrias cuja atividade industrial é unicamente a armazenagem e valorização do bagaço.

Esta valorização compreende que no final do processo se obtenham óleo de bagaço de azeitona e bagaço seco.

O bagaço húmido pode numa primeira etapa ser sujeito a um descarçamento de forma a reter partículas sólidas (caroço) de maiores dimensões. Esta etapa pode não existir em todas as estações de valorização do bagaço húmido, uma vez que nos lagares já se dá o descarçamento e é um processo que envolve consumo energético e desgaste das máquinas.

A fase seguinte consiste numa secagem do bagaço húmido onde o teor de humidade desce para cerca de 8%. Assentes no conceito da economia circular, há estações cuja fonte de calor que entra em contacto com o bagaço húmido são gases quentes provenientes da queima de biomassa (bagaço seco e caroços oriundos da primeira fase da valorização do resíduo).

O bagaço após atingir um teor de humidade de 8% é misturado com vapor de forma a produzir pellets com uma maior elasticidade. O aumento da temperatura nesta fase faz com que os pellets de bagaço sejam sujeitos a um arrefecimento com ar para evitar a sua degradação na fase seguinte - a extração.

Os pellets de bagaço são distribuídos por um tapete onde ocorre a sua lavagem com um solvente - o hexano – em contra-corrente. No fim do processo de lavagem são obtidas duas correntes distintas, o bagaço de azeitona e o óleo do bagaço de azeitona. As duas correntes obtidas encontram-se misturadas com o solvente sendo por isso necessário seguir o processo com uma extração do hexano.

O bagaço misturado com o hexano é submetido a uma extração sólido-líquido, que ocorre num dessolventizador-tostador.

A mistura é alimentada pela parte superior do equipamento que consiste numa coluna de vários andares composta por pratos por onde é feita passar a mistura sólido-líquido.

Nos primeiros andares dá-se uma pré-dessolventização onde são extraídos cerca de 15 a 20% do solvente através do contacto direto da mistura com os pratos quentes.

Na fase intermédia em que ocorre a dessolventização, por meio da introdução de vapor vivo em contra-corrente é retirado cerca de 15 a 85% do solvente.

Na fase final da coluna (parte inferior) o bagaço é ainda sujeito a uma secagem por meio do ar quente que circula em contra-corrente. Este ar é o mesmo que provoca o arrefecimento no último andar obtendo-se assim o bagaço seco.

O hexano e a água que evaporam e ascendem ao longo da coluna, são retirados pelo topo da mesma sendo a mistura enviada para uma lavagem e enviados para uma secção de recuperação do solvente.

A corrente de óleo misturada com o hexano é submetida a uma destilação para fazer a separação. O processo dá-se sob vácuo sendo que se obtém o óleo de bagaço bruto e na corrente de condensados a mistura de hexano e água. Esta mistura é separada por decantação sendo que o hexano recuperado pode ser reutilizado para a lavagem dos pellets de bagaço.

O óleo obtido à saída da destilação por ainda conter hexano é enviado para um conjunto de dois secadores de onde sai com cerca de 1% do solvente. Na fase final da recuperação do hexano o óleo passa por uma coluna de arrastamento por vapor onde é injetado vapor em contracorrente. O óleo de bagaço de azeitona obtido tem menos de 100 ppm de solvente.

As duas correntes separadas, bagaço de azeitona seco e óleo de bagaço de azeitona, seguem para um ciclo de valorização.

O óleo de bagaço de azeitona bruto, é encaminhado para refinarias onde após o devido tratamento é introduzido no mercado consumidor do azeite. (Tomás, 2018)

Para além deste fim, o óleo pode ainda ser utilizado na produção de biodiesel. Devido ao seu teor de acidez, o óleo terá de sofrer uma esterificação antes de ser submetido à reação de transesterificação alcalina. (Lama-Munoz, Álvarez-Mateos, Rodríguez-Gutiérrez, Durán-Barrantes, & Fernández-Bolanos, 2014)

Os dados disponíveis sobre a produção de azeite em Portugal permitem através dos balanços de massa estimar a quantidade de bagaço seco disponível por ano para ser submetido ao processo de extração do teor fenólico. Desta forma, considerando o valor médio da produção anual de azeite da última década (71 000 toneladas) e sabendo que por cada 100 kg de azeitona se obtém 15 kg de azeite e 80 kg de bagaço húmido é possível obter a totalidade de bagaço gerado na indústria do azeite por ano tal como se verifica na figura 1.1.1. (Azeite, 2019) (Tomás, 2018)

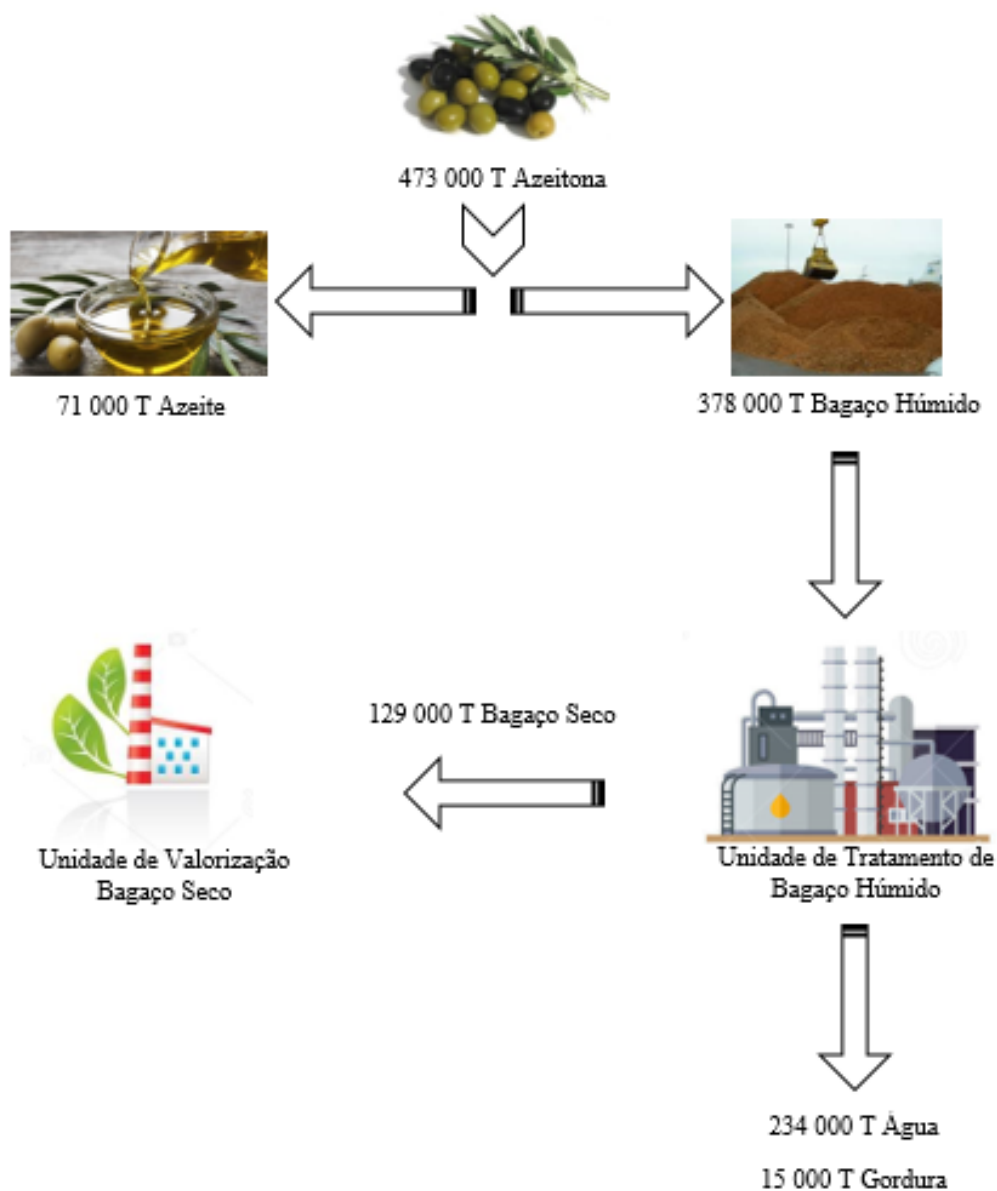


Figura 1.1.1 – Projeção da produção anual de bagaço seco em Portugal

A análise da composição do bagaço húmido, permite determinar que após a primeira valorização a que este resíduo é sujeito são ainda recuperadas 15 000 toneladas de azeite resultantes da extração com solvente. Este solvente não é contabilizado na figura 1.1.1 uma vez que é adicionado para a recuperação dos 4% de gordura do bagaço e é praticamente todo recuperado ao longo deste processo.

Esta primeira valorização que acontece nas indústrias produtoras de azeite ou outras dedicadas apenas a este fim, contempla ainda uma redução da humidade do resíduo. No início do processo estima-se um teor de água de 70% e no final de cerca de 8%.

Em suma, a quantidade total de bagaço seco que se estima ser gerada em Portugal por ano é de 129 000 toneladas, considerando a produção de azeite entre os 2007 e 2017, sendo que a perspectivas futuras são da duplicação desta quantidade. (Azeite, 2019) (Tomás, 2018)

Este bagaço de azeitona depois de seco tem vários tipos de valorização a que pode ser sujeito. Em muitos casos, parte do bagaço seco é utilizado no processamento do bagaço húmido sendo a biomassa utilizada para através da queima se tornar a fonte de calor dos diversos processos de secagem. O excedente de bagaço seco é por vezes vendido a outras indústrias para o mesmo fim – a combustão.

A instalação de unidades de cogeração também possibilita a valorização do bagaço de azeitona não só para a produção de energia térmica ou vapor, mas também para a produção de energia elétrica. A produção desta última pode ter como desvantagem a sua distribuição, uma vez que as unidades de processamento de resíduos olivícolas se encontram em meios rurais e agrícolas sendo por isso difícil distribuir por exemplo o excedente de energia produzida. De forma a maximizar estas unidades, acrescenta-se ao bagaço de azeitona seco a biomassa resultante das podas e das fases iniciais da extração de azeite (caroço, folhas e galhos). (Rodrigues de Freitas, 2007)

Outra das possibilidades, embora seja mais comum nos métodos tradicionais de extração de azeite (prensagem) é a compostagem do bagaço. Este processo para além de reduzir o volume de resíduo, permite que o composto seja utilizado como fertilizante para os solos ou para a criação de substratos hortícolas. (Coelho, Reis, & Portela, 2009)

O teor de açúcares presente no bagaço abre a porta a uma outra forma de este ser valorizado por meio da sua utilização para a produção de açúcar fermentável. (Duarte L. C., et al.)

A valorização energética, para além do que já foi proposto (combustão, cogeração) é uma possibilidade para a valorização do bagaço. Existem vários processos industriais disponíveis para este fim, como é o caso da pirólise, da gasificação, das digestões aeróbias e anaeróbias, entre outros.

A valorização do bagaço seco através de uma biodegradação é uma solução devido à sua natureza lenho celulósica.

O bagaço seco apresenta um poder calorífico na ordem dos 15000 KJ/kg, com um baixo teor de nutrientes e uma elevada relação carbono / azoto, sendo a composição média em carbono de 462 g/kg e azoto de 11 g/kg.

Desta forma, na ausência de oxigênio e na presença de microrganismos anaeróbios é possível converter o carbono orgânico numa mistura gasosa majoritariamente de metano e dióxido de carbono que resulta de uma sucessão de reações de oxidação e redução. A digestão anaeróbia apresenta-se assim como um processo de valorização do bagaço de azeitona seco.

A digestão anaeróbia é apontada como um tratamento primário a médio prazo para os resíduos orgânicos. É um processo natural, com custos relativamente baixos e que produz um combustível de alta qualidade. Por sua vez, é um processo lento no seu início, com uma eficiência mais baixa que os processos aeróbios e sensível à presença de agentes tóxicos. (Guilherme, 2012)

1.2 - Objetivo proposto

O desafio proposto para o desenvolvimento desta dissertação foi procurar uma forma, de entre um leque de possibilidades, valorizar o bagaço de azeitona considerado resíduo da indústria produtora de azeite. Após proposta de uma valorização possível deste resíduo o trabalho desenvolvido prendeu-se com o dimensionamento de um equipamento possivelmente capaz de desempenhar essa função.

Desta forma, a valorização proposta foi a extração dos compostos fenólicos presentes no resíduo. O interesse nesta extração está no poder antioxidante destes compostos e nos benefícios que esse poder representa para a saúde humana.

O método proposto para a extração dos compostos fenólicos do bagaço de azeitona é uma extração sólido-líquido, sendo que a quantidade de matéria-prima estimada por ano, produzida em Portugal, é de 129 000 toneladas.

O teor de compostos fenólicos presente no bagaço foi alvo de um estudo e ensaios laboratoriais para a sua quantificação e é apresentada no capítulo 3.

1.3 – Organização da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, sendo que alguns deles se dividem em subcapítulos.

Assim sendo, é apresentado de forma sucinta o conteúdo de cada capítulo.

Capítulo 1 – Introdução

Apresentam-se o enquadramento e o objetivo da dissertação com base no estudo da situação atual da produção de azeite em Portugal e com isso, do bagaço seco gerado por esta indústria.

Capítulo 2 – Extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona

Neste capítulo, é definido a valorização do bagaço de azeitona sobre a qual recai o trabalho realizado – extração dos compostos fenólicos. Através da pesquisa bibliográfica

são expostos os métodos possíveis para a extração dos fenóis do bagaço de azeitona e é detalhado o processo de extração sólido-líquido que foi o escolhido.

Posteriormente é ainda exposto um método para a determinação do número de andares ideais para uma extração sólido líquido em contracorrente.

Capítulo 3 – Caracterização do bagaço de azeitona e determinação de parâmetros para o dimensionamento de um extrator.

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios realizados em meio laboratorial a fim de obter dados e determinar parâmetros necessários para o dimensionamento de um extrator sólido-líquido em contracorrente.

Capítulo 4 – Dimensionamento de um extrator sólido-líquido em contra-corrente para a extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona

O capítulo 4 apresenta o método gráfico utilizado para o dimensionamento de um extrator sólido-líquido em contra-corrente –diagrama retangular de fases, para a utilização de dois rácios sólido/solvente distintos de, 1:1,2 e 1:3. Com base no dimensionamento obtido é apresentado um extrator industrial que possa responder ao processo proposto.

Capítulo 5 – Conclusões

Apresentam-se as conclusões do trabalho realizado com base no objetivo propostos e ainda, propostas para trabalhos futuros.

2 - Extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona

2.1 - Estado da arte

A composição química do bagaço de azeitona é uma característica a ter em conta quando se pensa na valorização deste resíduo, já que este se apresenta como uma fonte promissora de compostos fenólicos. Estes compostos têm suscitado interesse devido ao seu poder antioxidante que pode ser empregado no combate a patologias de várias doenças como aterosclerose, cancro, doenças inflamatórias e neuro degenerativas.

Os compostos fenólicos podem ainda ser utilizados na inibição da oxidação lipídica dos alimentos.

O interesse por estes compostos e consequentemente pelo bagaço de azeitona cresce na medida em que a procura por antioxidantes naturais aumenta, dados os efeitos indesejáveis dos antioxidantes artificiais para a saúde humana.

A gestão de resíduos em qualquer tipo de indústria deve prender-se em primeiro plano com a redução da sua produção. Após a otimização dos diversos processos, a quantidade de resíduos gerada e que se espera que seja mínima deve então ser valorizada e retirado todo o seu potencial antes de se proceder à sua destruição ou acumulação.

Assim sendo, a indústria extratora do azeite tem também ao seu dispor tecnologias e processos emergentes que se apresentam como promissores na valorização dos resíduos gerados.

O teor de compostos fenólicos na azeitona é uma característica que tem vindo a ser alvo de estudos a fim da valorização dos resíduos, uma vez que apenas 2% destes compostos transitam no fim da extração com o azeite, isto devido à natureza polar da maioria destes compostos ficando então retidos com as fases mais aquosas, ou seja, a fase dos resíduos que no sistema de extração de duas fases é o bagaço húmido. (Tomás, 2018)

O investimento na extração destes compostos pode tornar-se competitivo não só pela valorização do resíduo onde estão presentes, mas também pelo que representam para as diversas aplicações nas indústrias alimentar, cosmética e farmacêutica.

Em contrapartida, o teor fenólico no bagaço de azeitona apresenta uma grande variabilidade, não só em relação ao sistema de extração de utilizado, mas também devido à maturação do fruto, natureza química da planta, os processos utilizados na extração do azeite bem como as condições (temperaturas, rácios de solventes).

As extrações líquido-líquido e sólido-líquido são os processos mais comuns nestas aplicações, no entanto com a variabilidade da matéria a trabalhar, a escolha dos solventes e das condições em que estes processos têm de decorrer exigem um pouco mais de atenção.

A suscetibilidade dos compostos fenólicos às condições de operação como a temperatura e o tempo de exposição também é um obstáculo à utilização destes processos.

De forma a tentar contornar o impacto da variabilidade da matéria prima na extração dos compostos fenólicos, os processos de extração podem ser complementados com a utilização de ultrassons, micro-ondas, pulsos de campo elétrico, altas pressões hidrostáticas e com fluídos supercríticos.

A extração destes compostos com técnicas alternativas tem sido alvo de diversos estudos, sendo assim possível enumerar os prós e contras destas técnicas face às extrações mais convencionais.

A extração por intermédio de micro-ondas pode ser dividida em três fases distintas. A primeira diz respeito ao aquecimento rápido da matriz vegetal levando à libertação dos compostos fenólicos. Esta libertação acontece devido ao aumento de temperatura e pressão provocados pela energia de micro-ondas que provoca a explosão celular do material vegetal. A segunda fase consiste na mistura entre o conteúdo fenólico e o solvente. A presença da energia micro-ondas aumenta a energia cinética do líquido, a nível molecular, aumentando também a difusão, resultando por fim numa rápida transferência de massa.

As vantagens da utilização deste método face aos mais convencionais, prendem-se com os tempos de extração mais baixos, uma vez que o aquecimento acontece de forma rápida e direta na matriz do conteúdo vegetal.

A quantidade de solventes utilizados também é menor, tornando-o por isso um método mais limpo (dependendo sempre do solvente escolhido), com uma menor quantidade de resíduos gerada. O consumo energético é também um fator importante para o rendimento da extração. O mecanismo de aquecimento na extração com recurso a micro-ondas ocorre de forma diferente aos mecanismos convencionais (condução, radiação e convecção). Pelos mecanismos convencionais, todo o sistema (extrator e material são aquecidos), dando-se um gradiente de temperatura dos pontos mais quente para os pontos menos quentes. O mecanismo de aquecimento por micro-ondas é contrário aos convencionais, uma vez que se encontra inserido no meio e resulta da rotação dipolo e condução iónica, por ação do campo eletromagnético.

O recurso deste método pressupõe para além da correta escolha do solvente, duas etapas posteriores de separação e filtração.

A extração dos compostos fenólicos do bagaço de azeitona também pode ser feita com o recurso a ultrassons. O banho de ultrassons provoca expansões e compressões que geram cavitação e bolhas no líquido. Estas bolhas em determinado momento não absorvem mais energia das ondas mecânicas levando assim à sua implosão.

Estes fenómenos provocam a explosão das paredes celulares libertando o material fenólico facilmente para o solvente.

Esta solução surge como simples de manusear e de aplicar á escala industrial, podendo ser executada á custa de banhos ultrassónicos ou de sondas ultrassónicas. É ainda um processo menos dispendioso face aos mais convencionais e mesmo quando comparado com o micro-ondas ou com os fluídos supercríticos.

A utilização de ultrassons tem como principal obstáculo o facto de não ser garantida a uniformidade da aplicação das ondas ultrassónicas ao longo de todo o tempo de extração. (Brito, 2016)

O teor de compostos fenólicos varia consoante, entre outros fatores, com o nível de maturação da azeitona. Quando o nível de maturação do fruto é ainda baixo o composto predominante é a oleuropeína. Por sua vez quando a azeitona se encontra madura, ou seja, na altura em que é sujeita à extração do azeite o composto fenólico com maior expressividade e interesse é o hidroxitirosol devido ao seu elevado poder anti-oxidante. No entanto, os compostos fenólicos disponíveis são inúmeros, como é o caso do tirosol, derivados do ácido benzoico e outros flavonoides que se encontram em altas concentrações.

O sistema de purificação implementado a nível industrial e patenteado por Fernandez-Bolanos 2002, é um processo através do qual se obtêm duas formas de hidroxitirosol diferenciado pelo seu grau de pureza, a partir de águas ruças, extratos de folhas de oliveira ou bagaço de azeitona.

O hidroxitirosol obtido pelo sistema patenteado pode ser utilizado nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e na produção de alimentos de poder antioxidante elevado. Na primeira fase do processo, a fonte líquida de hidroxitirosol é percolada através de uma resina de permuta iónica que faz a retenção do composto fenólico. Posteriormente este é sujeito a eluição com água. No final da primeira fase do processo é obtido o produto com 50% de pureza em peso.

A segunda fase do processo envolve uma resina adsorvente não iónica para a purificação da corrente de hidroxitirosol misturada com metanol ou etanol e água. Após a remoção do solvente obtém-se o anti-oxidante sólido com uma pureza de 95% podendo mesmo chegar aos 99,6%.

(Fernández-Bolanos, Rodríguez, Rodríguez, Guillén, & Jiménez, 2006)

A recuperação do hidroxitirosol pode também ser feita com o recurso a membranas, tal como é referido na patente N° 103326 de 2005. A utilização destes equipamentos pressupõe uma etapa inicial de extração com um solvente ou uma mistura de solventes. Após a extração dá-se a separação de sólidos em suspensão para evitar problemas no escoamento no sistema de membranas. Posteriormente ocorre a separação pelo sistema de membranas dividida em duas fases. A primeira fase é uma nano filtração onde se separa o hidroxitirosol dos restantes componentes da corrente. A segunda fase da separação consiste na concentração da corrente do hidroxitirosol através da osmose inversa.

A separação do anti-oxidante dos restantes componentes pode ainda ser feita numa coluna de extração com um fluído supercrítico seguindo-se então a osmose inversa.

O sucesso destes processos depende da escolha dos solventes utilizados, das condições de operação impostas, dos fluídos supercríticos seleccionados bem como a seleção das membranas.

A utilização de solventes como água, etanol ou a mistura de ambos é a mais comum. Na fase de extração supercrítica as condições de operação podem variar entre os 30°C e os 200°C e entre os 6 MPa e os 40 MPa. A seleção das membranas nas fases de nano filtração e osmose inversa tem de ter em conta características como o material que as constituem, a geometria, a natureza química e a seletividade. A temperatura da corrente que se faz escoar através das membranas também deve ser tida em conta, uma vez que dependendo dos materiais das membranas estas podem ser mais ou menos sensíveis.

O diferencial de pressão entre os dois lados das membranas é o principal fator para que ocorra a separação. Desta forma, para se maximizar a recuperação do hidroxitirosol, a pressão absoluta na nano filtração deve ser entre os 5 e os 20 bar enquanto que para a osmose inversa este valor deve ser entre 50 e 80 bar.

Nas condições mencionadas é possível obter uma corrente rica em hidroxitirosol cuja fração mássica pode oscilar entre 15% e 98%. Esta corrente pode ainda conter outros compostos fenólicos que irão aumentar as capacidades do produto obtido. (Portugal Patente N° PT 103326 A, 2005)

2.2 - Extração Sólido – Líquido

A extração sólida-líquido é uma operação bastante utilizada na extração de compostos da matéria-orgânica incluindo a extração de compostos fenólicos.

A operação envolve a transferência de massa dos compostos da matriz da matéria-orgânica para um solvente com o qual se encontra em contacto. Desta forma, a operação depende dos gradientes de concentrações (matéria-orgânica e solvente) e é um parâmetro possível de otimizar.

À escala industrial, a extração sólido-líquido pode ser implementada de forma contínua ou descontínua.

A maceração é um processo descontínuo, onde se coloca a carga orgânica no extrator em contacto com o solvente. O processo não envolve a agitação de nenhuma das fases e termina quando se atinge o equilíbrio dos gradientes de concentração entre a fase sólida e a fase líquida. É possível obter-se uma extração praticamente completa, no entanto, tal como acontece em todos os processos descontínuos, o consumo de solvente é maior quando comparado com os processos contínuos.

A maceração obriga a uma etapa de filtragem, sendo que o filtro é geralmente instalado na parte inferior do extrator.

De forma a otimizar o contacto entre as duas fases pode ser instalada uma agitação no extrator. O processo que contempla esta alteração designa-se por imersão.

A percolação, é um processo no qual a fase sólida está disponível sob a forma de um leito por onde se faz fluir o solvente. É uma técnica na qual se obtém uma extração quase completa e onde se mantêm constantes elevados gradientes de concentrações, principalmente se o escoamento do solvente for em contra-corrente.

A percolação pode não necessitar de uma fase posterior de filtração. (Bart & Pilz)

A destilação a vapor e hidrodestilação são também processos descontínuos de extrações sólido-líquido muito direccionadas para a obtenção de óleos essenciais (compostos voláteis) a partir de plantas.

Os fluídos supercríticos na extração sólido-líquido são outra possibilidade, uma vez que operando a temperaturas mais baixas a probabilidade de se dar a degradação térmica da matéria-orgânica é menor.

Este processo em determinadas aplicações ganha ainda mais relevo pela utilização do dióxido de carbono como solvente ($T_c = 31^\circ\text{C}$ e $P_c = 73,8 \text{ bar}$). Este gás não é inflamável nem tóxico, é de fácil acesso e custo reduzido sendo assim visto como um solvente verde.

As limitações da utilização deste processo, nomeadamente com o dióxido de carbono como solvente, são a sua baixa seletividade e a limitada solubilidade de substâncias polares.

A descafeinação do café e chá, a produção de extratos de lúpulo e ainda em menor escala a indústria de cosméticos são algumas aplicações desta técnica e deste solvente, com rácios aproximados de 60-300 quilogramas de solvente por quilograma de matéria-prima. (Kassing, Jenelten, Schenk, & Strube, 2009)

Outra alternativa é a extração de Soxhlet que pressupõe uma preparação prévia da fase sólida e é um processo que ocorre com o fornecimento de energia ao sistema, por isso é limitada a sua utilização quando a matéria sólida se degrada com a temperatura. É uma extração baseada na difusão e osmose do material a extrair e é amplamente aplicado na extração de substâncias com alto ponto de ebulição.

A extração de Soxhlet foi sofrendo otimizações das quais resultou a extração Soxtec. As duas extrações são muito semelhantes nos princípios pelos quais se regem, sendo a sua principal diferença a manipulação da pressão no extrator de forma a aumentar a recirculação de solvente, tornando assim a extração Soxtec dez vezes mais rápida que a extração Soxhlet. (Naviglio, Scarano, Ciaravolo, & Gallo, 2019)

O fundo de todas as aplicações é comum: promover o melhor contacto possível entre a fase sólida e o solvente que permita a máxima extração, no menor tempo e com os menores custos possíveis.

Os processos contínuos requerem um pré-tratamento da matéria-prima que pode passar pela sua secagem, a moagem e a formação de pellets. A redução do tamanho das partículas e a sua homogeneização é fundamental para a promover o contacto com o solvente, sendo que a formação de pellets pode nem sempre ocorrer.

Posteriormente ao pré-tratamento, sujeita-se a matéria-prima a uma extração sólido-liquido, controlando de forma contínua a saída do extrator, medindo as concentrações dos compostos pretendidos.

Os sistemas de extração sólido-liquido contemplam sempre uma fase de recuperação de solvente que é reutilizado conjuntamente com solvente fresco. (Kassing, Jenelten, Schenk, & Strube, 2009)

Processo

A extração sólido-líquido, independentemente do tipo utilizado, é um processo cuja eficiência depende do dimensionamento da instalação e da otimização das variáveis do processo. As principais variáveis que afetam a extração são o solvente utilizado ou mistura de solventes, o tempo e o tipo de contacto entre as fases sólida e líquida, as condições de pressão e temperatura do processo bem como outras propriedades físico-químicas das substâncias envolvidas.

Solvente

A determinação do solvente ou mistura de solventes utilizada na extração sólido-líquido é crucial para a eficiência do processo. Quando se faz esta escolha, devem ser tidas em conta características como a seletividade do solvente. A seletividade deve permitir extrair um conjunto restrito de compostos da matéria-orgânica entre os quais a maioria seja o composto desejado. A estabilidade térmica e química do solvente também deve ser assegurada, uma vez que de forma geral os processos de extração sólido-líquido reutilizam os solventes. Desta forma, o solvente deve ser capaz de ser evaporado e condensado com o recurso à mínima quantidade de energia possível. A possível corrosão provocada pelo solvente nos equipamentos da instalação, a sua viscosidade, a sua inflamabilidade ou toxicidade e o seu custo também são características a ter conta na escolha do solvente. A determinação do solvente para a extração sólido-líquido de compostos fenólicos presentes no bagaço para além das características anteriores deve ter em conta a polaridade dos compostos fenólicos. Estes compostos são polares o que restringe a escolha dos solventes apenas aos que são polares. (Bart & Pilz)

Assim, os álcoois e a água, são opções capazes para a extração de compostos fenólicos do bagaço tal como se demonstra na figura 2.2.1.

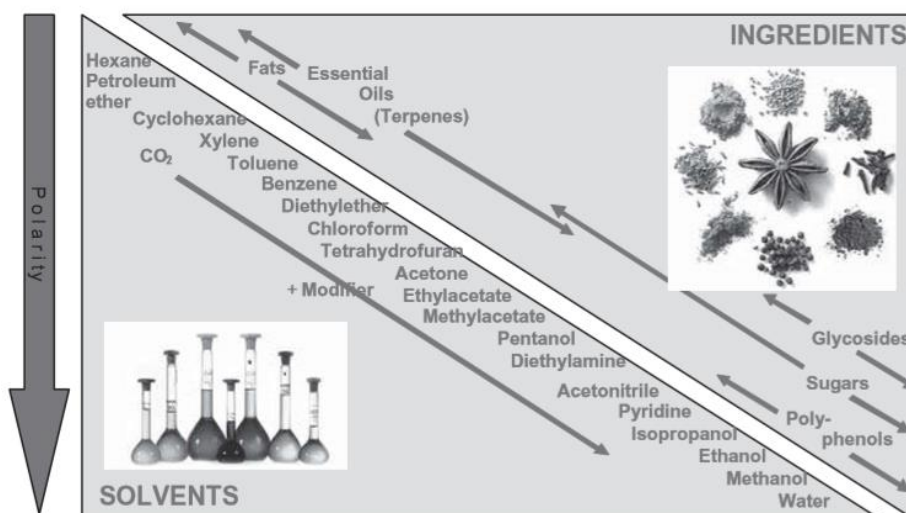


Figura 2.2.1 - Relação entre produtos e a polaridade dos solventes (Bart & Pilz)

Posteriormente à seleção do solvente ou mistura de solventes possíveis, é necessário otimizar os rácios solvente / amostra e os rácios solvente / solvente no caso da utilização de uma mistura de pelo menos dois solventes.

O estudo do tipo de solvente e respetivos rácios a utilizar na extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona foi desenvolvido experimentalmente por (Cepo, et al., 2017)

Desta forma, recorrendo a este estudo onde se utilizou um rácio solvente / amostra de 4:1 foi possível avaliar o efeito na extração dos compostos fenólicos quando o solvente é água pura ou etanol a 96% bem como o efeito da utilização de misturas água e etanol (40 %, 60 % e 80 %).

O efeito desta e outras variáveis foi analisado medindo o teor de compostos fenólicos no final de cada um dos ensaios. Esta determinação foi feita por espectrofotometria com base no método Singleton e Rossi (1965), sendo lida a absorvância a 725 nm e os resultados expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico (GAE) por grama de amostra. Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de 70 °C, pH = 6 durante 120 minutos.

A figura 2.2.2 mostra o efeito dos dois solventes propostos (água e etanol 96%) utilizados em separado ou em mistura água e etanol em diferentes percentagens, usados na extração de polifenóis do bagaço de azeitona.

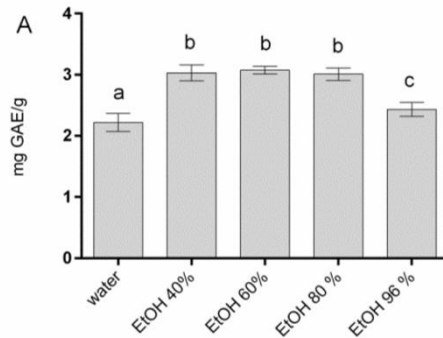


Figura 2.1.2 -- Efeito de diferentes misturas de água e etanol 96% na extração de compostos fenólicos, a pH 6, com agitação (100 rpm) a 70°C durante 120 minutos. O rácio entre sólido e solvente foi de 1:4 (Cepo, et al., 2017)

A análise à figura 2.2.2 permite concluir desde logo que a extração dos compostos fenólicos é mais eficiente quando se utiliza uma mistura de água e etanol do que quando se utiliza apenas água ou etanol como os solventes do processo. Nos três ensaios realizados com a mistura água e etanol (b, c e d), embora não muito expressivo é no ensaio b, com uma mistura água e etanol 60% que o teor de compostos fenólicos obtido é superior.

Considerando apenas o solvente utilizado como uma mistura de água e metanol, determinaram o efeito do tempo de contacto entre as fases sólida e líquida para as três misturas possíveis. A figura 2.2.3 evidencia que para qualquer percentagem de etanol na mistura com água ao fim de 120 minutos de contacto entre as fases já não é possível extrair mais compostos fenólicos da matéria orgânica.

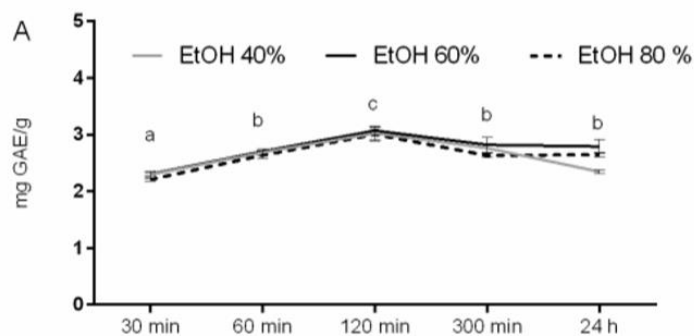


Figura 2.2.3 - Efeito do tempo na extração de compostos fenólicos, a pH 6, temperatura de 70°C e um rácio entre o sólido e solvente de 1:4. (Cepo, et al., 2017)

O tempo de contacto entre a matéria orgânica e o solvente é uma variável que afeta a eficiência da extração de compostos fenólicos e precisa de ser definida de forma a obter o máximo de rendimento da extração, mas preservando a matéria orgânica, que em contacto com o solvente por períodos de tempo elevados pode entrar em decomposição. A conservação da matéria orgânica é um fator a ter em conta quando se avalia o efeito da temperatura a que o processo de extração pode e deve ocorrer.

Desta forma, o teor de compostos fenólicos foi determinado em extrações sólido -líquido mantendo os solventes e variando a temperatura. A figura 2.2.4 mostra o efeito de quatro temperaturas diferentes no rendimento da extração.

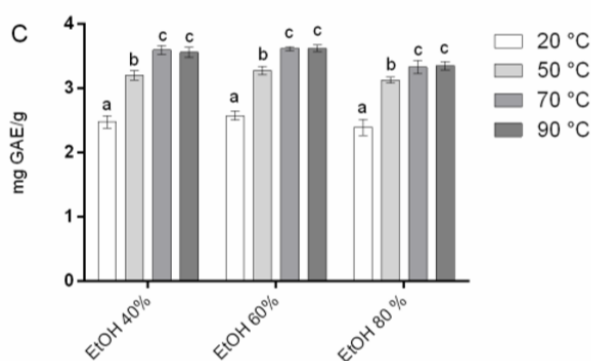


Figura 2.2.4 - Efeito da temperatura na extração de compostos fenólicos, a pH 6, durante 120 minutos e um rácio entre o sólido e solvente de 1:4. (Cepo, et al., 2017)

A análise da figura 2.2.4 permite concluir que o aumento da temperatura favorece a extração sólido-líquido até determinadas temperaturas, neste caso 70 °C. A partir desta faixa de temperaturas o efeito reverte-se devido à possível degradação da matéria-orgânica.

A operação a temperaturas elevadas não se torna assim impossível, necessita é de ser avaliada em períodos de tempo mais reduzidos para que não ocorra a degradação da matéria-prima do processo.

Nos ensaios realizados também foi verificado o efeito do pH no rendimento da extração. Esta variável não se mostrou significativa devido ao fato dos compostos fenólicos presentes no bagaço se degradarem em meio ácido e em meio alcalino.

Desta forma, os estudos do impacto do solvente, da temperatura e do tempo na extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona, permitiram concluir que a

obtenção de produtos é maximizada com o solvente sendo uma mistura de água e etanol 60%, a uma temperatura de 70 °C durante 120 minutos. (Cepo, et al., 2017)

2.3 – Extratores sólido-líquido

O tipo de extrator sólido-líquido difere consoante a unidade e aplicação para a qual é utilizado. Recorrentemente, a indústria alimentar recorre a processos contínuos ao contrário por exemplo da indústria farmacêutica, que utiliza frequentemente processos de extração em descontínuo.

A diferença apresenta-se nos caudais de operação e no valor acrescentado dos produtos que se querem obter.

O design dos extratores ajusta-se a todas as necessidades tal como demonstra a figura 2.3.1, que para além do design mostra a gama de caudais de funcionamento, rácios, número de andares de contacto, rendimento entre outros.


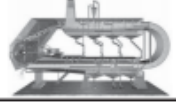

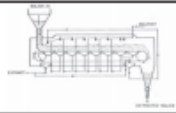




Extractors			Capacity [tpd]	Yield [-]	Solid-liquid ratio [-]	Residence time [min]	Equilibrium stages [-]	Corn size [mm]	Source [-]
BMA, Germany	BMA tower extractor		4,000 – 17,000	99	3 – 5	90 – 150	n/a	5 – 100	[25]
Crown Iron Works, USA	Model III™ Percolation type		Up to 12,000	80 – 99	0.8 – 8	30 – 180	n/a	1 – 20	[16]
	Model IV™ Immersion type		Up to 800	80 – 99	0.8 – 8	30 – 300	n/a	1 – 20	[16]
	Model V™ (speciality materials) Percolation type	n/a	Up to 800	80 – 99	0.8 – 8	30 – 300	n/a	1 – 20	[16]
De Smet, Belgium	LM™ extractor		500 – 5,000	99	approx. 1	60 – 120	5 – 10	0.3 – 15	[28]
	Reflex™ extractor		500 – 12,000	99	approx. 1	60 – 120	5 – 10	0.3 – 15	[28]
GEA Niro, Denmark	Contex™ extractor		12 – 24	> 90	approx. 6	30 – 120	3 – 5	0.9 – 50	[25]
Harburg-Freudenberger, Germany	Carousel™ extractor		50 – 5,000	92 – 98	0.85 – 1	30 – 90	n/a	n/a	[29]
Lurgi, Germany	Sliding Cell™ extractor		100 – 5,000	98 – 99	n/a	n/a	8 – 12	0.5 – 20	[30]

Figura 2.3.1 - Extratores contínuos com funcionamento em contra-corrente. (Kassing, Jenelten, Schenk, & Strube, 2009)

No que respeita aos processos descontínuos, o extrator Soxhlet regularmente utilizado à escala laboratorial pode também surgir à escala industrial. O princípio de funcionamento é o mesmo para ambos os casos.

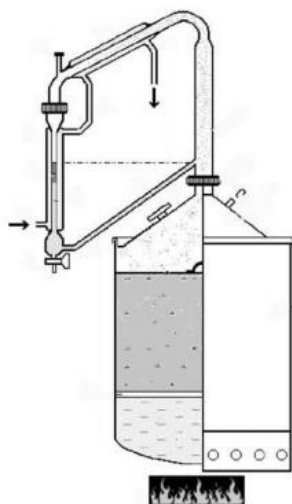


Figura 2.3.2 - Extrator Soxhlet (Bart & Pilz)

O solvente acumulado num reservatório é evaporado por uma ação de uma fonte de energia, passa por um condensador e o solvente líquido entra em contacto com a amostra sólida. O solvente regressa ao reservatório por intermédio de um sifão. Esta recirculação de solvente fresco pelo sólido, provoca a extração do soluto da fase sólida para o solvente. A percolação é também um processo de extração sólido-líquido. Nos extratores por percolação o sólido é depositado em leitos fixos por onde se faz passar, geralmente bombeado ou pulverizado, uma corrente de solvente.

Nestes extratores otimizam-se os tempos de carga e descarga e em geral é aplicado um filtro à saída de forma a reduzir a possibilidade de existir arrastamento de sólido com a corrente do solvente.

Nos processos contínuos surgem diferentes tipos de extratores que podem ser utilizados. Diferem entre si, não só no design, como também nas capacidades máximas de extração e caudais admitidos, o número máximo de andares, o rendimento da máquina e o rácio entre sólido e solvente exigido.

Nos extratores contínuos, o contacto entre o sólido e o solvente pode dar-se em contracorrente, com o sólido em leitos fixos por onde passa o solvente, ou então com o sólido a ser deslocado, através de parafusos rotativos por exemplo.

Nestes extratores, de forma contínua há duas correntes de entrada, o solvente fresco e o sólido, e duas correntes de saída, o extrato e a descarga de sólidos.

A figura 2.3.3 mostra alguns tipos de extratores contínuos.

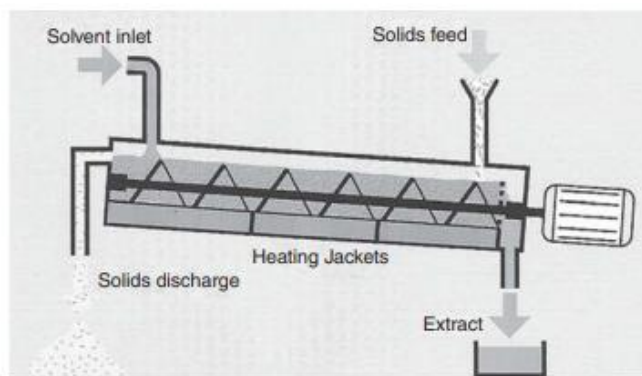


Figura 2.3.3 – Extratores sólido-líquido contínuos

Como referido no capítulo 1, outro tipo de extrator sólido-líquido contínuo que se pode encontrar à escala industrial é uma torre de extração (figura 2.3.4).

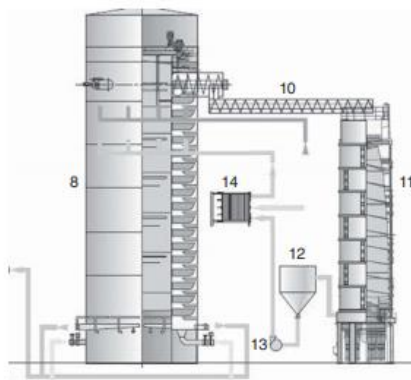


Figura 2.3.4 - Torre de extração sólido líquido (Bart & Pilz)

Este equipamento foi referido anteriormente para a extração do óleo do bagaço de azeitona utilizando como solvente o hexano. Tal como nos extratores contínuos já apresentados, em geral o sólido faz uma ascensão no interior da torre de extração enquanto a corrente de solvente que entra no topo da torre faz o percurso inverso – processo em contra-corrente.

Associado a este tipo de extratores contínuos tem-se de forma geral na indústria, uma torre de recuperação do solvente que é posteriormente devolvido ao extrator misturado com solvente fresco. (Bart & Pilz)

2.4 – Determinação do número de andares ideais para uma extração sólido-líquido em contra-corrente

A determinação do número de andares ideais para uma extração sólido-líquido em contra-corrente pode ser feita recorrendo a métodos algébricos, gráficos ou analíticos.

Os primeiros requerem que os cálculos sejam feitos etapa a etapa. Na segunda hipótese, dispõem-se dos diagramas triangulares ou retangulares para além dos casos especiais como é o caso dos diagramas com base livre de inertes.

Por último, nos métodos analíticos tem-se entre outros o método de Kremser e o método de McCabe-Smith.

Para a determinação do número de andares ideais de um extrator a funcionar em contra-corrente recorrendo a diagramas retangulares o primeiro passo prende-se com a marcação das linhas de sobrenadante e do espessado.

O conhecimento da relação da massa de solução retida por unidade de massa de sólidos inertes para várias composições de solução permite traçar a linha do espessado.

Quanto à linha do sobrenadante, pode coincidir com o eixo das abcissas caso este seja livre de inertes.

De seguida são marcadas as correntes terminais identificadas na figura 2.4.1.

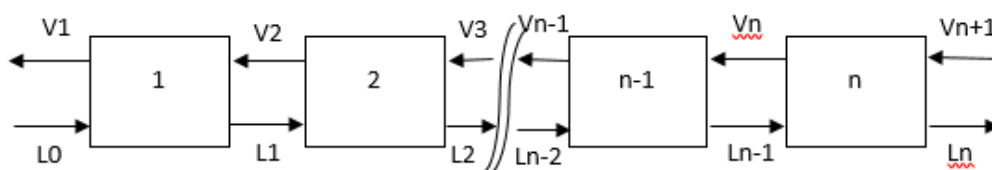


Figura 2.4.1 - Representação esquemática dos andares ideais de uma extração sólido-líquido

Na figura 2.4.1 estão identificadas as correntes terminais sendo estas a corrente L₀ que representa a corrente de entrada do sólido. A corrente L_n é a saída de sólido do extrator, após ter estado em contacto com o solvente. A corrente V₁ é a saída da solução, ou seja, a mistura entre o solvente utilizado e os compostos fenólicos extraídos. Por fim a corrente V_{n+1} representa a corrente de solvente fresco.

A marcação destas quatro correntes é auxiliada pelo balanço total e pelo balanço ao soluto em base livre de inertes.

Balanço total:

$$L_0 + V_{n+1} = L_n + V_1 \quad (\text{Eq. 2.4.1})$$

Em que:

L_0 – caudal da corrente de entrada no extrator da fase sólida, base isenta de inertes

V_{n+1} – caudal da corrente de entrada no extrator do solvente, base isenta de inertes

L_n – caudal da corrente de saída do extrator da mistura sólido + solvente, base isenta de inertes

V_1 – caudal da corrente de saída do extrator da solução solvente + soluto, base isenta de inertes

Balanço ao soluto em base livre de inerte:

$$L_0 \times x_{A0} - V_1 \times y_{A1} = L_1 \times x_{A1} - V_2 \times y_{A2} \quad (\text{Eq. 2.4.2})$$

Onde:

x_A – fração mássica de soluto (A)/solução no espessado

y_A – fração mássica de soluto (A)/solução no sobrenadante

Posteriormente, faz-se a marcação do ponto Δ . Este ponto é a corrente diferença de $L_n - V_{n+1}$ e também de $L_0 - V_1$, logo, a sua marcação pode ser feita no ponto de interseção das retas que passam em $L_n - V_{n+1}$ e $L_0 - V_1$.

Conhecendo a posição do ponto Δ , inicia-se a marcação do número de andares ideais para a extração. Utilizando como exemplo o primeiro andar, conhecendo V_1 sabe-se que L_1 estará na linha de espessado para a mesma composição. Por sua vez, sabe-se também que a corrente diferença de $L_1 - V_2$ é o ponto Δ , logo os três pontos estarão sobre a mesma reta. Na prática, traçando uma reta que una os pontos já conhecidos (Δ e L_1), com a interseção desta reta com a linha do sobrenadante temos o ponto V_2 .

O procedimento repete-se até se ultrapassar o ponto terminal L_n , obtendo-se assim o número de andares ideais para a extração sólido-líquido.

A figura 2.4.2 mostra um exemplo de um diagrama retangular com a marcação dos andares ideais numa extração sólido-líquido no caso particular em que as correntes são isentas de inertes. (Vasconcelos, 2007)

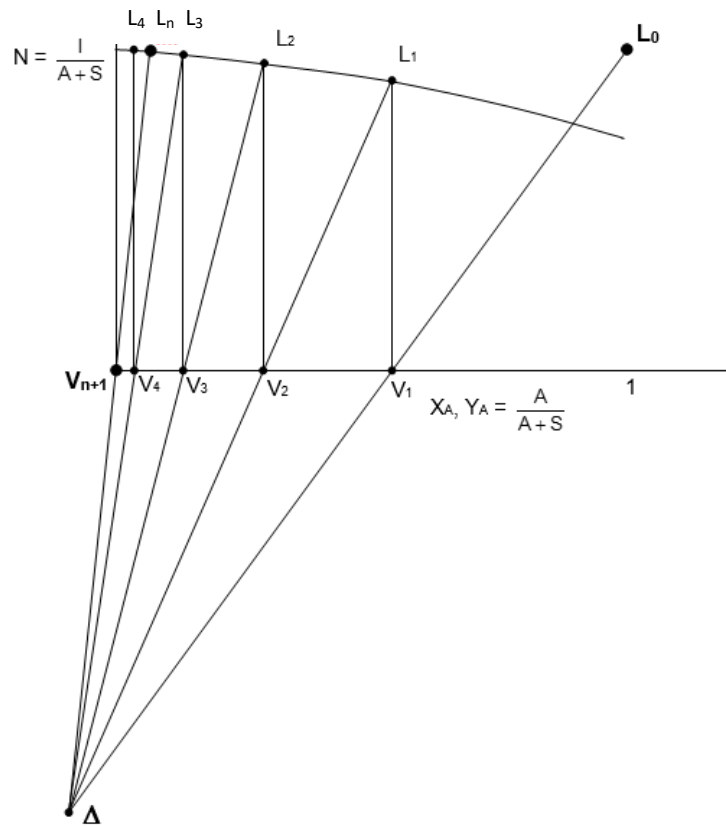


Figura 2.4.2 - Representação da determinação do número de andares ideais para uma extração sólido-líquida em contra-corrente, em base livre de inertes. Adaptado (Vasconcelos, 2007)

Na figura 2.4.2, no eixo das ordenadas surge a variável N que é a relação entre massa de sólidos inertes (I) e a massa de solução no sólido ($A+S$), sendo A - soluto e S - solvente. Assim temos que:

$$N = \frac{\text{massa de sólidos inertes}}{\text{massa solução no sólido}} = \frac{I}{A + S} \quad (\text{Eq. 2.4.3})$$

3 - Caracterização do bagaço de azeitona e determinação de parâmetros para o dimensionamento de um extrator

O bagaço de azeitona, derivado ao processo de extração de azeite que o origina, aos métodos utilizados, à qualidade e tempo de maturação da matéria-prima, entre outros fatores, pode apresentar uma grande variabilidade no que respeita à sua composição. É por isto mesmo que em determinados pontos a bibliografia disponível é pouco rica em dados e quando os há podem nem sempre apresentar resultados aproximados.

Assim sendo, de forma a sustentar o dimensionamento de um extrator sólido-líquido capaz de extrair os compostos fenólicos do bagaço de azeitona foram realizados alguns ensaios em meio laboratorial partindo dos dados bibliográficos disponíveis.

A matéria-prima utilizada foi um bagaço de azeitona húmido (aproximadamente 70% de água) com origem num lagar de azeite português.

Inicialmente o bagaço foi seco e após a redução do teor de água foi submetido a uma extração da gordura ainda presente.

O bagaço seco foi colocado em contato com hexano, a uma temperatura entre os 50°C e os 60°C, durante um determinado período de tempo ao longo do qual se adicionavam volumes fixos de solvente fresco, após remover a solução sobrenadante.

O processo de extração de gordura, para além de ser o último pré-tratamento feito à matéria-prima disponibilizada, revelou que se extraiu entre 1 a 2% de gordura em relação à massa inicial do sólido seco.

Posteriormente à secagem do bagaço e extração da gordura, foi feita a determinação do teor de compostos fenólicos presentes no bagaço. Para isso, o bagaço seco foi submetido a uma extração sólido-líquido em Soxhlet.

Esta extração foi feita apenas com um solvente, etanol absoluto.

O teor de compostos fenólicos presentes na solução obtida foi determinado por espectrofotometria.

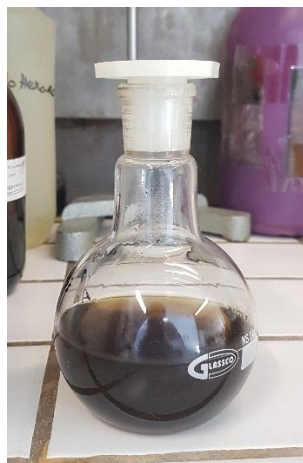


Figura 3.1 - Solução de etanol com compostos fenólicos extraídos em Soxhlet do bagaço de azeitona seco

A determinação do teor de compostos fenólicos no bagaço é expressa em massa de ácido gálico / massa de bagaço. Assim foi necessário realizar uma curva de calibração utilizando padrões de ácido gálico. Foram preparados seis padrões de ácido gálico com concentrações conhecidas e foi feita a leitura da absorvância a 750 nm num espectrofotómetro UV-160A da SHIMADZU. Os resultados da absorvância obtidos, bem como as concentrações utilizadas nos padrões e a reta de calibração são expostos no anexo A.

Posteriormente, e após a devida preparação da solução segundo o procedimento que é apresentado no anexo B, foi determinada a absorvância da solução obtida na extração em Soxhlet e determinado o teor de compostos fenólicos no bagaço seco. O valor obtido foi de 4,91 mg equivalentes ácido gálico / g bagaço.

O dimensionamento do equipamento central da unidade de valorização do bagaço de azeitona, um extrator sólido-líquido, foi feito com base num diagrama de fases retangular que permitiu determinar o número de andares teóricos necessários, para a extração dos compostos fenólicos do bagaço.

A fim de estudar e entender o equilíbrio estabelecido entre a fase líquida e sólida, foram preparados 6 pontos distintos de estudo. Para o mesmo volume de solvente (150 ml), uma mistura com 60% de etanol absoluto e 40% de água, foram adicionadas massas distintas de bagaço seco entre os 3,57g e os 37,45g.



Figura 3.2 - Estudo do equilíbrio entre as fases sólida (bagaço de azeitona seco) e líquida (solvente - mistura de 60% de etanol absoluto e 40% de água)

As misturas foram deixadas durante uma semana, num banho agitado a 60°C. Ao fim de uma semana, após filtração foi determinado o teor de compostos fenólicos. A figura 3.2 apresenta os vários ensaios de contacto sólido-líquido.

Os resultados obtidos com estes ensaios não permitiram tirar conclusões pois verificou-se evaporação, não contabilizada, de parte do solvente, pelo que os resultados não serão apresentados.

Assim sendo, e como também não foram encontrados dados experimentais na bibliografia que permitissem traçar a curva do espessado no diagrama de fases, pressupôs-se o caso particular em que a linha do espessado é uma reta paralela ao eixo das abcissas, isto é, a relação massa de solução (soluto + solvente) por unidade de sólidos inertes é constante.

O valor da relação constante inerte/solução, N , foi obtido com um ensaio experimental onde 21,44 g de bagaço seco foram colocados em contacto com 150 ml da mistura de etanol (60%) e água (40%) à temperatura ambiente. Após filtração, a massa de solução obtida foi de 119,6 g.

A massa de solução inicial, ou seja, a mistura de etanol e água obtém-se pela equação 3.1:

$$\text{massa solução inicial} = \text{volume solução} \times \text{densidade solução} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Sendo que a densidade da solução se obtém pela equação 3.2, considerando que a densidade do etanol puro é de 0,79 g/ml e a densidade da água pura de 1 g/ml:

$$\rho (\text{mistura}) = 0,4 \times 1 + 0,6 \times 0,79 = 0,874 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Retomando a equação 3.1 temos:

$$\text{massa solução inicial} = 150 \times 0,874 = 131,1 \text{ g} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Pela equação 2.4.3 determina-se o valor de N:

$$N = \frac{21,44}{119,6 - 131,1} = 1,87 \quad (\text{Eq. 2.4.3})$$

Este valor, considerado constante, permite traçar a linha de espessado no diagrama de fases. A linha do sobrenadante é coincidente com o eixo das abcissas, uma vez que foi considerado que o sobrenadante não contém inertes.

4 – Dimensionamento de um extrator sólido-líquido em contra-corrente para a extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona

Dispondo do diagrama retangular de fases e determinadas ou pressupostas as condições iniciais de funcionamento da unidade de extração foi possível obter o número de andares do extrator, variando apenas o rácio entre o bagaço seco e o solvente adicionado.

Foi assumido que o extrator funcionaria em contra-corrente, com um rendimento de extração de 97% e um total de 129000 toneladas de bagaço seco para tratar por ano.

Considerou-se ainda que o teor de compostos fenólicos no bagaço era de 4,9 kg/ t bagaço seco e que a sua extração ocorre a uma temperatura de 60°C e à pressão atmosférica.

Os caudais e a composição das correntes mencionadas, quando não são conhecidas ou impostas pelas condições iniciais do processo, são determinados pelo balanço total e pelo balanço ao soluto.

O dimensionamento foi feito com base num caso especial de extração sólido-líquido, em que a relação massa de solução retida por unidade de sólidos inertes é constante e ainda se trabalhou em base sem inerte, ou seja, consideraram-se todos caudais das diferentes correntes livres de inertes.

Pelo diagrama retangular de fases, foi determinado o número de andares teóricos necessários, considerando dois rácios entre o sólido e solvente no extrator de: 1: 1,2 e 1:3. O método seguido para a construção dos diagramas retangulares de fases encontra-se no anexo C.

4.1 – Determinação do número de andares ideais do extrator

A determinação do número de andares ideais do extrator, para o rácio entre sólido e solvente de 1:1,2 e 1:3 encontra-se descrita no anexo C.

A aplicação das equações demonstradas até então, em particular o balanço total e balanço ao soluto, em base isenta de inertes, com os pressupostos assumidos ao dimensionamento do extrator sólido-líquido resultaram nos diagramas retangulares de fases onde foram traçados o número teórico de andares, tal como se verifica nas figuras 4.1.1 e 4.1.2.

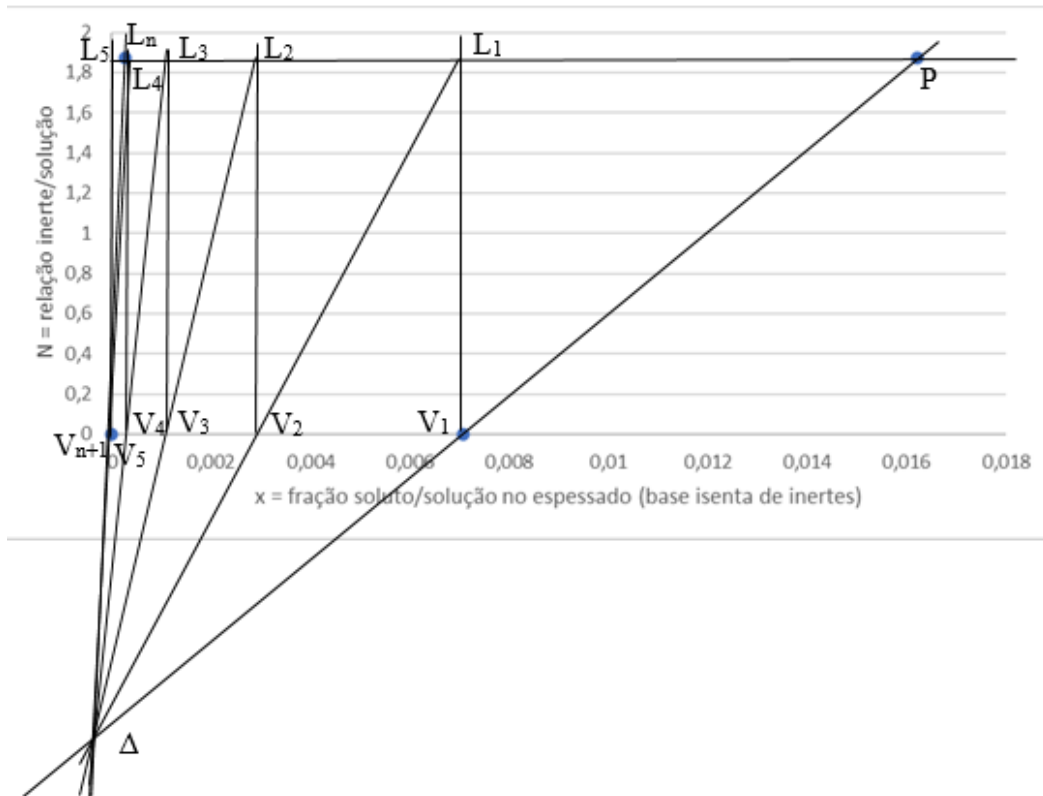


Figura 4.1.1- Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:1,2

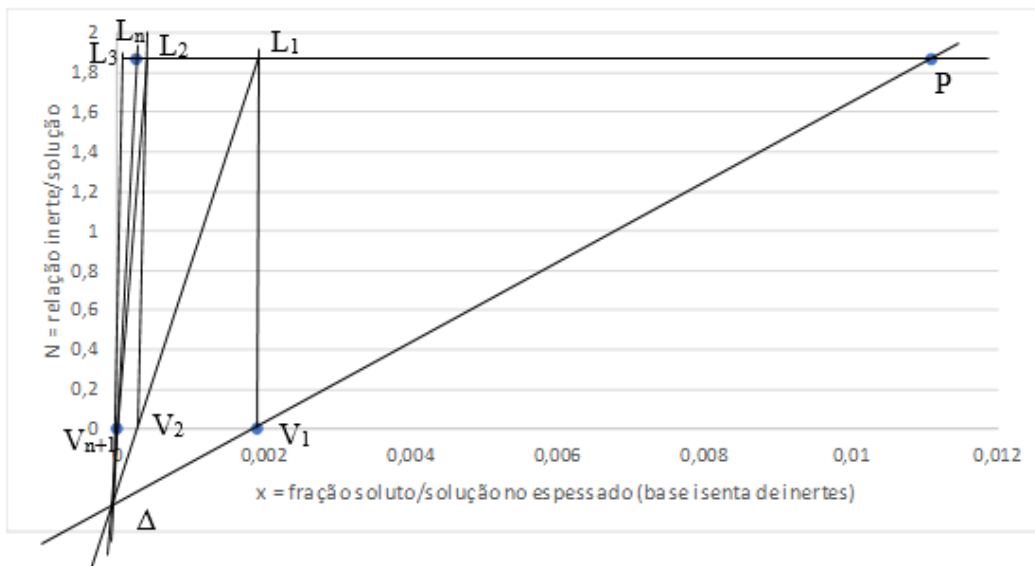


Figura 4.1.2 - Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido-líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:3

Na tabela 4.1.1 são apresentados os resultados obtidos nos diagramas retangulares de fases representados nas figuras anteriores e nos cálculos realizados e expostos no anexo C.

Tabela 4.1.1 – Resultados obtidos no que respeita a caudais, composição, relação de entre a massa de sólidos inertes e a massa de solução no sólido (N) e o número de andares teóricos determinado pelo diagrama retangular de fases para os rácios de sólido e solvente de 1:1,2 e 1:3.

	Rácio 1:1,2				Rácio 1:3			
	Caudal (t/h)	x_A/y_A	N	Número andares teóricos	Caudal (t/h)	x_A/y_A	N	Número andares teóricos
Corrente V_{n+1}	19,2	0	0	5	48	0	0	3
Corrente L_n	8,51	0,000235	1,87		8,51	0,000235	1,87	
Corrente V_1	10,76	0,00703	0		39,56	0,00192	0	
Corrente L_0	0,078	1	205,1		0,078	1	205,1	

O aumento do rácio sólido/solvente, diminui os caudais de solvente do extrator e aumenta o número de andares teóricos necessários para a extração. A disponibilidade de mais solvente no extrator reduz a necessidade teórica de etapas de contacto entre o solvente e o sólido (andares). Por isso a diminuição do rácio sólido/solvente de 1:1,2 para 1:3 implica uma redução do número de andares teóricos necessários, de 5 para 3.

A escolha do rácio entre sólido e solvente e consequentemente do número de andares teóricos necessários para responder ao objetivo proposto inicialmente teria de ser fundamentada, para além da visão técnica da extração, com uma visão económica do projeto.

Mesmo não sendo desenvolvida uma avaliação económica para os dois casos propostos, percebe-se que os impactos do aumento do rácio entre sólido e solvente não se manifestam apenas no número de andares teóricos, mas também no consequente aumento de custo do extrator. Este aumento do rácio sólido/solvente faz com que o custo energético associado à recuperação do solvente seja menor. Com caudais maiores à saída do extrator, temos correntes menos concentradas em compostos fenólicos (soluto).

Quanto maior as quantidades de solvente utilizadas, maior será o investimento necessário, quer para a compra do solvente fresco quer para a recuperação do mesmo após a extração. Além do impacto económico estimado que a diminuição do rácio entre sólido e solvente de 1:1,2 para 1:3, é necessário atender ainda ao impacto ambiental que isso acarreta. O impacto ambiental será tanto maior quanto maior a quantidade de solvente utilizado e da energia requerida pelo sistema para recuperar o solvente após a extração.

Atendendo a todos os impactos expostos até então, mesmo que o extrator tenha um custo maior quanto maior o número de andares necessários, concluiu-se que a utilização do rácio entre sólido e solvente de 1:1,2 é mais vantajoso que um rácio mais elevado.

Em suma, dos estudos feitos, concluiu-se que, com os dados obtidos e os dados que se podem prever (custos económicos e ambientais) a melhor opção seria fazer a extração sólido líquido dos compostos fenólicos presentes no bagaço seco utilizando um rácio entre sólido e solvente de 1:1,2.

4.2 – Extrator industrial

A determinação do número de andares teóricos e dos caudais e respetivas composições nas condições previstas no capítulo anterior permitiu concluir que das hipóteses estudadas, a extração dos compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco utilizando um rácio mássico entre sólido e solvente de 1:1,2 seria a que pode apresentar mais vantagens. Posto isto, procurou-se propor um extrator contínuo que respondesse ao dimensionamento feito.

Com base na informação disponível no subcapítulo 2.3, particularmente no caudal diário de funcionamento, no rácio entre sólido e solvente e no número de andares de extração foi escolhido um extrator, para a valorização do bagaço de azeitona proposta.

O extrator que melhor se adequa às condições assumidas e determinadas para a extração dos compostos fenólicos do bagaço seco é o extrator *LM EXTRATOR* da empresa *DeSmet, Bélgica*. Este extrator tem uma capacidade diária de 500 a 5000 toneladas, e estima-se que no projeto desenvolvido o caudal de sólido alimentado ao extrator seja de 16 t/h, o que diariamente corresponderia a 384 toneladas, incluindo soluto e inertes. Embora o caudal diário seja inferior ao limite mínimo do extrator optou-se por esta escolha por satisfazer as restantes variáveis e possa ainda ser possível um aumento de caudal a tratar no futuro.

O rácio proposto pelo fornecedor do extrator é de aproximadamente 1. Sendo o rácio escolhido para a extração de 1:1,2 o equipamento, no que respeita ao rácio utilizado, enquadra-se totalmente.

Por fim, esta máquina permite entre 5 e 10 andares de equilíbrio. Do dimensionamento feito anteriormente resultou que o número de andares teóricos necessários seriam 5. O *LM EXTRATOR* responde assim às necessidades sendo ainda possível, de futuro, aumentar o número de andares até um máximo de 10.

O extrator *LM EXTRATOR* foi desenvolvido para a extração de óleo vegetais por solvente.



Figura 4.2.1 - Extrator contínuo, em contra-corrente, LM EXTRATOR, DeSmet (*Desmet Ballestra*, 2020)

A principal vantagem do equipamento prende-se com o tempo de contacto entre as fases, sendo que a imersão inicial do sólido com o solvente garante que toda a fase sólida contacta com a fase líquida.

Como outras vantagens, o fornecedor apresenta a simplicidade do equipamento, contendo apenas um eixo principal que provoca um movimento lento, o seu invólucro retangular (importante para a utilização de solventes a temperaturas elevadas para evitar ou diminuir eventuais perdas), resistência à corrosão e ainda facilidade de operação e manutenção.

A figura 4.2.2 mostra de forma esquemática o funcionamento do extrator proposto.

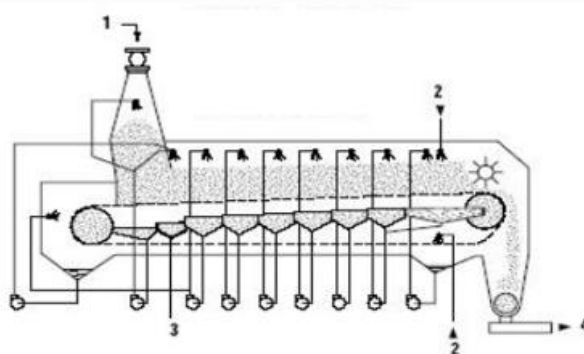


Figura 4.2.2 - Esquema de funcionamento de um extrator contínuo, em contra-corrente, LM EXTRATOR, DeSmet

A corrente sólida entra por uma tremonha na parte superior do equipamento (1) e de imediato entra em contacto com a corrente de solvente iniciando-se assim a extração.

Após este primeiro contacto entre as duas fases, a fase sólida percorre de forma ascendente vários andares do extrator onde é pulverizada com a corrente de solvente (2). O leito móvel de sólido tem na sua superfície pentes que, juntamente com a inclinação, com movimento ascendente, da correia de transporte, evitam a contaminação da corrente de solvente com sólido inerte.

No final do fluxo ascendente e após os andares de contacto de extração onde se obtém uma corrente líquida de solvente e soluto (3), os sólidos são descarregados de forma automática (4).

Após a extração sólido-líquido dos compostos fenólicos do bagaço de azeitona, tendo em conta os impactos económicos e ambientais da utilização de grandes quantidades de solventes é expectável existirem uma ou mais unidades de recuperação de solvente à saída extrator.

No caso estudado, a aplicação de uma torre de destilação faria a recuperação do etanol da corrente V_1 que seria reintroduzido ao extrator misturado com solvente fresco. Assim o produto obtido seria uma solução aquosa com uma fração mássica de compostos fenólicos na ordem dos 0,018.

5 - Conclusões

A produção de azeite dá-se maioritariamente na zona do globo onde o consumo também é maior – o Mediterrâneo. Sendo Portugal um produtor de azeite e conseqüentemente um gerador de resíduos resultantes da sua extração, o objetivo do desenvolvimento desta dissertação consistiu em propor uma forma de valorizar um dos resíduos desta indústria e ainda dimensionar um equipamento capaz de responder a este propósito.

Desta forma, o resíduo resultante da extração do azeite que foi alvo de estudo ao longo deste trabalho foi o bagaço de azeitona seco, sendo que a quantidade disponível estimada em Portugal seja de 129 000 t /ano.

Este bagaço de azeitona seco, após extração da gordura com a adição de hexano e redução do teor de humidade de 70% para 8%, é frequentemente utilizado como combustível para a produção de energia utilizada na própria extração do azeite.

Partindo do atual destino que se dá a este resíduo, foi feito um levantamento de um leque de possibilidades existentes para valorizar o bagaço de azeitona seco, desde a sua utilização para a produção de biogás, de energia através da sua combustão até à extração de compostos fenólicos, entre outros.

A valorização proposta foi a extração de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, após verificar o seu potencial enquanto anti-oxidante natural. Além da saúde humana, no possível tratamento de certas patologias, estes compostos despertam ainda especial interesse às indústrias alimentar, farmacêutica e cosmética.

Num primeiro momento, com base na pesquisa bibliográfica realizada, foram enumerados os processos disponíveis para a extração dos compostos fenólicos do bagaço de azeitona. O processo mais abrangente e que foi o escolhido foi a extração sólido-líquido. Posteriormente, foram escolhidas as possíveis condições de operação, como temperatura de 60°C, rácios mássicos entre o sólido e solvente de 1:1,2 e 1:3, solvente a utilizar como sendo uma mistura de 60% de etanol e 40% de água e ainda o tipo de contacto – contra-corrente.

Num segundo momento, foram realizados ensaios em meio laboratorial a fim de determinar os dados necessários ao dimensionamento de um extrator sólido-líquido contínuo.

Realizados os ensaios laboratoriais, foi possível determinar o teor de compostos fenólicos na amostra de bagaço disponibilizada, obtendo-se o valor de 4,9 kg ácido gálico/ t bagaço seco. Foi igualmente possível determinar a relação entre a massa de inertes no sólido e a

massa de solução no sólido que permitiu traçar a linha do espessado num diagrama retangular de fases para uma extração em que os caudais foram considerados isentos de inertes.

A metodologia gráfica dos diagramas retangulares de fases permitiu determinar o número teórico de andares necessários à extração proposta, considerando dois rácios sólido/solvente: 1:1,2 e 1:3.

A variação do rácio sólido/solvente permitiu concluir que a diminuição do rácio provoca o aumento do número teórico de andares, uma vez que quanto maior as quantidades de solvente disponível para contactar com o sólido menos etapas de contacto serão necessárias. Assim, o número de andares teóricos necessários para um extrator com um rácio sólido/solvente de 1:1,2 é 5 enquanto que para um rácio de 1:3 é de 3. Por outro lado, o aumento do rácio provoca uma diminuição dos caudais de solvente do extrator.

A escolha do rácio sólido/solvente de funcionamento do extrator para além do estudo técnico que foi desenvolvido devia ser complementado com um estudo económico e ambiental. A operação com rácios mais elevados, exigem um número de andares de equilíbrio maior mas, levam a uma diminuição dos caudais e consequentemente a uma redução do consumo energético numa posterior recuperação do solvente.

Foi com base na análise das três vertentes, técnica, económica e ambiental que se concluiu que o rácio sólido/solvente de 1:1,2 seria o mais indicado, porque embora corresponda a um número maior de andares teóricos e consequentemente num custo mais elevado do extrator, a redução dos caudais de funcionamento contínuo e a redução do custo energético para a recuperação do solvente irá ter um impacto económico e ambiental mais expressivo.

O equipamento industrial proposto para responder à extração dos compostos fenólicos do bagaço, com o processo e nas condições definidas, foi um extrator contínuo *LM EXTRATOR*, da empresa belga DeSmet.

O extrator industrial proposto tem uma gama de caudais possíveis entre os 500 e 5000 t/dia o que permite eventuais aumentos de caudal, uma vez que para tratar os 129 000 t/ano é necessário funcionar a um caudal de 384 t/dia para as condições de operação definidas. Este extrator funciona ainda com rácios de sólido/solvente próximos de 1 e permite um número de andares de contacto entre 5 e 10.

Entre outras vantagens do equipamento, destaca-se a imersão inicial do sólido, o que faz com que todo o sólido contacte com o solvente mesmo antes de iniciar o movimento contra-corrente, ao longo do qual é pulverizado pelo solvente.

No desenvolvimento futuro de trabalhos similares, pode ser interessante:

- ✓ quantificar o impacto económico e ambiental de cada hipótese levantada
- ✓ aprofundar os ensaios laboratoriais, de forma a determinar de forma mais concreta a linha do espessado
- ✓ estudo da viabilidade económica da valorização do bagaço de azeitona seco proposto, tendo em conta as quantidades de bagaço seco e dos compostos fenólicos
- ✓ estudar os impactos económicos e ambientais de proceder à extração dos compostos fenólicos do bagaço húmido, logo após extração da gordura, uma vez que como solvente é adicionada água, pode não justificar secar o bagaço

Bibliografia

- Azeite, C. d. (4 de Dezembro de 2019). *Casa do Azeite*. Obtido de Casa do Azeite: <http://www.casadoazeite.pt/Profissionais/Dados-sector/Produ%C3%A7%C3%A3o>
- Bart, H.-J., & Pilz, S. (s.d.). *Industrial Scale Natural Products Extration*. Wiley-VCH.
- Brito, R. F. (2016). *Valorização Integrada de Resíduos e Subprodutos da Extração do Azeite: Extração e Caracterização de Compostos Bioativos do Bagaço de Azeitona*. Faro: Universidade do Algarve.
- Carvalho, T. d. (2012). *Gaseificação Térmica de Resíduos Sólidos da Indústria do Azeite*. Portalegre.
- Cepo, D. V., Albahari, P., Koncić, M. Z., Radić, K., Jurmanović, S., & Jug, M. (2017). *Solvent Extration and Chromatographic Determination Of Polyphenols In Olive Pomace*. Zagreb: University of Zagreb - Faculty of Pharmacy and Biochemistry.
- Coelho, L., Reis, M., & Portela, C. (2009). *Valorização do Bagaço de Azeitona por Compostagem, para utilização agrícola*. Faro: Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Campus de Gambelas.
- Desmet Ballestra . (8 de Outubro de 2020). Obtido de Desmet Ballestra: <https://www.desmetballestra.com/oils-fats/extraction/solvent-extraction/lm>
- Duarte L. C., C., Torrado, I., Guerra, V., Morais A. R, F., Roseiro L.B., F., Neves L., B., . . . Pinto F. (s.d.). *Produção de Xilitol - Uma Via Alternativa de Valorização do Bagaço de Azeitona Extratado*. Laboratório Nacional de Energia e Geologia - Lisboa: REFINOLEA - Valorização integrada de resíduos e subprodutos da extração de azeite.
- Fernández-Bolanos, J., Rodríguez, G., Rodríguez, R., Guillén, R., & Jiménez, A. (2006). Extration of Interesting Organic Compounds from Olive Oil Waste. *Grasas y aceites*, 95-106.
- Guilherme, V. d. (2012). *Biodegradação Anaeróbia do Bagaço de Azeitona*. Covilhã: Universidade da Beira Interior - Ciências.

- Kassing, M., Jenelten, U., Schenk, J., & Strube, J. (2009). *A New Approach for Process Development of Plant-Based Extraction Processes*. Institute for Separation and Process Technology, Clausthal University of Technology, Clausthal-Zellerfeld, Germany.
- Lama-Munoz, A., Álvarez-Mateos, P., Rodríguez-Gutiérrez, G., Durán-Barrantes, M. M., & Fernández-Bolanos, J. (2014). *Biodiesel Production from olive-pomace oil of steam-treated alperujo*. Sevilha: Elsevier.
- Naviglio, D., Scarano, P., Ciaravolo, M., & Gallo, M. (2019). Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE): A Powerful and Greener Alternative to the Latest Solid-Liquid Extraction Techniques. *Foods*, 1-21.
- Nunes da Ponte, M. L., Duarte, C. M., Crespo, J. P., Velizarov, S. G., & Matias, A. A. (2005). *Portugal Patente Nº PT 103326 A*.
- Rodrigues de Freitas, M. (2007). *Avaliação do Potencial Energético dos Resíduos Sólidos dos Lagares do Alentejo*. Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior de Agronomia.
- Tomás, M. d. (2018). *Otimização dos processos de controlo laboratorial e análise de fatores que influenciam a extração e qualidade do óleo de bagaço de azeitona*. Lisboa.
- Vasconcelos, L. (2007). *Extração Sólido-Líquido*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Vivo, D. (25 de Novembro de 2019). *Dinheiro Vivo*. Obtido de Dinheiro Vivo: <https://www.dinheirovivo.pt/economia/nunca-se-produziu-tanto-azeite-em-portugal-12815016.html>

Anexos

Anexo A – Reta de calibração de ácido gálico

A determinação do teor de compostos fenólicos presentes no bagaço de azeitona seco foi realizada por leitura da absorvância a 750 nm num espectrofotómetro UV-160A da SHIMADZU disponível no Laboratório de Tecnologia do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Desta forma, foi necessário realizar uma reta de calibração de ácido gálico, uma vez que o teor de compostos fenólicos foi expresso em miligramas de equivalentes de ácido gálico.

As soluções padrão de ácido gálico foram preparadas segundo o procedimento descrito no anexo B, sendo então posteriormente lida a sua absorvância a 750 nm, cujos resultados são apresentados na tabela A1.

Tabela A1 – Resultados obtidos para a leitura da absorvância a 750 nm das soluções padrão de ácido gálico

Padrão	Concentração (mg Ácido Gálico / L)	Absorvância (750 nm)
1	120	0,029
2	240	0,113
3	592,5	0,400
4	730	0,486
5	1185	0,832
6	1460	1,036

Com base nos resultados da tabela anterior foi traçada a reta de calibração, que se apresenta na figura A1.

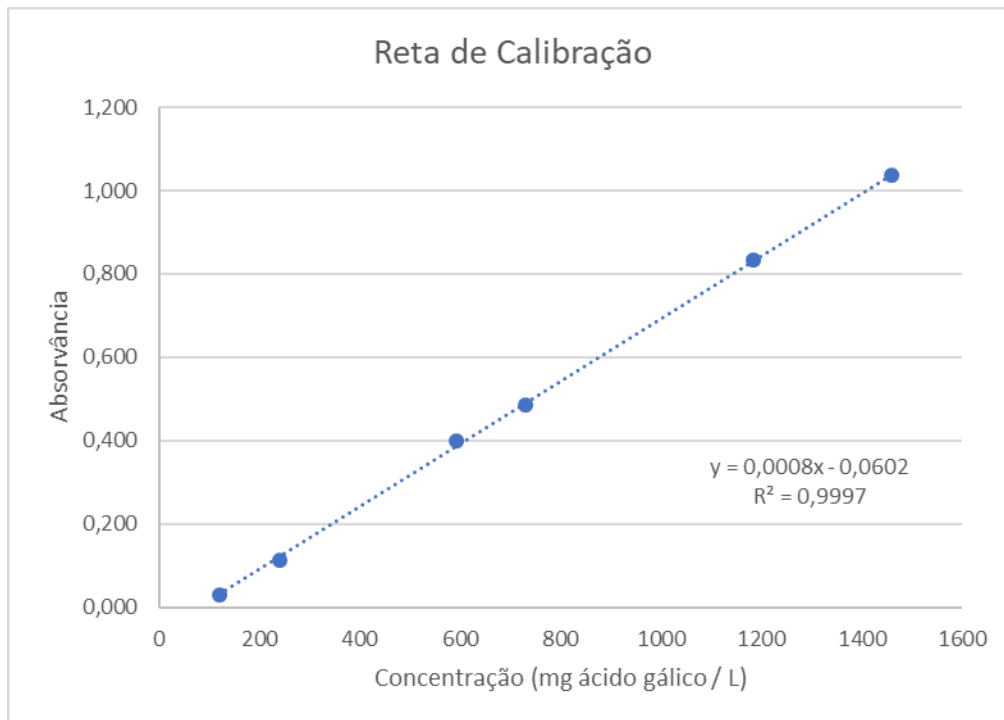


Figura A1- Reta de calibração de ácido gálico

O teor de compostos fenólicos nas amostras resultantes das extrações sólido líquido realizadas foi determinado à custa da reta de calibração obtida, ou seja:

$$\text{Absorvância} = 8,0 \times 10^{-4} \text{Concentração} - 0,0602 \quad (\text{Eq. A1})$$

Sendo a concentração expressa em miligramas equivalentes de ácido gálico/L.

Anexo B – Procedimento para a preparação dos padrões de ácido gálico e amostras para determinação do teor de compostos fenólicos

A leitura da absorvância dos padrões de ácido gálico e das amostras resultantes das extrações sólido líquido realizadas em ambiente laboratorial foi precedida por uma preparação que seguiu o procedimento descrito a seguir:

1. Pela seguinte ordem, adicionar num balão volumétrico de 100 ml:
 - a. 1 ml da solução obtida
 - b. 50 ml de água destilada
 - c. 5 ml do reagente Folin-Ciocalteu
 - d. 20 ml de carbonato de sódio 20% (m/v)
2. Perfazer os 100 ml com água destilada
3. Misturar para dissolver
4. Deixar repousar durante 30 minutos em ambiente isente de luz
5. Ler a absorvância a 750 nm

Este procedimento, foi facultado pelo laboratório onde decorreram os ensaios, O CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial.

Anexo C – Diagramas retangulares de fases para a determinação do número teórico de andares do extrator sólido-líquido

A determinação do número de andares teóricos do extrator foi feita através da utilização dos métodos gráficos com coordenadas retangulares.

A primeira etapa do processo consistiu na marcação das linhas de espessado e do sobrenadante. Uma vez que se considerou que o sobrenadante não contém inertes a linha deste é coincidente com o eixo das abcissas. A linha do espessado foi determinada com base num ensaio experimental onde se determinou a relação de massa de sólido inerte / massa de solução no sólido – N. Considerou-se o dimensionamento do extrator um caso particular onde N é um valor constante de 1,87.

Após a marcação das linhas do espessado e sobrenadante, fez-se a marcação das correntes terminais (L_0 , L_n , V_{n+1} e V_1), cujos caudais e composições foram obtidos da seguinte forma:

Corrente L_0 :

L_0 é a corrente sólida de entrada no extrator. Pelo balanço de massas feito anteriormente estimou-se que, em Portugal haveria uma disponibilidade de bagaço seco de 129 000 t/ano. Considerando um funcionamento contínuo do extrator, 7 dias por semana e 48 semanas por ano, teríamos cerca de 8064 horas de funcionamento. Assim, o caudal de bagaço seco à entrada do extrator seria de aproximadamente 16 t/h.

No entanto, deste caudal, é necessário entender o que é soluto (compostos fenólicos) e o que é inerte. A determinação experimental permitiu concluir que o teor de compostos fenólicos no bagaço era de 4,9 kg/ t bagaço.

Desta forma, o caudal de L_0 em base livre de inerte é:

$$L_0 = \frac{\text{massa bagaço seco} \left[\frac{\text{t bagaço}}{\text{ano}} \right] \times \text{massa compostos fenólicos} \left[\frac{\text{kg}}{\text{t bagaço}} \right]}{\text{horas funcionamento/ano}} \quad (\text{Eq. C1})$$

$$L_0 = \frac{129000 \left[\frac{\text{t bagaço}}{\text{ano}} \right] \times 4,9 \left[\frac{\text{kg}}{\text{t bagaço}} \right]}{8064\text{h/ano}} = 78 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 0,078 \frac{\text{t}}{\text{h}} \quad (\text{Eq. C1})$$

O caudal de inerte é obtido por diferença, sendo o seu valor de 15,92 t/h.

No que respeita à composição, x_A é igual a 1, uma vez que é a corrente que concentra todo o soluto disponível para extrair.

Corrente V_{n+1} :

É a corrente de solvente fresco. O caudal desta corrente é determinado em função do rácio sólido/solvente no extrator, ou seja, para um rácio de 1,2 o caudal de V_{n+1} será:

$$V_{n+1} = \text{rácio} \times \text{caudal bagaço seco} \frac{\text{t}}{\text{h}} = 1,2 \times 16 = 19,2 \frac{\text{t}}{\text{h}} \quad (\text{Eq. C2})$$

Como não há soluto nesta corrente, a sua composição (x_A) é 0.

Corrente L_n :

A determinação experimental da relação de massa de sólido inerte / massa de solução no sólido, permite conhecer o caudal de L_n :

$$L_n = \frac{\frac{\text{caudal de inerte}}{\text{h}} \frac{\text{t}}{\text{h}}}{\frac{\text{massa inerte}}{\text{g}} \frac{\text{g}}{\text{g}}} = \frac{15,92}{1,87} = 8,51 \frac{\text{t}}{\text{h}} \quad (\text{Eq. C3})$$

O soluto à saída do extrator na corrente L_n é determinado tendo em conta o rendimento assumido para a extração, que foi de 97%.

Com este rendimento, o caudal de compostos fenólicos à saída do extrator na corrente de sólido será:

$$\begin{aligned} \text{Caudal Compostos Fenólicos } (L_n) \left(\frac{\text{t}}{\text{h}} \right) &= L_0 \times 3\% = 0,078 \times 0,03 \\ &= 0,002 \frac{\text{t}}{\text{h}} \quad (\text{Eq. C4}) \end{aligned}$$

A composição de soluto em L_n é dada por:

$$x_A(L_n) = \frac{0,002 \frac{t}{h}}{L_n} = \frac{0,002}{8,51} = 0,000235 \quad (\text{Eq. C5})$$

Corrente V_1 :

O caudal de V_1 é determinado pelo balanço global ao extrator:

$$L_0 + V_{n+1} = L_n + V_1 \quad (\text{C6})$$

$$V_1 = (0,078 + 19,2) - 8,51 = 10,77 \frac{t}{h} \quad (\text{Eq. C6})$$

Por fim, a composição da corrente V_1 pode ser obtida por:

$$x_A(V_1) = \frac{\text{caudal soluto em } V_1}{\text{caudal } V_1} = \frac{0,078 \times 0,97}{10,77} = 0,00703 \quad (\text{Eq. C7})$$

Determinados os caudais e as composições é possível marcar nos diagramas as quatro correntes terminais.

A corrente L_n estará marcado sobre a linha do espessado. No entanto, se a relação entre a massa de inerte e a massa de solução no sólido for determinada, o valor obtido é:

$$N = \frac{\text{Caudal inerte}}{\text{caudal soluto}} = \frac{16}{0,078} = 205,1 \quad (\text{Eq. C8})$$

Tendo em conta a ordem de grandeza dos restantes valores obtidos, a marcação deste ponto nos diagramas torna-se difícil. Todavia, como sabemos que os pontos L_n e V_1 se unem por uma reta, e determinando a ordenada na origem e o declive dessa mesma reta, podemos representar no gráfico qualquer ponto da reta. É assim que, na marcação gráfica das correntes terminais, surge o ponto P.

Prosseguindo a determinação do número de andares teóricos do extrator, é marcado o ponto Δ .

O ponto Δ representa a diferença de $L_n - V_{n+1}$ e também de $L_0 - V_1$, mas como os quatro pontos terminais estão marcados, o ponto Δ pode ser obtido pela interseção das duas retas que passam em P; V_1 e L_n ; V_{n+1} .

A marcação destes cinco pontos permite por fim traçar o número de andares teóricos. É conhecido que L_1 estará sobre a linha de espessado e tem a mesma composição que V_1 . É então conhecida a posição de L_1 . Este ponto, unido por uma reta ao ponto Δ , determina o ponto V_2 como sendo a interseção desta reta com a linha do sobrenadante.

O procedimento repete-se até ser ultrapassado o ponto L_n .

Apresentam-se nas figuras C1 e C2 a marcação do número de andares teóricos para os dois rácios sólido/solvente estudados.

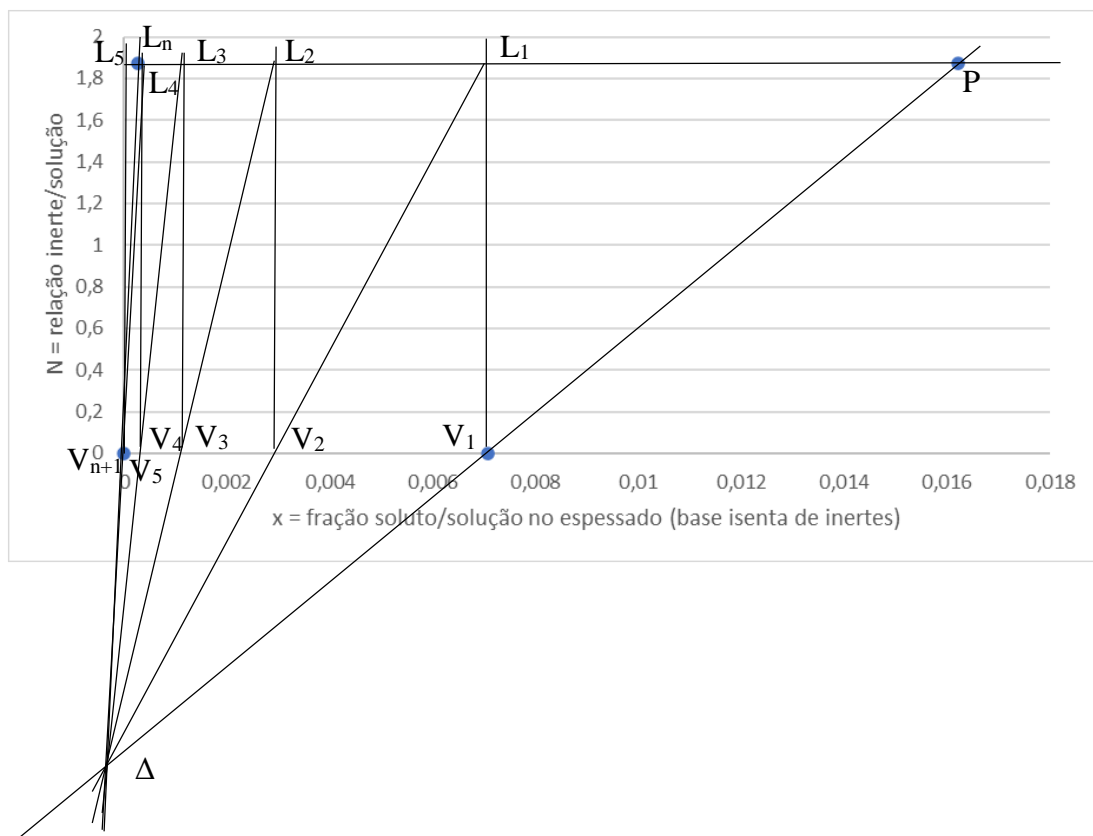


Figura C1 - Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:1,2

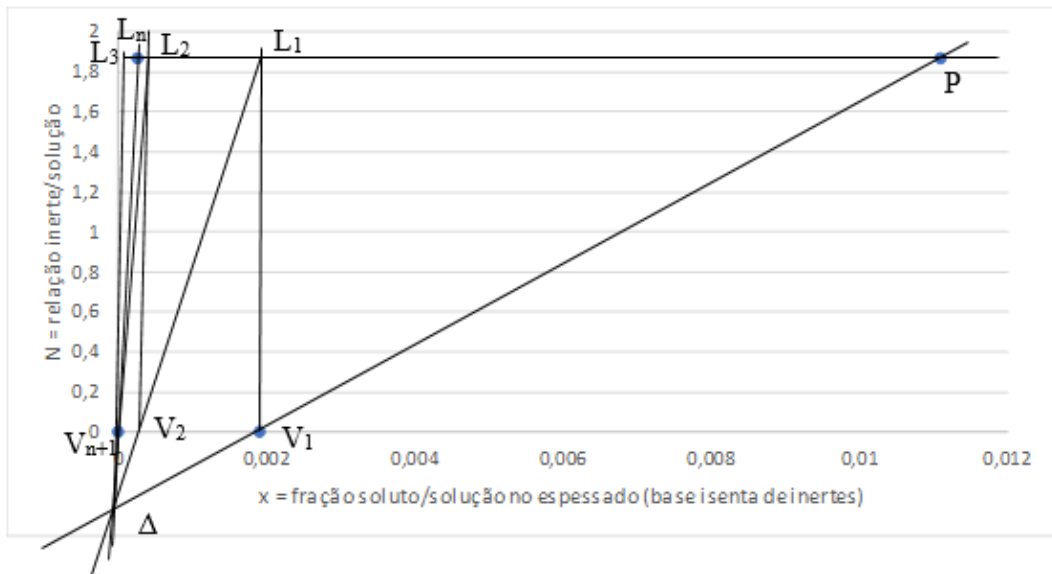


Figura C2 - Diagrama retangular de fases, para uma extração sólido líquido de compostos fenólicos do bagaço de azeitona seco, com um rácio sólido/solvente de 1:3