

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO**

**SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**PROCESSO DE ADSORÇÃO DE PIGMENTOS DE  
ÓLEO VEGETAL COM ARGILAS ESMECTÍICAS  
ÁCIDO-ATIVADAS**

Autor: Osmar Souto Baraúna

Orientador: Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

Co-Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2006

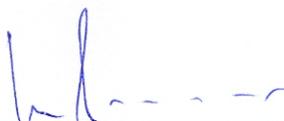
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

B231p Baraúna, Osmar Souto  
Processo de adsorção de pigmentos de óleo  
vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas /  
Osmar Souto Baraúna.--Campinas, SP: [s.n.],  
2006.

Orientadores: João Alexandre Ferreira da  
Rocha Pereira e César Augusto Moraes de Abreu.  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

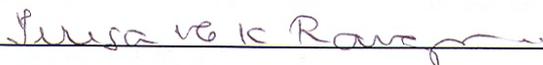
1. Argila. 2. Esmectita. 3. Adsorção. 4. Troca  
iônica. I. Pereira, João Alexandre Ferreira da  
Rocha. II. Abreu, César Augusto Moraes de. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Osmar Souto Baraúna e aprovada em 21 de Fevereiro de 2006 pela Banca Examinadora constituída pelos Doutores:



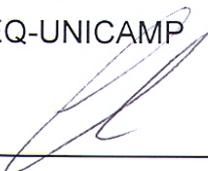
---

Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira  
FEQ-UNICAMP (Orientador)



---

Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani  
FEQ-UNICAMP



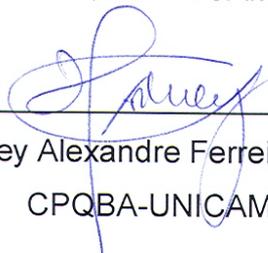
---

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi  
FEQ-UNICAMP



---

Dra. Cláudia Steckelberg  
CPQBA-UNICAMP



---

Dr. Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues  
CPQBA-UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química de Osmar Souto Baraúna.



---

Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira  
FEQ-UNICAMP (Orientador)

**Dedico aos meus filhos  
Daniela, Rodrigo e Rodolfo**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao orientador, Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira e ao co-orientador, Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu, pela inestimável transmissão de conhecimentos, críticas construtivas e revisão do texto desta Tese de doutorado.

Aos Drs. Pársios de Souza Santos e Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pela constante troca de idéias relativas ao campo da ciência e tecnologias das argilas.

À Dra. Ana Maria de Freitas Barbosa do Laboratório de Ensaio e Análises Inorgânicas do ITEP colega, que pela espontânea e sistemática colaboração na realização dos ensaios químicos, ratificou a sua condição de amiga.

À Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Prof<sup>a</sup>. do Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp-Campinas-SP, pela presteza nas valiosas informações referentes a sua área de conhecimento.

À UFPE e à UNICAMP pela oportunidade proporcionada para a consolidação dos nossos conhecimentos científicos e profissionais.

À Associação Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP, pelo consentimento da realização dos ensaios e pela permissão para o nosso envolvimento nos trabalhos desta Tese de doutorado.

Aos colegas, Químicos Jefferson Silva, Ednaldo Celerino dos Santos e José Raimundo Filho, pela espontânea e sistemática colaboração na realização dos ensaios tecnológicos.

Às colegas, Engenheiras Químicas Ana Arnaoud e Marta Maria Menezes Bezerra Duarte e colaboradores de suas respectivas equipes pelo empenho na realização dos ensaios químicos.

À empresa Bünge Alimentos S.A, pelas facilidades concedidas

nos trabalhos desenvolvidos na unidade beneficiadora de óleo do Complexo Industrial Portuário de Suape – Ipojuca-PE.

Ao laboratorista do Laboratório de Ensaios e Análises Inorgânicas do ITEP, Rossini Roberto Vilaça Neves, pelo valioso empenho na realização dos ensaios químicos.

Aos laboratoristas José Roberto Silva e José Anacleto pela colaboração na realização de ensaios físicos.

Aqueles que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta tese de doutorado.

*Os grandes navegadores devem  
sua reputação aos temporais e  
tempestades.*

*(Epicuro)*

## RESUMO

A utilização de argilas do tipo esmectita como agente descorante de óleo de soja, satisfazendo as exigências comerciais e se equivalendo à capacidade adsortiva da argila-padrão importada (Tonsil Supreme 180 FF), foi praticada através do desenvolvimento do processo adsortivo de pigmentos clorofila e carotenóides. A argila esmectítica adsorvente de origem da bacia sedimentar do Araripe/PE é constituída por argilominerais (predominantes) e uma fração detrítica grosseira composta essencialmente por quartzo, calcita e gipsita. Procedeu-se à ativação ácida (HCl), previamente à aplicação no descoramento, favorecendo-se o desenvolvimento de atividades adsortivas da argila. Os parâmetros com base no desenvolvimento do processo de adsorção de pigmentos com a argila esmectítica ácido-ativada comprovaram a sua aptidão para produzir a despigmentação do óleo vegetal em teor da clorofila-*a*, representando uma capacidade adsortiva de  $q_{Am} = 144,93 \text{ mg.g}^{-1}$ , significando ordem de grandeza próxima àquela determinada para a argila Tonsil de  $q_{Am} = 166,67 \text{ mg.g}^{-1}$ . Equilíbrios de isotermas favoráveis nos dois casos foram quantificados segundo os parâmetros de adsorção de  $K_{Aargila} = 23,00 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e  $K_{Atonsil} = 20,00 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Resultantes de avaliações cinéticas experimentais, fundamentados em um modelo do tipo Langmuir-Freundlich, foram estimadas as constantes cinéticas de adsorção da argila ( $k_{aAargila} = 0,2488 \pm 0,0913$ ) e do adsorvente Tonsil ( $k_{aAtonsil} = 0,0839 \pm 0,0219$ ). Caracterizadas as atividades adsortivas das argilas em razão de suas acidez superficiais, traduzidas em números de sítios ácidos, foram identificadas características de sítios fortes ( $183,90 \times 10^{20}$  sítios/g de argila), responsáveis pela adsorção dos pigmentos. A argila esmectítica acidificada demonstrou possuir propriedades adsortivas similares a do adsorvente importado, tendo servido à aplicação no processo de descoramento de óleo de soja.

**PALAVRAS-CHAVE:** argila, esmectita, adsorção, troca iônica, ativação ácida, descoramento.

## ABSTRACT

Smectite clays from the Araripe sedimentary basin were employed as bleaching agents of soy bean oil and compared with adsorption capacity of the imported reference-clay (Tonsil Supreme 180 FF). The system was tested with chlorophyllous pigments and carotenoids. The smectite was mainly composed by a coarse detrital fraction of quartz, calcite and gypsum. To develop its adsorption capacity it was previously activated with acid (HCl). The parameters of the process indicated that the bleaching property of the activated clay in terms of chlorophyll-*a* representing an adsorption capacity of  $q_m = 144.93 \text{ mg.g}^{-1}$ , which had an order magnitude near to that of Tonsil,  $q_m = 166.67 \text{ mg.g}^{-1}$ . The adsorption parameters of the equilibrium isotherms for the two cases were  $K_{A\text{clay}} = 23.00 \text{ cm}^3\text{.g}^{-1}$   $K_{A\text{tonsil}} = 20.00 \text{ cm}^3\text{.g}^{-1}$ . From the experimental kinetic evaluations, based on a Langmuir-Freundlich model, the estimated kinetic adsorption constants for the clay and the Tonsil were  $k_{aA\text{clay}} = 0.2488 \pm 0.0913$   $k_{aA\text{tonsil}} = 0.0839 \pm 0.0219$  respectively. The number of sites responsible for the pigments adsorption identified on the clay surface, were of the order of  $183.90 \times 10^{20}$  sites/g of clay. The acidified clay presented similar adsorptive properties to the imported product, showing that it may be employed to bleaching soy bean oil.

KEY WORD: clay, smectite, adsorption, ionic-exchange, acid activation, bleaching.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xix</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xxiii</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>xxv</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>04</b>
1.1 - Óleos e Gorduras.....	05
1.2 - Principais Fontes de Óleos e Gorduras.....	05
1.3 - Composição e Estrutura de Óleos e Gorduras.....	06
1.3.1 - Ácidos graxos.....	07
1.4 - A Soja.....	09
1.5 - Óleo de Soja.....	10
1.6 - Refino do Óleo.....	10
1.6.1 - Degomagem.....	11
1.6.2 - Neutralização.....	11
1.6.3 - Branqueamento.....	11
1.6.4 - Winterização.....	11
1.6.5 - Desodorização – Desacidificação.....	12
1.7 - Pigmentos.....	13

1.7.1 - Clorofilas.....	13
1.7.1.1 - Clorofila e óleo vegetal.....	16
1.7.2 - Carotenóides.....	17
1.8 - Argilas.....	18
1.8.1 - Capacidade de troca iônica e reação de argilas com substâncias orgânicas.....	23
1.8.2 - Acidez de superfície de argilas.....	25
1.8.3 - Comportamento térmico das esmectitas.....	28
1.8.3.1 - Análise térmica diferencial (ATD).....	28
1.8.3.2 - Análise termogravimétrica (TGA).....	29
1.8.3.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	31
1.8.4 - Ativação ácida de argilas esmectíticas.....	31
1.9 - Descoramento de Óleo Vegetal por Argila Esmectítica.....	39
<b>CAPÍTULO II - METODOLOGIA.....</b>	<b>64</b>
2.1 - Considerações Preliminares.....	65
2.2 - Preparação Preliminar das Amostras de Argila.....	67
2.2.1 - Composição das amostras.....	67
2.2.2 - Tratamento preliminar da amostra composta (LD-C-G).....	67
2.3 - Caracterização da Argila.....	68
2.3.1 - Análise mineralógica da argila por difração de raios X.....	69
2.3.2 - Avaliação da superfície específica.....	69
2.3.3 - Cátions trocados (CT) e capacidade de troca de cátions total (CTC).....	70

2.4 - Ativação Ácida da Argila.....	70
2.4.1 - Cálculo da velocidade de agitação da suspensão argila-soluçã ácida.....	70
2.4.2 - Ensaio de ativação ácida.....	70
2.5 - Caracterização do Óleo de Soja .....	71
2.6 - Descoramento do Óleo de Soja.....	72
2.6.1 - Cálculo da velocidade de agitação da suspensão argila-óleo.	72
2.6.2 - Ensaio de descoramento.....	72
2.7 - Otimização do Processo de ativação Ácida da Argila.....	74
2.7.1 - Procedimento experimental.....	75
2.7.1.1 - Ativação ácida da argila.....	75
2.7.1.2 - Determinação do poder descorante da argila.....	76
2.8 - Processo de Descoramento do Óleo de Soja. Estabelecimento da Cinética e do Equilíbrio de Adsorção.....	76
2.9 - Avaliação da Acidez dos Adsorventes.....	80
<b>CAPÍTULO III - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO ADSOR TIVO.....</b>	<b>81</b>
3.1 - Modelagem e Estimação dos Parâmetros do Processo de Adsorção no Descoramento de Óleo de Soja.....	82
3.1.1 - Cinética e equilíbrio de adsorção.....	82
3.1.2 - Aplicação ao processo de adsorção no descoramento de óleo de soja.....	84
3.1.3 - Balanço de massa no adsorvedor descontínuo.....	85

<b>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>87</b>
4.1 - Caracterização das Argilas Adsorventes.....	88
4.1.1 - Análise mineralógica por difração de raios X.....	88
4.1.2 - Avaliação da área superficial e de poros.....	92
4.1.3 - Cátions trocáveis (CT) e capacidade de troca de cátions (CTC).....	93
4.2 - Caracterização do Óleo de Soja.....	94
4.3 - Otimização do Processo de Ativação Ácida da Argila.....	95
4.4 - Avaliação Experimental da Evolução Cinética do Processo de Descoramento do Óleo de Soja.....	98
4.4.1 - Cinética experimental do descoramento adsorativo do óleo de soja com a argila LD-C-G.....	99
4.4.2 - Cinética experimental do descoramento adsorativo do óleo de soja com a argila Tonsil Supreme 180 FF.....	100
4.5 - Avaliação Experimental do Equilíbrio de Adsorção Pigmento-argila no Processo de Descoramento do Óleo de Soja.....	100
4.6 - Avaliação Cinética e Estimação dos Parâmetros do Processo de Descoramento do Óleo de Soja.....	101
4.7 - Avaliação do Equilíbrio da Adsorção e Estimação dos Parâmetros de Equilíbrio do Processo de Descoramento do Óleo de Soja.....	108
4.8 - Avaliação da Acidez dos Adsorventes.....	110
4.8.1 - Avaliação experimental do processo de dessorção térmica da n-butilamina.....	110
4.8.2 - Quantificação da acidez dos adsorventes.....	113

4.9 - Determinação do Número de Sítios Ácidos ( $n_a$ ).....	119
4.10 - Determinação da Acidez Total (AT).....	120
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>122</b>
<b>CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>126</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>136</b>
<b>ANEXO A</b> - Representação gráfica dos parâmetros de avaliação da energia de ativação de dessorção dos adsorventes estudados.....	137
<b>ANEXO B</b> - Avaliação da energia de ativação de dessorção, do equilíbrio da cinética do descoramento do óleo de soja.....	141
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>147</b>
<b>APÊNDICE A</b> - Avaliação da acidez de materiais sólidos (Cvetanovic & Amenomiya, 1967).....	148

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura I.1 - Formação de uma molécula de óleo ou gordura.....	07
Figura I.2 - Estrutura dos ácidos oléico e linoléico.....	08
Figura I.3 - Estrutura do ácido esteárico.....	08
Figura I.4 - Fluxograma do processo generalizado do refino do óleo de soja.....	12
Figura I.5 - Estrutura química da clorofila <i>a</i> e clorofila <i>b</i> .....	14
Figura I.6 - Estrutura química do $\beta$ -caroteno.....	18
Figura I.7 - Estrutura cristalina da esmectita.....	21
Figura I.8 - Termograma da argila esmectítica.....	29
Figura I.9 - Superfície específica x tempo de tratamento para HCl 5,5 N e 1% sólido/ácido.....	33
Figura I.10 - Superfície específica x concentração de ácido para t = 15 min. e 1% sólido/líquido.....	33
Figura I.11 - Superfície específica x relação sólido/ácido para t de 15 min e HCl 5,5 N.....	34
Figura I.12 - Intensidade das reflexões (001) de difração de raios X para distintos tempos de tratamento.....	35
Figura I.13 - Reflexões (001) de difração de raios X para distintos tempos de tratamento .....	35
Figura I.14 - Efeito do tempo e temperatura na cor de óleo de semente de algodão, usando 2% de argila ativada.....	44
Figura I.15 - Efeito da concentração do ácido sobre a cor do óleo descorado.....	46
Figura I.16 - Efeito da concentração do ácido sobre a área superficial específica.....	46
Figura I.17 - Efeito do nível de sabão sobre adsorção de caroteno e clorofila em descoloramento de óleo de soja por igual dosagem dos descolorantes Filtrol Grade 105 e argila ativada.....	47
Figura I.18 - Isoterma de remoção de caroteno obtida pelo descoloramento de óleo de soja pela igual dosagem dos descolorantes Filtrol Grade 105 e Filtrol Nevergreen.....	48
Figura I.19 - Isoterma de remoção de clorofila obtida pelo descoloramento de óleo de soja pela igual dosagem dos descolorantes Filtrol Grade 105 e Filtrol Nevergreen.....	48
Figura I.20 - Quimissorção do $\beta$ -caroteno nos sítios ácidos Brönsted .....	52
Figura I.21 - Quimissorção do $\beta$ -caroteno nos átomos de Al e/ou Si de	

sítios ácidos Lewis.....	53
Figura I.22 - Influência da presença de umidade durante a clarificação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente MC20.....	57
Figura I.23 - Remoção de cor em função da temperatura -1% de adsorvente MC20 ( 100% de cor removida:óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).....	57
Figura I.24 - Remoção de cor em função da presença de umidade na terra utilizando dosagem de 1% (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).....	58
Figura II.1 - Mapa esquemático da mina Lagoa de Dentro (Araripina-PE)..	66
Figura II.2 - Esquema do aparato utilizado no processo de descoramento do óleo de soja.....	73
Figura II.3 - Vista do aparato utilizado no processo de descoramento do óleo de soja.....	74
Figura II.4 - Planejamento fatorial da ativação ácida da amostra LD-C-G...	77
Figura II.5 - Adição da argila descorante ativada.....	78
Figura II.6 - Banho de gelo objetivando interromper o processo de adsorção. ....	78
Figura II.7 - Tintômetro Lovibond PFX 995.....	79
Figura II.8 - Preparação dos adsorventes (argilas LD-C-G “in natura”, LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Spreme 180 FF) com n-butilamina.....	80
Figura IV.1 - Difratoograma da argila LD-C-G “in natura” (radiação $K\alpha$ do cobre).....	89
Figura IV.2 - Difratoograma da argila LD-C-G glicerizada (radiação $K\alpha$ do cobre).....	89
Figura IV.3 - Difratoograma da argila LD-C-G ativada (radiação $K\alpha$ do cobre).....	90
Figura IV.4 - Difratoograma da argila Tonsil Supreme 180 FF (radiação $K\alpha$ do cobre).....	90
Figura IV.5 - Gráfico dos resíduos para o modelo linear.....	97
Figura IV.6 - Evolução cinética do processo de descoramento do óleo de soja por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada. Condições:100°C,1,01 bar, 800 rpm.....	99
Figura IV.7 - Evolução cinética do processo de descoramento do óleo de soja por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF. Condições:100°C, 1,01 bar, 800 rpm.....	100
Figura IV.8 - Isoterma experimental de equilíbrio de adsorção no processo de descoramento do óleo de soja pela argila LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF. Condições: 100 °C; 1,01 bar; 800 rpm.....	101

Figura IV.9 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,4% tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	103
Figura IV.10 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,5%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	103
Figura IV.11 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,6%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	104
Figura IV.12 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,7%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	104
Figura IV.13 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,8%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	105
Figura IV.14 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,4% , tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	105
Figura IV.15 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,5%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	106
Figura IV.16 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,6%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	106
Figura IV.17 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,7%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	107
Figura IV.18 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,8%, tomando como base o componente clorofila <i>a</i> .....	107
Figura IV.19 - Representação linear da isoterma de equilíbrio de dsorção do processo de descoramento do óleo de soja pela argila LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.....	109
Figura IV.20 - Termograma da argila LD-C-G ácido-tivada.....	111
Figura IV.21 - Termograma da argila Tonsil Supreme 180 FF.....	111
Figura IV.22 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila LD-C-G ácido-ativada.....	112
Figura IV.23 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argia Tonsil Supreme 180 FF.....	112

Figura IV.24 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T=25,00 °C -336,28 °C; Argila LD-C-G “in natura”.....	115
Figura IV.25 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T = 25,00 °C - 336,28 °C; Argila LD-C-G ácido-tivada.....	115
Figura IV.26 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T= 171,29 °C - 480,00 °C, Argila LD-C-G ácido-ativada.....	116
Figura IV.27 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T= 380,00 °C - 600,00 °C, Argila LD-C-G ácido-ativada.....	116
Figura IV.28 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T=25,00 °C -336,28 °C; Argila LD-C-G Tonsil Supreme 180 FF.....	117
Figura IV.29 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T= 171,29 °C - 480,00 °C, Argila Tonsil Supeme 180 FF.....	117
Figura IV.30 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic e Amenomiya (1967). DSC, T =380,00 °C - 600,00 °C, Argila Tonsil Supeme 180 FF.....	118
Figura A.IV.1 - Termogramas da argila LD-C-D “in natura”.....	137
Figura A.IV.2-Termogramas da argila LD-C-G ácido-ativada.....	138
Figura A.IV.3 -Termogramas da argila Tonsil Supreme 180 FF.....	138
Figura A.IV.4 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila LD-C-G “in natura”.....	139
Figura A.IV. 5 -Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila LD-C-G ácido-ativada.....	139
Figura A.IV.6 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila Tonsil Supreme 180 FF.....	140

## LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela I.1 - Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos em óleo.....	06
Tabela I.2 - Espaçamento da região intercamada da esmectita original e da esmectita após tratamento ácido.....	38
Tabela I.3 - Valores do índice de inchamento da esmectita original e da esmectita depois do tratamento ácido.....	39
Tabela IV.1 - Área superficial específica e volume de poros das argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF .....	92
Tabela IV.2 - Cátions trocáveis (CT) e Capacidade de troca de cátions (CTC) .....	93
Tabela IV.3 - Parâmetros químicos do óleo de soja antes e após descoramento pela argila LD-C-G ácido ativada e Tonsil Supreme 180 FF.....	95
Tabela IV.4 - Resultado do descoramento do óleo de soja pela amostra LD-C-G ativada nas diferentes condições experimentais.....	96
Tabela IV.5 - Cores do óleo semi-refinado antes e após o descoramento pela argila Tonsil .....	96
Tabela IV.6 - Efeitos calculados para o planejamento representado na Figura II.4 .....	96
Tabela IV.7 - Valores da constante cinética da adsorção da clorofila <i>a</i> . Condições: 100 °C; 1,01 bar; 800 rpm.....	108
Tabela IV.8 - Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich do adsorvente clorofila. Condições: 100 °C, 1,01 bar, 800 rpm.....	109
Tabela IV.9 - Temperaturas de intensidade de máxima dessorção da <i>n</i> -butilamina ( $T_m$ ) em análises de DSC das argilas LD-C-G ácido ativada e Tonsil Supreme 180 FF.....	114
Tabela IV.10 - Energia de ativação de dessorção da <i>n</i> -butilamina.....	118
Tabela IV.11 - Número de sítios ativos ácidos dos adsorventes.....	119
Tabela IV.12 - Quantificação da acidez dos adsorventes argila LD-C-G e Tonsil Supreme 180 FF.....	120
Tabela IV.13 - Acidez da argila LD-C-G “in natura” e ácido-ativada. Dessorção DSC da <i>n</i> -butilamina.....	121
Tabela B.IV.1 - Perda de massa relativa à argila LD-C-G “in natura”.....	141
Tabela B.IV.2 - Perda de massa relativa à argila LD-C-G ácido-ativada.....	142
Tabela B.IV.3 - Perda de massa relativa à argila Tonsil Supreme 180 FF....	143
Tabela B.IV.4 - Dados comparativos de perda de massa referentes à primeira faixa de temperatura da curva de DSC da argila LD-C-G “in natura” e ácido-ativada.....	144

Tabela B.IV.5 - Ajustes lineares quantificados da cinética do descoramento do óleo de soja por adsorção tomando como base o pigmento clorofila <i>a</i> ...	145
Tabela B.IV.6 - Correlações lineares do equilíbrio do processo de descoramento do óleo de soja. Condições: 100 °C; 1,01 bar; 800 rpm.....	145
Tabela B.IV.7 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da equação de Cevetanovic & Amenomiva (1967).....	146

## NOMENCLATURA

<b>Latinas</b>	
A	Fator de frequência de dessorção ( $\text{min}^{-1}$ )
C	Concentração do componente adsorvato na fase gasosa ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_A$	Concentração de um único componente adsorvato na fase fluida ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{Aeq}$	Concentração de um único componente adsorvato na fase fluida em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_{Ao}$	Concentração inicial do adsorvato na fase fluida ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$E_d$	Energia de ativação de dessorção ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ )
$K_A$	Constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )
$M_s$	Massa do adsorvato pigmento (g)
Q	Fluxo de gás sobre a superfície do adsorvato ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
R	Coeficiente de correlação
$R_a$	Velocidade de adsorção de um adsorvato ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$R_d$	Velocidade de dessorção de um adsorvato ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$R_g$	Constante dos gases ideais ( $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
S	Superfície de um sólido submetida a processo de adsorção ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
T	Temperatura (K)
$T_o$	Temperatura inicial (K)
$T_m$	Temperatura de intensidade máxima de dessorção (K)
$V_L$	Volume do óleo (L)
a	Parâmetro da solução da equação (22)
b	Parâmetro da solução da equação (22)
f	Parâmetro da solução da equação (22)
g	Parâmetro da solução da equação (22)
$k_{aA}$	Constante cinética de adsorção ( $\text{L.g}^{-1} . \text{min}^{-1}$ )
$k'_{aA}$	Constante cinética de adsorção adimensional
$k_{dA}$	Constante cinética de dessorção ( $\text{min}^{-1}$ )
m	Massa de adsorvente sólido (g)
$n_a$	Número de sítios ativos ácidos
$q_A$	Concentração do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_{Am}$	Concentração máxima do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{Aeq}$	Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ( $mg.g^{-1}$ )
$r_{aA}$	Taxa de adsorção do componente adsorvato ( $mg.g^{-1}.min^{-1}$ )
$r_{dA}$	Taxa de dessorção do componente adsorvato ( $mg.g^{-1}.min^{-1}$ )
t	Tempo de operação de adsorção (min)

<b>Símbolos Gregos</b>	
$\beta$	Taxa de aquecimento ( $K.min^{-1}$ )
$\theta$	Fração de sítios ativos
$\theta_0$	Fração de sítios ativos inicial
$\gamma$	Variável relacionada à fração de recobrimento ( $K^{-1}$ )

<b>Superescritos</b>	
n	Parâmetro de Freundlich
n'	Ordem em relação ao adsorvato pigmento na fase líquida
p	Ordem em relação ao adsorvato pigmento na fase sólida

<b>Subscrito</b>	
eq	equilíbrio

<b>Siglas</b>	
AT	Acidez total ( $n_a.g^{-1}$ )
CTC	Capacidade de troca de cátions total
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
PM	Peso molecular (u.m.a)
TC	Cátions trocados
TG	Termogravimetria

# **INTRODUÇÃO**

## INTRODUÇÃO

O consumo nacional de óleo vegetal é virtualmente crescente. No que se refere especificamente ao mercado interno de óleo de soja, segundo a ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (2005), entidade que reúne os processadores de soja no Brasil, 3,2 milhões de toneladas deverão ser consumidas no ano de 2005, 100.000 toneladas a mais do que no ano anterior. As exportações desse produto estão estimadas em 2,9 milhões de toneladas no mesmo período.

A imperativa adequação das características dos óleos vegetais às incessantes exigências de qualidade do mercado consumidor, tem induzido o setor produtivo, já há algumas décadas, a uma proporcional adoção de tecnologias apropriadas visando contínua melhoria dos respectivos processos produtivos.

A padronização é um item de exigência crescente do mercado consumidor de óleos vegetais, acentuada recentemente devido ao uso de embalagens transparentes, que implica na conseqüente uniformização de cor do produto. A cor dos óleos é conferida pelos pigmentos presentes e a despigmentação é realizada na etapa de clarificação. A clarificação configura-se, portanto, como a etapa mais importante do processo de refino de óleos vegetais porque é nessa etapa que ocorre a extração de pigmentos e de substâncias que promovem a instabilidade do óleo. Essa extração é feita por adsorção utilizando-se como elemento adsorvente argilas ativadas por ácidos.

A indústria oleífera nacional usa como principal adsorvente no processo de descoramento, argilas esmectíticas ativadas importadas, com estimativa de consumo de aproximadamente 300.000 toneladas ano.

Os depósitos de gipsita da bacia sedimentar do Araripe constituem uma fonte importante desse minério para uma variedade de usos industriais relevantes; uma revisão desses usos possíveis (como atenuador "in natura" de tempo de pega em cimento, na forma de gesso para imobilização ortopédica e moldes odontológicos e para produção de placas para forro e blocos para divisórias, etc.) foi feita pela Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco

(ROCHA 1990; HOFFMAN, 1990). Associados ao horizonte desse minério e a ele sobrepostas, ocorrem argilas de cores predominantemente verde e vermelha em quantidades industrialmente significativas.

Por outro lado, já há a experiência de estudos geológicos e tecnológicos das argilas esmectítica das localidades Bravo, Lages e Juá, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, no estado da Paraíba (ARAÚJO et al., 1979; BARAÚNA & NASCIMENTO, 1982; ARAÚJO et al., 1983), dos estudos geológicos e tecnológicos das argilas esmectíticas da bacia sedimentar do Jatobá-PE (QUEIROZ et al., 1983) e do Membro Romualdo da Formação Santana da bacia sedimentar do Araripe-PE relativos à dissertação de mestrado de BARAÚNA (1991) e a trabalhos subseqüentes (BARAÚNA et al., 1994; BARAÚNA & SOUZA SANTOS, 1996), BARAÚNA et al. 1998, 2000-a, 2000-b, 2000-c). As argilas esmectíticas da bacia sedimentar do Araripe revelaram ser capazes de desenvolver, após ativação por ácido clorídrico, capacidade adsortiva de pigmentos presentes em óleo de soja equivalente à da argila importada. Os autores extraíram, trataram e caracterizaram as argilas do Araripe, visando a avaliação do poder descorante, apoiados na comparação das leituras de parâmetros obtidos em ensaios de descoramento das duas argilas. Apesar de terem sido realizados estudos de otimização quimiométrica do processo de descoramento, não foram realizados estudos que abordassem os aspectos fenomenológicos do equilíbrio e da cinética do processo.

Dessa forma, foi escolhido o estudo da clarificação do óleo de soja, mediante utilização das argilas esmectíticas do Membro Romualdo da Formação Santana da bacia sedimentar do Araripe associadas ao horizonte de ocorrências de gipsita da mesma bacia sedimentar, como problema a ser investigado na presente pesquisa objeto da tese de doutorado na Área de Concentração Sistemas de Processos Químicos e Informática, da Universidade Estadual de Campinas.

**CAPÍTULO I**

**REVISÃO**  
**BIBLIOGRÁFICA**

## CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - Óleos e Gorduras

Os termos óleos e gorduras designam substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana.

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (ABOISSA, 2005-a).

Dos 65,5 milhões de toneladas de óleos e gorduras produzidos em 1983, 52,4 milhões de toneladas foram destinadas para a alimentação humana e 13,4 milhões de toneladas foram usadas para fins não-comestíveis dos quais a indústria oleoquímica utilizou 9,2 milhões de toneladas e a indústria de ração animal 4,2 milhões de toneladas. Essa distribuição tem se mantido constante nos últimos anos (ABOISSA, 2005-b)

A produção mundial de óleos e gorduras vem aumentando gradativamente devido à demanda. No período de 1983-1987 a demanda era de cerca de 13,9 kg/hab/ano e para o período de 2002-2010 a demanda estimada é de 18 kg/hab/ano. Nos últimos anos os óleos de soja e palma têm se constituído as principais "matérias-primas" com uma porcentagem de produção de 21% de óleo de soja e 17% de óleo de palma dos 94 milhões de toneladas produzidos em 1995 (ABOISSA, op. cit).

### 1.2 - Principais Fontes de Óleos e Gorduras

As gorduras, como as proteínas e os carboidratos, são constituintes essenciais de todas as formas vivas e, portanto, potencialmente, todos os animais, vegetais e até microrganismos são fontes desses produtos. Contudo, quando está em foco o fator econômico, o fator disponibilidade prevalece. Assim, para ser industrialmente aproveitada a matéria-prima deve apresentar um conteúdo em

óleo superior a 12% ou 15%, além de ser abundante. Isso, naturalmente, restringe muito o número de fontes viáveis de óleos e gorduras, dentro de cada uma de suas classes. Algumas sementes, polpas de certos frutos e germens de alguns cereais, colocam-se como as mais importantes fontes de óleo na atualidade. A Tabela I.1 reúne doze dessas fontes, que contribuem com mais de 95% na produção mundial de óleos vegetais.

Tabela I.1 - Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos em óleo.

<b>Material oleaginoso</b>	<b>Conteúdo em óleo (%)</b>
Coco	65-68
Colza	40-45
Babaçu	60-65
Girassol	35-45
Gergelim	50-55
Açafrão	30-35
Polpa de palma (dendê)	45-50
Oliva	25-30
Caroço de palma	45-50
Algodão	18-20
Amendoim	45-50
Soja	18-20

Fonte: MORETTO & FETT, 1998.

### 1.3 - Composição e Estrutura dos Óleos e Gorduras

As substâncias componentes dos óleos e gorduras podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídios e não-glicerídios. A hidrólise ácida dos triacilglicerídios leva aos correspondentes ácidos carboxílicos - conhecidos como ácidos graxos. Este é o grupo mais abundante de lipídios nos seres vivos, e são compostos derivados dos ácidos carboxílicos.

Os ácidos graxos também podem ser classificados como saturados ou insaturados, dependendo da ausência ou presença de ligações duplas carbono-carbono. Os insaturados (que contém tais ligações) são facilmente convertidos em saturados através da hidrogenação catalítica (este processo é chamado de redução). A presença de insaturação nas cadeias de ácido carboxílico dificulta a interação intermolecular, fazendo com que, em geral, estes se apresentem, à

temperatura ambiente, no estado líquido; já os saturados, com uma maior facilidade de empacotamento intermolecular, são sólidos. A margarina, por exemplo, é obtida através da hidrogenação de um líquido - o óleo de soja ou de milho, que é rico em ácidos graxos insaturados (UFSC, 2005).

Como componentes naturais das gorduras os ácidos graxos ocorrem em quantidades geralmente pequenas. Contudo, eles têm uma participação tão importante na construção das moléculas dos glicerídios e de certos não glicerídios que chegam a representar a quase totalidade do peso dessas moléculas, contribuindo decisivamente nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras.

### 1.3.1 - Ácidos graxos

Como já foi dito, óleos e gorduras são, ambos, triacilgliceróis (TAG), também chamados de triglicerídeos. As temperaturas ambientes, gorduras são sólidas e óleos são líquidos. Uma molécula de gordura (óleo) consiste de 3 moléculas de ácido graxo esterificada em uma molécula de glicerol, como pode ser visto na Figura I.1, segundo MORETTO & FETT (1998).

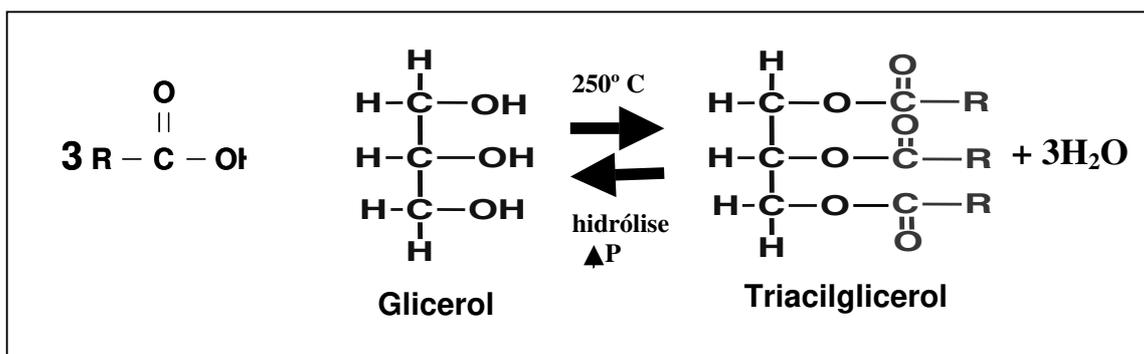


Figura I.1 - Formação de uma molécula de óleo ou gordura ( R= Radical de ácido graxo).

Na maioria dos óleos e gorduras, existem de 12 a 18 carbonos nas moléculas de ácidos graxos. Mais de 80% do óleo de oliva, por exemplo, é constituído por moléculas de ácido oléico. Este ácido graxo, assim como o ácido

linoléico, são ácidos insaturados, isto é, possuem duplas ligações na cadeia carbônica, como ilustrado na Figura I.2, segundo MORETTO & FETT (1998).

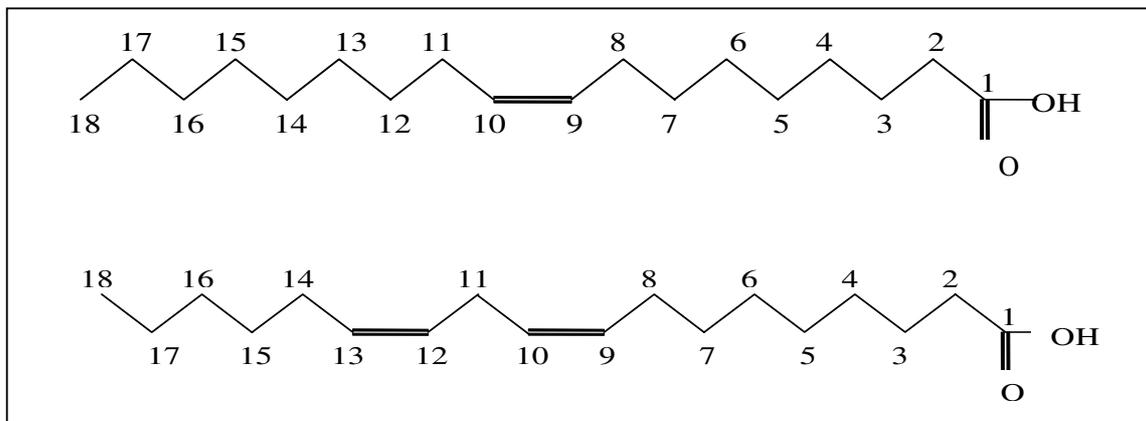


Figura I.2 - Estrutura dos ácidos oléico e linoléico.

Existem ácidos graxos saturados, isto é, sem duplas ligações na cadeia carbônica, como é o caso do ácido esteárico (octanodecanóico), como mostra a Figura I.3, segundo MORETTO & FETT (op.cit).

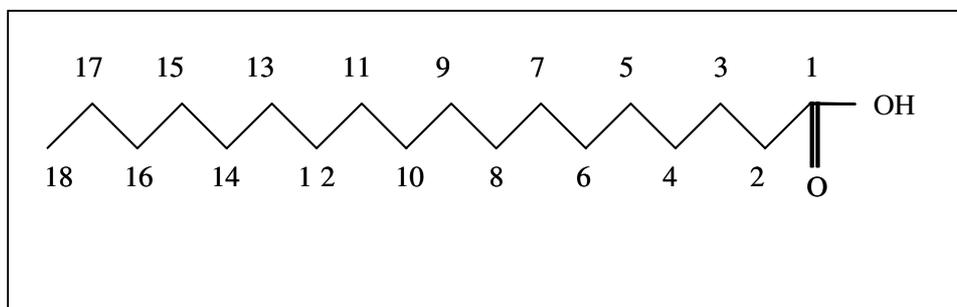


Figura I.3 - Estrutura do ácido esteárico.

Os ácidos insaturados são, na maioria, líquidos a temperatura ambiente, enquanto que os saturados são sólidos. A hidrogenação das duplas de um ácido insaturado leva a um aumento do índice de saturação e, conseqüentemente, a uma elevação do ponto de fusão da gordura. Um exemplo é a margarina, que é obtida pela hidrogenação catalítica de óleos vegetais.

Alguns ácidos graxos são essenciais para o organismo humano. Muitos são encontrados em gorduras animais ou vegetais, tais como o palmítico, o esteárico e o oléico. Estes podem ser obtidos, também, “in vivo”, a partir de açúcares. Outros, entretanto, não podem ser sintetizados pelo organismo e são também essenciais, como o ácido linoléico (omega-6), ácido gama linolênico (omega-6), o ácido eicosapentanóico (omega-3) e o ácido docosaheptaenóico (omega-3). Os ácidos omega-6 estão por toda a parte: óleo de milho, soja, girassol, etc.. Os omega-3, entretanto, são mais difíceis de encontrar, mas estão nas amêndoas, sementes de abóbora, linhaça, canola, soja e, principalmente, nos peixes. Devido à sua extrema importância, estes ácidos são adicionados a alguns produtos, tal como o leite, ou mesmo consumidos na forma de cápsulas.

#### 1.4 - A Soja

A soja é uma leguminosa domesticada pelos chineses há cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, junto aos juncos nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos a soja se espalhou pela Ásia, onde começou a ser utilizado como alimento. Foi no início do século XX que passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos (ABOISSA, 2005-a). A partir de então, houve um rápido crescimento na produção, com o desenvolvimento dos primeiros cultivares comerciais.

No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzida oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleo e demanda do mercado internacional (ABOISSA, op. cit.).

As sementes de soja podem ser transformadas em uma variedade expressiva de produtos de alto valor proteico entre outros vinculados a um número diversificado de segmentos do setor produtivo.

## 1.5 - Óleo de Soja

Inicialmente, e durante muitas décadas, o óleo de soja foi utilizado como um produto comestível. Mas recentemente tem tido diferentes usos industriais, tanto substituindo quanto melhorando qualitativamente produtos tradicionais, o que vem contribuindo, por um lado com a abertura de novos horizontes de produção e mercadológico e, por outro, com uma substancial e conseqüente agregação de valor.

Polímeros rígidos termofixos são produzidos por copolimerização dos maleatos dos monoglicerídeos do óleo de soja com estireno. Os monoglicerídeos do óleo de soja são obtidos da reação do óleo de soja com glicerol a 220°-240° C. Os monoglicerídeos de óleo de soja reagem com o anidrido maleico em temperaturas em torno de 100° C para produzir ésteres do maleato do monoglicerídeo de óleo de soja (CAN et al., 2001).

Há cinqüenta anos o consumo de óleo e gordura dos Estados Unidos continua a aumentar. O óleo de soja transformou-se no óleo vegetal mais produzido e mais utilizado basicamente como produto comestível. Atualmente, os óleos geneticamente produzidos dominam a indústria de óleo dos Estados Unidos. Há um monumental esforço de pesquisa e desenvolvimento no sentido de continuar encontrando usos novos e produtos com valor agregado do excesso anual enorme do óleo de soja e então óleos mais saudáveis podem ser produzidos por processos biotecnológicos ou novos bioprocessos (HOU, 2005).

Segundo a ABIOVE (2005), até o mês de agosto de 2005 a produção nacional de óleo de soja bruto correspondeu a 3.403.000 toneladas. Nesse mesmo período as exportações do produto somaram o equivalente a US\$ 1,200,000,000.00.

## 1.6 - Refino do Óleo

Para adequação ao uso como produto comestível o óleo de soja bruto passa por um processo de refino que compreende diferentes etapas com finalidades específicas, cujas etapas podem ser resumidamente descritas com base em OLIVEIRA et al., 2001.

### 1.6.1- Degomagem

O primeiro passo para a refinação de óleo bruto é a degomagem, que é realizada principalmente com o objetivo de eliminar fosfatídios, que podem apresentar problemas de emulsificação e desencadear reações de oxidação indesejáveis, alterando as características sensoriais como cor, sabor, odor e viscosidade.

### 1.6.2-Neutralização

Este processo consiste em neutralizar os ácidos graxos livres (F.F.A. Free Fat Acids) que existem no óleo, utilizando soda cáustica diluída em água.

A soda cáustica diluída em água, lixívia, é utilizada normalmente na concentração que varia de 10 a 24° Be, dependendo do tipo de óleo, a quantidade de F.F.A. nele contido, cor e outros elementos a serem atingidos pela soda cáustica. Antes da utilização da lixívia para neutralizar, é indicado o uso de um ácido ou diversos combinados.

### 1.6.3 - Clarificação

Este processo consiste em retirar do óleo produtos que podem ser prejudiciais na estabilidade, criar problemas e dificuldades na desodorização e hidrogenação.

O processo permite corrigir eventuais falhas no processo de tratamento anterior como: preparação das oleaginosas, extração do óleo, degomagem, neutralização e lavagem, e facilita a desodorização.

Os referidos produtos são retirados com a terra no branqueamento fosfatídeos, sabões, metais dissolvidos, pigmentos, clorofila, oxidações, etc. Às vezes a terra recebe complementos como carvão ativado, ácidos ou álcalis, dependendo da qualidade da terra, do óleo a tratar e o seu destino.

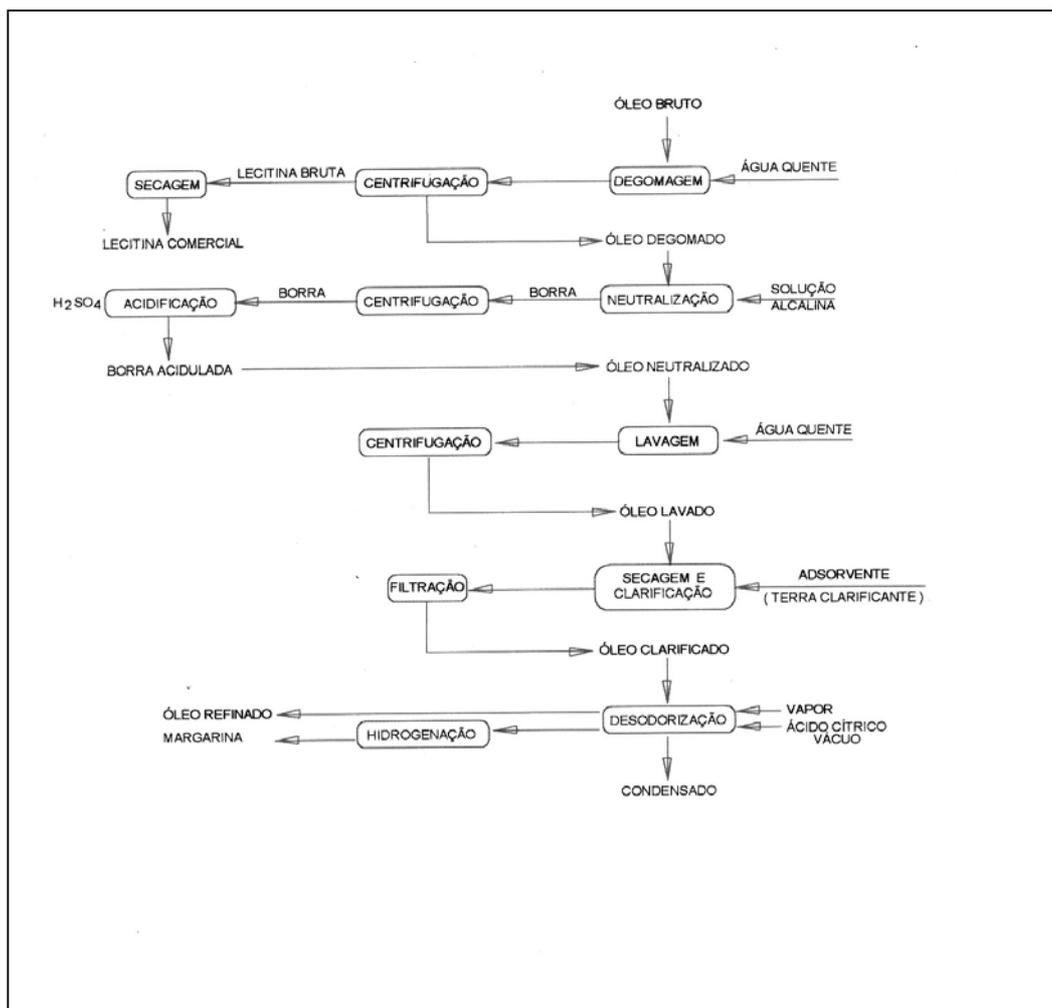
### 1.6.4 - Winterização

Este processo consiste, basicamente, em garantir aos óleos a características de permanecerem cristalinos a baixas temperaturas até 0° C.

### 1.6.5 - Desodorização - Desacidificação

Nesta etapa de refino, óleos e gorduras já pré-tratados, dependendo da sua qualidade e procedência por degomagem, neutralização, branqueamento e winterização, são desodorizados e desacidificados. Óleos com altos teores de ácidos graxos livres e baixos teores de fósforo, são desacidificados, ao mesmo tempo em que são desodorizados (refino físico). Estes óleos normalmente não são neutralizados com soda cáustica em sua etapa de refino inicial, mas são degomados em fase úmida com ácidos por centrífuga ou a base seca com terra no branqueamento.

O fluxograma do processo do refino do óleo de soja pode ser visto na Figura I.4.



(Fonte: OLIVEIRA, et al.,2001).

## 1.7 - Pigmentos

Os principais pigmentos presentes em óleo de soja são a clorofila e o  $\beta$ -caroteno. As reações fotoquímicas que ocorrem no óleo em que estão presentes clorofila e  $\beta$ -caroteno sujeitos à iluminação por tempos diferentes, proporciona a degradação muito mais baixa do  $\beta$ -caroteno do que a da clorofila em consequência da extinção do estado triplete da clorofila; a presença da clorofila influencia também a geração de outros foto-produtos do óleo. Uma comparação das foto-reações induzidas pela luz absorvida predominantemente por clorofila com aquela induzida por luz brilhante da região visível implica que a maioria das foto-reações ocorrem com a participação de moléculas excitadas da clorofila. A energia da excitação do singleto do  $\beta$ -caroteno não é transferida para a clorofila. A extinção fotoquímica dos tripletes ativos da clorofila altera a extensão da degradação do óleo dada por esta excitação. A geração do dialdeído malônico, que é o produto principal da degradação do óleo, é uma pouco mais lenta na presença dos carotenóides, o que sugere que alguns componentes dentro do óleo são protegidos de foto-oxidação pelos carotenóides.

### 1.7.1 - Clorofilas

As clorofilas são os pigmentos naturais mais abundantes presentes nas plantas e ocorrem nos cloroplastos das folhas e em outros tecidos vegetais. Estudos em uma grande variedade de plantas caracterizaram que os pigmentos clorofilianos são os mesmos. As diferenças aparentes na cor do vegetal são devidas à presença e distribuição variável de outros pigmentos associados, como os carotenóides, os quais sempre acompanham as clorofilas (VON ELBE, 2000).

O nome clorofila foi proposto por PELLETIER e CAVENTOU, em 1818 (OLIVEIRA et al., 2001) para designar a substância verde que se podia extrair das folhas com o auxílio do álcool. Atualmente os pigmentos clorofilianos são de grande importância comercial, podendo ser utilizados tanto como pigmentos quanto como antioxidantes.

Os pigmentos fotossintéticos presentes e a sua abundância variam de acordo com a espécie.

A clorofila *a* está presente em todos os organismos que realizam fotossíntese oxigênica. As bactérias fotossintetizantes são desprovidas de clorofila *a* e possuem em seu lugar a bacterioclorofila como pigmento fotossintético. A clorofila *a* é o pigmento utilizado para realizar a fotoquímica (o primeiro estágio do processo fotossintético), enquanto que os demais pigmentos auxiliam na absorção de luz e na transferência da energia radiante para os centros de reação, sendo assim chamados de pigmentos acessórios. Os principais pigmentos acessórios também incluem outros tipos de clorofilas: A clorofila *b*, presente em vegetais superiores, algas verdes e algumas bactérias; A clorofila *c*, em feofitas e diatomáceas; e a clorofila *d*, em algas vermelhas (TAIZ & ZIEGER, 2004).

As clorofilas são moléculas formadas por complexos derivados da porfirina, tendo como átomo central o Mg (Figura I.5). Esse composto é uma estru

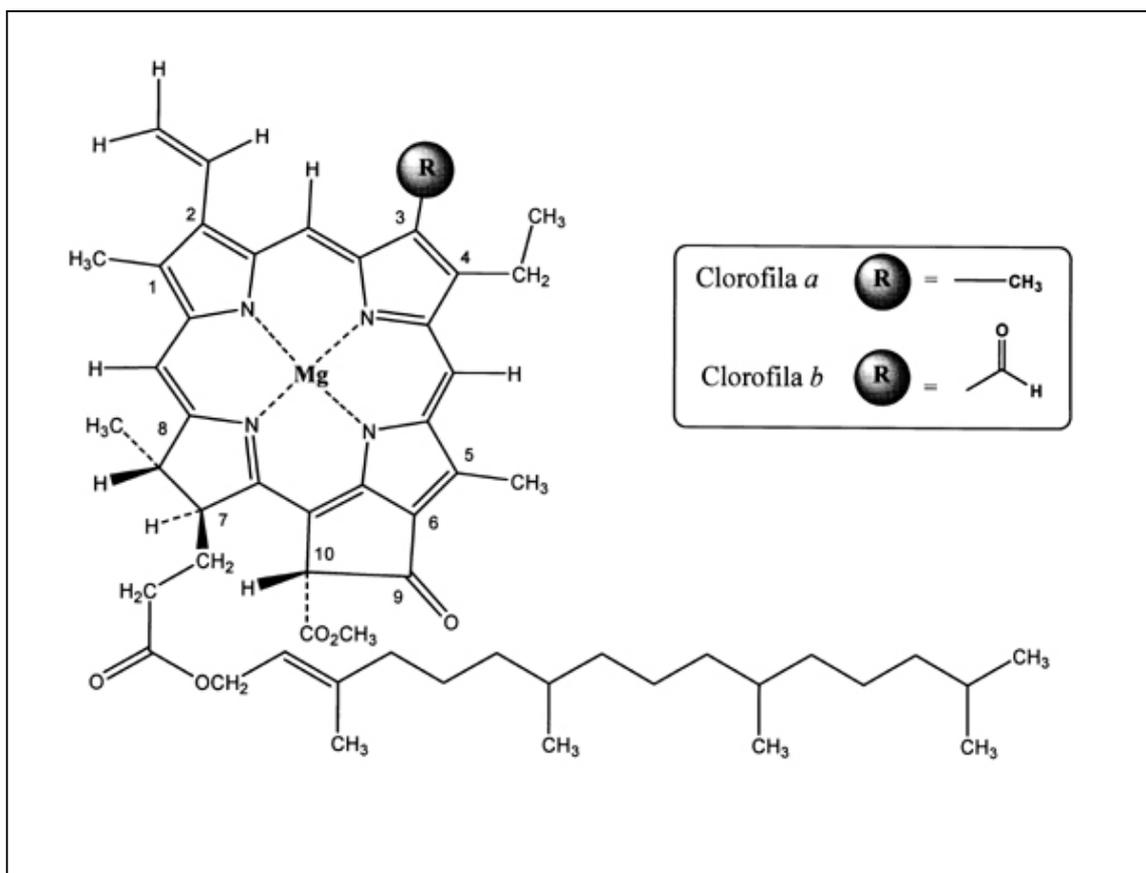


Figura I.5 - Estrutura química da clorofila *a* e clorofila *b* (Fonte: STREIT et al., 2005).

tura macrocíclica assimétrica totalmente insaturada constituída por quatro anéis de pirrol. Esses anéis numeram-se de 1 a 4 ou de “a” a “d”, de acordo com o sistema de numeração de Fisher (SCHOEFS, 2002). As clorofilas a e b encontram-se na natureza numa proporção de 3:1, respectivamente, e diferem nos substituintes de carbono C-3. Na clorofila a, o anel de porfirina contém um grupo metil (-CH<sub>3</sub>) no C-3 e a clorofila b (considerada um pigmento acessório) contém um grupo aldeído (-CHO), que substitui o grupo metil(-CH<sub>3</sub>). A estabilidade da clorofila b deve-se ao efeito atrativo de elétrons de seu grupo aldeído no C-3 (VON ELBE, 2000). A clorofila b é sintetizada através da oxidação do grupo metil da clorofila a para um grupo aldeído. No entanto, muitos estudos têm sido realizados para elucidar a biossíntese da clorofila b, mas as rotas para a formação da clorofila b ou das proteínas envolvidas ainda não foram elucidadas (TANAKA, 1998). A clorofila b é convertida em clorofila a através de uma enzima chamada clorofila a oxigenase, que catalisa a conversão do grupo metil ao grupo aldeído (XU, 2001). Estes pigmentos são quimicamente instáveis e podem ser alterados ou destruídos facilmente, modificando a percepção e a qualidade dos produtos. Em geral, as clorofilas são relativamente instáveis e sensíveis à luz, aquecimento, oxigênio e a degradação química (SCHOEFS, op. c it.).

A produção de oxigênio singlete pelas clorofilas não é restrita a extratos de pigmentos aquosos, mas também ocorre em solventes menos polares como o óleo. Por essa razão, um óleo contendo um alto conteúdo de clorofilas ou produtos da degradação deve ser estocado no escuro e em temperatura reduzida (SCHOEFS, op. cit.).

A longa cadeia de duplas ligações conjugadas das moléculas de clorofilas reagem facilmente com ácido, base, oxigênio e luz. Tais moléculas reagindo facilmente com O<sub>2</sub> sob luz oxidam outras moléculas, incluindo lipídios e proteínas. Os produtos de oxidação desenvolvidos em alimentos que contenham, portanto, gordura podem levar a produtos com sabores indesejáveis e, por esta razão, as clorofilas devem ser monitoradas (STREIT et al. 2005).

### 1.7.1.1 - Clorofila e óleo vegetal

A hidrogenação do óleo pode ficar comprometida pela presença de clorofila não retirada na etapa de clarificação do óleo vegetal, levando à degradação das margarinas. USUKI et al. 1984, USUKI & ENDO (1987), AITZETMÜLLER, 1989, ENDO et al. (1992), estudaram a degradação e interferência da clorofila na etapa de refino de óleos vegetais.

A molécula da clorofila transforma-se em feofitina pela perda do magnésio em meio ácido quando perde a cor verde (TAKAHASHI & NAZÁRIO, 1987).

Os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos mono e poliinsaturados, ao contrário das gorduras de origem animal, que são ricas em ácidos graxos saturados. O óleo de soja é um dos óleos comestíveis mais susceptíveis à reação de oxidação devido ao seu maior grau de insaturação que se caracteriza pelo alto teor de ácido linoléico e pelo teor relativamente elevado de ácido linolênico (de 2% a 13%) (QUINTEIRO & VIANNI, 1995) .

A principal causa da degradação de óleos e gorduras é conhecida como rancidez, a qual está associada à formação de produtos inaceitáveis organolepticamente devido a ocorrência de odores e sabores estranhos, além da perda de cor do produto, inativação de vitaminas e polimerização. A rancidez pode ser classificada como: 1) rancidez hidrolítica - ocorre na presença de umidade devido a ação de enzimas lípases que catalisam a reação de hidrólise, liberando ácidos graxos, e 2) rancidez oxidativa ou oxidação - ocorre devido a ação de enzimas lipoxigenases ou mediante ação não-enzimática, tais como a autooxidação e a fotoxidação.

A fotoxidação é um mecanismo que envolve a adição direta de oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) aos ácidos graxos insaturados. O oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações presentes no óleo, produzindo hidroperóxidos conjugados e não conjugados. A forma mais importante de geração do oxigênio singlete é a exposição à luz na presença de um fotosensibilizador. Clorofilas contendo ferro são fotosensibilizadores que ocorrem naturalmente nos óleos vegetais. A estrutura básica destas moléculas é um anel porfirínico coordenado a um átomo central de magnésio (no caso da clorofila) e de ferro (no caso dos

compostos heme). Estes compostos absorvem luz na região do UV próximo e do visível, transferindo a energia para o oxigênio tripleto ( $^3\text{O}_2$ ), tornando-o 1500 vezes mais reativo na forma de  $^1\text{O}_2$  (LABUZA, 1971).

A energia radiante de fontes luminosas ou artificiais seja ultravioleta ou visível, afeta de modo significativo a estabilidade de alimentos fotosensíveis, pois tem efeito deteriorativo, uma vez que inicia e acelera reações de degradação através da ação fotoquímica. Embora a parte correspondente ao ultravioleta no espectro eletromagnético seja estreita (de 200 a 380 nm), a luz emitida nesta região tem maior energia do que a luz emitida na região do visível (de 380 a 780 nm), uma vez que a energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda (SILVERSTEIN et al. 1987).

Assim, quanto menor o comprimento de onda, maior a energia da radiação. Conseqüentemente, a radiação UV absorvida por grupos cromóforos presentes no produto induz a uma maior taxa de oxidação, pois tem maior energia do que a visível, sendo responsável pela maioria das degradações fotoquímicas. Por este motivo, compostos orgânicos denominados de estabilizadores de luz são usados em grande variedade de resinas plásticas a fim de prevenir a fotodegradação causada pela luz solar e por luz UV artificial sobre óleos de soja acondicionados em garrafas de polietileno tereftalato (PET) (COLTRO & BURATIN, 2004).

### 1.7.2 - Carotenóides

Os carotenóides são, como as clorofilas, pigmentos presentes em óleos vegetais. Encontram-se representados pelos carotenos (hidrocarbonetos) e carotenóis (álcoois), podendo ser amarelos, vermelhos e púrpuras. O mais importante, com mais de 70 variedades conhecidas (FERRI, 1979, BOBBIO & BOBBIO, 1989) é o  $\beta$ -caroteno, precursor da vitamina A nos animais, um composto isoprenóide vermelho alaranjado com absorção relacionada com o sistema extensivo de duplas ligações conjugadas, ocorrendo próximo ao ultravioleta e ao azul-verde do espectro, portanto na faixa de 420-475 nm (PATTERSON, 1992).

Estáveis em álcali e instáveis aos ácidos, ao calor e à oxidação os carotenóides são insolúveis em água e solúveis em gorduras e facilmente removíveis na hidrogenação, na dependência do ataque do sistema de duplas conjugadas (Figura I.6).

Pelo fato de extinguirem o oxigênio, os carotenos são os únicos pigmentos naturais não foto-oxidáveis (PATTERSON, 1992).

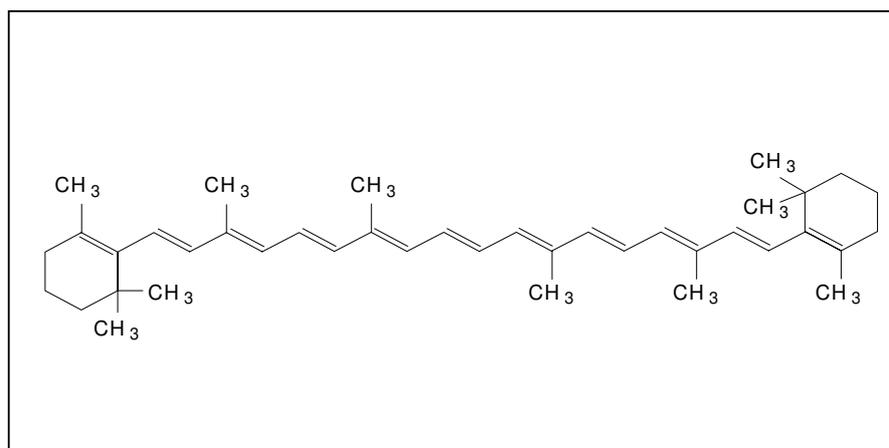


Figura I.6 - Estrutura química do  $\beta$ -caroteno (Fonte: PATERSON, 1992).

## 1.8 - Argilas

As argilas, de uma maneira geral, têm sido utilizadas em uma grande diversificação de processos industriais. Em especial as esmectitas têm usos industriais nobres como componentes na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos, adsorventes de pigmentos na indústria oleífera, fluidos tixotrópicos usados nas perfurações de poços, produtos para adsorção de metais pesados, entre outros. Na indústria oleífera as argilas esmectíticas são utilizadas como elemento descorante de óleo, na sua fase de clarificação. Para o atendimento desse uso as esmectitas são empregadas na condição ácido-ativada (SOUZA SANTOS, 1992). Somente esse emprego remontou uma demanda nacional no ano de 2004 de aproximadamente 300.000 toneladas.

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e

magnésio. Designa-se ainda o nome argila a um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores (SOUZA SANTOS, 1992).

Desde 1935, muitos estudos têm sido realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos; têm sido estudadas as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial e, em especial, a relação do argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas.

Modernamente sabe-se que todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais contêm as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como "matéria orgânica", sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos.

O Comité International pour l'Etude des Argiles recomenda que os argilominerais cristalinos sejam subdivididos nas classes gerais: *silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar (layer lattices)* e *silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa (chain lattices)*. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos nos três grupos ou famílias camada 1:1 ou dimórficos, camadas 2:1 ou trimórficos e camadas 2:2 ou tetramórficos. A nomenclatura 1:1 e 2:2 se prende ao número de camadas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária (*unit cell*) do reticulado cristalino do argilomineral (SOUZA SANTOS, op. cit.).

Os silicatos de estruturas fibrosas são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado atapulgita.

O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e existem subdivisões que são satisfeitas em função de propriedades estruturais tais como: a) distância interplanar basal (*basal spacing*) que é de cerca de 7 Å nos minerais 1:1, de 10 Å nos minerais 2:1 na forma anidra e de 14 Å nos minerais 2:2 na forma anidra; b) grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária o que caracteriza os argilominerais em dioctaédricos e trioctaédricos. Dioctaédricos são aqueles em que cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions; trioctaédricos são aqueles em que cerca de três das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions; c) possibilidade de as camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as de água, etilenoglicol ou glicerol, aumentando a distância interplanar basal, isto é, a distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar do argilomineral; e d) tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo. Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: a) grupo da caulinita b) grupo da esmectita; c) grupo da vermiculita ; d) grupo das micas hidratadas; e) grupo das cloritas; f) grupo dos argilominerais de camada mista (SOUZA SANTOS, 1992).

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 1.7). As folhas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos a e b e estão empilhadas ao acaso uma sobre as outras, em alguns tipos, e com alguma ordem em outros.

Podem haver substituições isomórficas em percentagem moderada (até cerca de 15%) do silício por alumínio nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas podem ser preenchidas (forma trioctaédrica - saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas - montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta) (BRINDLEY, 1958).

A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de 0,66 cátion monovalente por cela unitária, deficiência essa que é equilibrada principalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixos irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions. As camadas sucessivas estão ligadas frouxamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem estar entre elas, chegando a separá-las totalmente deixando-as livres, quando as distâncias interplanares chegam a 40 Å (BRINDLEY, op. cit.).

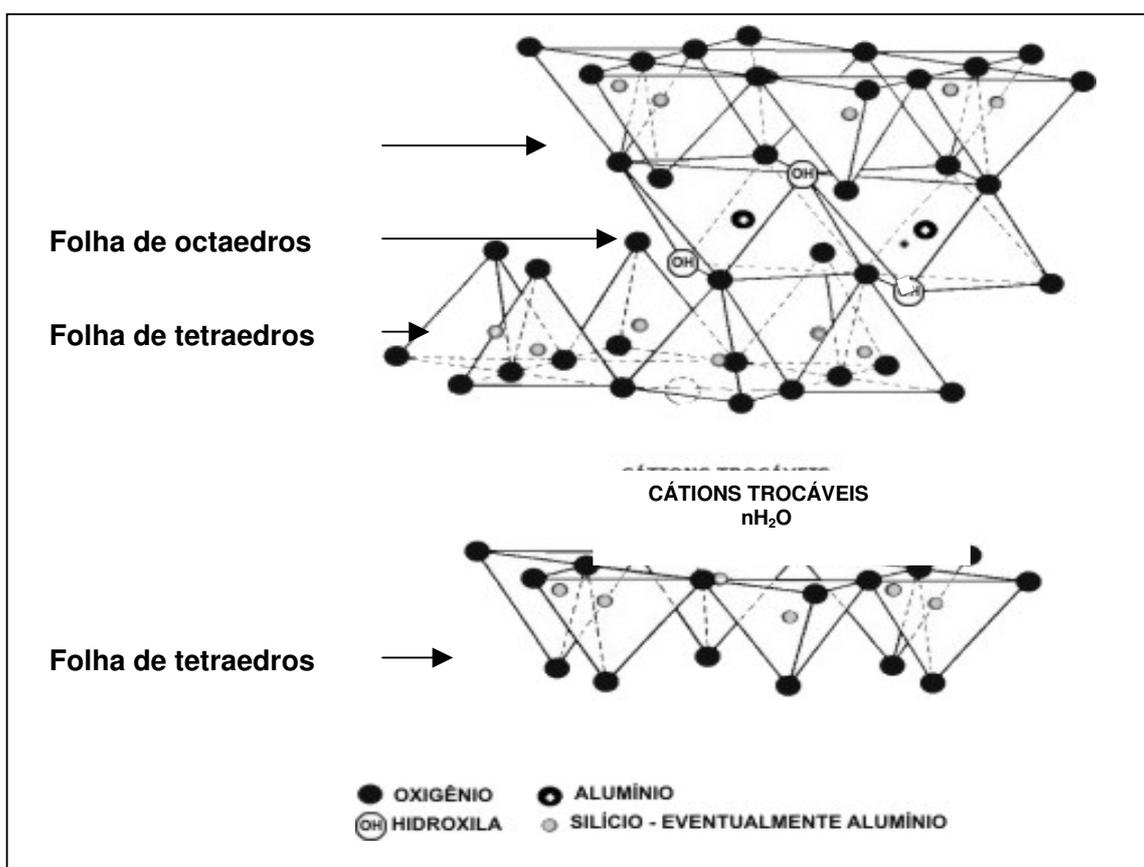


Figura I.7 - Estrutura cristalina da esmectita (Fonte: SOUZA SANTOS, 1992).

A fórmula teórica do grupo da esmectita é  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$  ( $n$  = água interlamelar), mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. Desta forma, uma montmorilonita natural policatiônica pode ter

uma fórmula estrutural entre extremos dos minerais típicos. Por exemplo, pode-se classificar um dado argilomineral como membro de série montmorilonita-beidelita ou nontronita-beidelita.

Esmectitas que incham e que não incham são idênticas em composição mineralógica, diferindo nos cátions trocáveis, que são, no tipo que não incha, cálcio e magnésio ou um grau elevado de magnésio e ferro em substituição isomórfica na folha tetraédrica. Se o cálcio e o magnésio forem trocados totalmente pelo sódio, a propriedade de inchamento e de dispersão espontânea em água é adquirida se o magnésio e o ferro em substituição isomórfica forem em baixa proporção (SOUZA SANTOS, 1992) .

Muito embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de esmectitas, existe um uso que é específico do tipo que não incha e que parece ser consequência de ser cálcio o cátion trocável; por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, as esmectitas que não incham produzem "argilas descorantes ativadas", que são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos minerais, vegetais e animais; as esmectitas sódicas não respondem satisfatoriamente a esse tratamento ácido, pois são decompostas totalmente pelo tratamento com ácidos inorgânicos fortes.

Assim, a esmectita quando destinada à produção de argilas ativadas por ácidos, deverá ter o cálcio como cátion trocável predominante, ter um teor moderadamente alto de magnésio, e um teor extremamente baixo de ferro. Esmectitas para tal uso devem ser aquelas nas quais haja uma quantidade mínima de substituições de silício pelo alumínio na folha tetraédrica do retículo cristalino.

Como alguns átomos de silício podem ser substituídos por alumínio ou ferro trivalentes e o alumínio trivalente por magnésio divalente, a camada acumulará uma carga negativa. Esta carga é neutralizada por cátions trocáveis existentes no espaço interlamelar com relativa facilidade. A propriedade de agir como agente descorante está relacionada com a presença de íons  $H_3O^+$  e  $Al^{3+}$ .

Num tratamento com ácido os cátions trocáveis localizados entre as camadas são substituídos por prótons. A ativação ácida das argilas consiste na

remoção dos íons metálicos e substituição por H. O hidrogênio, equivalente a um próton, em razão do seu diminuto raio, fixa-se intensamente passando a constituir centros ativos de interação entre a partícula adsorvente e as moléculas adsorvidas. Um próton, nessas condições, constitui um centro de forças capaz de influenciar o sistema eletrônico dos átomos vizinhos (SOUZA SANTOS, 1992).

Os grupos cromóforos, C = C, N = N, C = O, e auxocômicos, OH, NH<sub>2</sub>, são grupos polares que, na molécula do corante, podem constituir pontos de interação com as partículas adsorventes (SOUZA SANTOS, op. cit.).

A bibliografia especializada condensa inúmeros trabalhos científicos e tecnológicos que enfocam como tema a ativação ácida de argilas, em especial de argilas esmectíticas para uso como agentes adsortivos. As investigações dirigidas para este tema tiveram cunho meramente avaliatório da eficiência da ativação ácida, aferida em função de medidas da capacidade adsortiva de argilas esmectíticas em relação a pigmentos presentes em líquidos diversos. Por outro lado, poucos foram os autores que, estudando as propriedades descorantes de argilas esmectíticas em relação a pigmentos de óleos vegetais, tiveram como preocupação o estudo da cinética e do equilíbrio envolvidos no processo adsortivo.

#### 1.8.1 - Capacidade de troca iônica e reação de argilas com substâncias orgânicas

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons adsorvidos que podem ser trocados por outros íons sem que isto venha trazer modificações de sua estrutura cristalina. Representa a capacidade de troca iônica, uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem poderosamente sobre as suas propriedades físicas. Pode-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta de íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos.

A capacidade da permuta catiônica varia de 70 mili-equivalente a 130 mili-equivalente por 100 gramas de esmectita, de 3 mili-equivalente a 10 mili-equivalente por 100 gramas de caulinita, de 10 mili-equivalente a 30 mili-

equivalente de illita ou clorita (SOUZA SANTOS, 1992) . Também a matéria orgânica contida nas argilas e solos pode ter capacidade de troca iônica elevada .

A capacidade de troca catiônica pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas, resultante da substituição isomórfica no próprio retículo cristalino, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. Os íons permutáveis são mantidos, geralmente, em torno das arestas laterais das partículas de argilominerais; em alguns casos, particularmente na esmectita, nos próprios planos basais; 80 % estão nos planos basais e 20 % nas superfícies laterais das partículas. A reação de troca iônica não requer meio líquido para ter lugar; pode efetuar-se entre faces contíguas ou, ainda, entre partícula de argilomineral e outro mineral qualquer (BRINDLEY, 1958).

Os cátions permutáveis estão fixos eletrostaticamente devido ao desbalanceamento estrutural motivado por substituições isomórficas e por ligações químicas partidas (*broken bonds*) ao longo das arestas das partículas; os ânions permutáveis estão fixos eletrostaticamente por ligações partidas e por substituição no reticulado cristalino devido às dimensões e à configuração geométrica; assim, os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{2-}$  são adsorvidos nas arestas das camadas  $\text{SiO}_4$  que existem no argilomineral ou então substituem íons hidroxilas adsorvidos que dão carga negativa à partícula. Assim, tratando-se caulinita por ácido sulfúrico, pode haver liberação de íons alumínio, mas sempre ficará enxofre adsorvido como sulfato (BRINDLEY, op. cit).

Nas esmectitas, a capacidade de troca de cátions é devida, principalmente, a substituições isomórficas na camada tetraédrica; A capacidade de troca de ânions é maior do que a capacidade de troca de cátions nas esmectitas (BRINDLEY, op. cit.).

Tem significado especial o fato de que nem todos os cátions são adsorvidos com a mesma força e o mesmo íon pode não estar ligado ao retículo cristalino pela mesma força em todos os argilominerais (SOUZA SANTOS, 1992)

O tratamento ácido de caulinitas e haloisitas retira o alumínio da camada octaédrica, deixando a sílica tetraédrica com a morfologia inalterada para uso

como catalisador na indústria de petróleo. O tratamento ácido de esmectitas para a produção de argilas ativadas para descoramento de óleos tem efeito semelhante, apenas se procura evitar um ataque exagerado e o desenvolvimento de atividade catalítica que é prejudicial no caso específico (SOUZA SANTOS, op.cit.).

### 1.8.2 - Acidez de superfície de argilas

A força ácida de uma superfície sólida (a acidez de superfície) é definida pela sua habilidade de doar prótons, quantitativamente expressada pela função  $H_0 = -\log a_{H^+} \gamma_{In} / \gamma_{InH^+}$  (HAMMETTE & DEYRUP, 1932) onde  $H^+$  é a atividade do íon de hidrogênio da superfície ácida e  $\gamma_{In}$  e  $\gamma_{InH^+}$  são coeficientes de atividade dos indicadores básico e ácido, respectivamente. Uma descrição completa de acidez de superfície requer a determinação da força ácida dos sítios e o seu número. A estimativa de força ácida de alguns minerais de argila, inclusive montmorilonita, em base de mudanças de cor de indicadores Hammett adsorvidos foram reportados (BENESI, 1956 e 1957; HIRSCLER & SCHEIDER, 1961). Os autores detectaram fortes sítios pelo uso de dicinamalacetona, benzalacetofenona e antraquinona como indicadores.

WALKER (1967) considerou que, em argilas, a presença de cátions trocáveis pequenos e altamente carregados aumenta a decomposição de glicerol.

A mudança de entalpia que ocorre num material sólido como uma função da variação da temperatura pode ser medida quantitativamente utilizando-se a técnica da calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Fusão, decomposição ou mudanças na estrutura cristalina são processos que podem ocorrer em uma amostra e um material de referência submetidos a um aquecimento linear programado. Esses episódios térmicos ocorrem exigindo adição ou remoção de calor referente ao material de referência.

Para um dado sistema adsorvente, contendo um adsorvato em sua superfície, submetido a várias taxas crescentes de aquecimento, pode-se registrar as temperaturas correspondentes aos pontos de máximas intensidades energéticas, observadas quando da dessorção deste adsorvato. Se esta substância é uma base gasosa adsorvida sobre sítios superficiais ácidos do

adsorvente pode-se avaliar, segundo as temperaturas referidas, a energia de ativação de dessorção ( $E_d$ ) da base gasosa. Medidas de DSC de bases (n-butilamina) proporcionam cálculos de  $E_d$ , as quais são associadas à força ácida superficial do soluto.

CVETANOVIC & AMENOMIYA (1967), desenvolveram um modelo matemático para o processo termo-adsortivo, segundo o qual o aumento da taxa de aquecimento desloca as temperaturas de intensidades máximas de dessorção.

Considerando a taxa de aquecimento  $\beta$  (Equação 1), a fração de sítios da superfície recoberta pelo adsorvato  $\theta$  (Equação 2) e as temperaturas de intensidade máxima ( $T_m$ ), aplicando-se a relação de Arrhenius, os autores desenvolveram o modelo representado pela Equação (3) na forma linear (Apêndice A)

$$T = T_o + \beta t \quad (1)$$

$$\theta = \theta_o + \gamma T \quad (2)$$

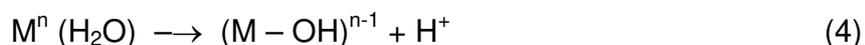
$$\ln \left[ \frac{T_m^2}{\beta} \right] = \left[ \frac{E_d}{R_g T_m} \right] + \ln \left[ \frac{E_d}{A \cdot R_g \cdot n \cdot \theta_m^{n-1}} \right] \quad (3)$$

MORTLAND & RAMAN (1968) estabeleceram uma relação entre o cátion trocável e a habilidade de esmectitas para doar prótons às moléculas adsorvidas.

TOUILLAUX et al. (1968), aplicando ressonância magnética e medidas de condutividade, concluiu que o grau de dissociação de uma molécula de água adsorvida em esmectitas é  $10^7$  vezes mais alto que em água líquida.

A habilidade de esmectita para doar prótons ("acidez" de superfície) causa a protonação de combinações orgânicas como aminas e a superfície ácida está relacionada com a natureza da esmectita (HIRSCLER & SCHEIDER, 1961; MORTLAND & RAMAN, 1968; RUSSEL et al., 1968; YARIV & HELLER, 1970;

SOLOMON et al.,1971, LAHAV, 1972). Propõe-se que a água de hidratação dos cátions trocáveis é ácida e doa prótons como no esquema :



O efeito do cátion trocável na acidez de superfície de esmectitas indica uma excelente correlação entre a sua superfície ácida e os cátions trocáveis. Tanto maior a habilidade de polarização do cátion, quanto mais numeroso e mais forte são os sítios ácidos. A grande habilidade de polarização dos cátions causa forte polarização e dissociação da água. Dessa forma a acidez da esmectita decai na ordem:  $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$ . Além do reconhecimento de que a superfície ácida é afetada pela natureza da esmectita, acredita-se que a acidez de argilominerais aumenta de acordo com a secagem. FRENKEL (1974) concluiu que a força ácida da esmectita aumenta com o decréscimo da água intercamada e é também afetada pela posição de cargas negativas da argila: substituições na folha octaedral parece causar acidez mais forte que substituições correspondentes na folha tetraedral.

Os planos de oxigênio de argilominerais são formados por um encadeamento contínuo de  $(SiO_4)_4^-$  (tetraedro). Este plano determina muitas das argilas coloidais e propriedades superficiais. A ligação d(pi)-p(pi) entre O e Si nos grupos siloxanas (Si-O-Si) e Si-O-Al foram descritos por YARIV (1992) de acordo com a relação de valência de ligação. A interação parcial pi entre O e Si induz o átomo de O a funcionar como uma base fraca. Substituição tetraedral de Si por Al conduz a mudanças nas propriedades superficiais da argila e resulta de um aumento na força básica das siloxanas. Substituição de Mg por Al em folhas octaedrais aumenta a polarização de planos OH.

Volume de poros (na escala do mesopore) e a presença de locais ácidos fortes são fatores chaves no processo de adsorção, segundo MOKAYA et al. (1993).

### 1.8.3 - Comportamento térmico das esmectitas

#### 1.8.3.1 - Análise térmica diferencial (ATD)

A natureza da água adsorvida e os fatores que influenciam nas propriedades desta constituem os elementos fundamentais que determinam as características do sistema argila-água, tais como plasticidade e a resistência mecânica no estado cru. Pelo aquecimento em temperaturas de 100 °C - 150 °C, as argilas perdem essa água adsorvida superficialmente; a plasticidade e a resistência mecânica no estado cru podem diminuir sensivelmente, de uma maneira irreversível. Muitas das propriedades das argilas esmectíticas, especialmente aquelas contendo potássio são alteradas quando a água adsorvida entre as camadas é eliminada por secagem em temperaturas superiores a 100 °C.

Pelo aquecimento em temperaturas da ordem de 400 °C a 700 °C, as hidroxilas presentes no retículo cristalino dos argilominerais são eliminadas irreversivelmente na forma de água. A temperatura exata de desidratação e a energia necessária para a eliminação dessa água constituem características específicas de cada argilomineral; a reação de deshidroxilação obedece a uma cinética definida para cada tipo de argilomineral (BRINDLEY & NAKABIRA, 1957). Entre 100 °C e 200 °C, há um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida; a forma e a posição do pico dependem da natureza do cátion adsorvido e da argila esmectítica; o valor médio da posição do pico é 150 °C; o elemento sódio revela um pico; o cálcio, dois picos e o magnésio, três picos; esses picos são devidos à água adsorvida intercalada entre as camadas (HENDRICKS et al., 1940). Entre 400 °C e 700 °C há perda de hidroxilas estruturais; nas esmectitas ricas em ferro, o pico ocorre a cerca de 500 °C; nas esmectitas sem ferro, o pico ocorre a cerca de 700 °C; os casos intermediários dão picos em posições intermediárias. As transformações térmicas da esmectita podem ser ilustradas no termograma da Figura I.8.

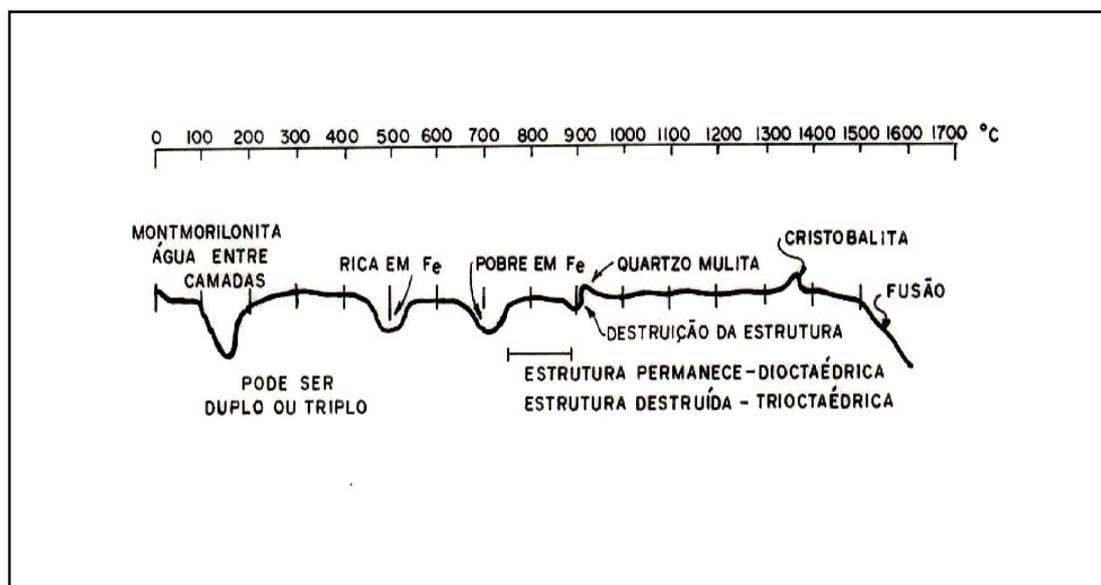


Figura I.8 - Termograma da argila esmectítica (Fonte: SOUZA SANTOS, 1992).

A estrutura cristalina das esmectitas é preservada, após a perda de hidroxilas, até 800 °C no caso das esmectíticas dioctaédricas (GRIM & BRADLEY, 1940); a perda de hidroxilas destrói a estrutura cristalina das esmectitas trioctaédricas.

Acima de 800 °C, há dois picos, endo-exotérmico, cujos máximos estão a cerca de 800 °C e a 930 °C, respectivamente; o primeiro pico endotérmico é o da destruição do reticulado cristalino; o segundo pico exotérmico é o da formação de quartzo alfa ou beta ou de mulita, conforme a natureza da esmectita; Pequenos teores de potássio adsorvido eliminam os picos de temperaturas elevadas, e os picos endotérmicos baixam para 550 °C; a retração de queima começa a 800 °C e atinge o máximo a cerca de 900 °C, principalmente se o teor de ferro e de cátions alcalinos e alcalinos-terrosos é elevado; a 1400 °C -1500 °C há fusão completa (SOUZA SANTOS, 1992).

### 1.8.3.2 - Análise termogravimétrica (TGA)

Variações de massa sob condições de aquecimento dinâmico são possíveis de serem detectadas por análise termogravimétrica em função da temperatura ou do tempo. Pela utilização de um programador de temperatura

uma amostra de massa  $m$  é aquecida a uma taxa constante em uma balança de precisão localizada no interior de um forno. Com a elevação de temperatura as ocorrências de variações nas propriedades físicas e/ou químicas da amostra são registradas em uma curva termogravimétrica (TG) até que o decréscimo de  $m_1$  atinja um valor constante, a partir do qual não haverá mais transformações com a amostra, quando será obtido o valor  $\Delta m$  da variação total da massa. A acidez total do catalizador, expressa em sítios ácidos por grama (sa/g) é calculada assumindo-se que cada molécula de n-butilamina é adsorvida seletivamente em um sítio ativo:

$$n_a = \frac{\Delta m \cdot 6,02 \times 10^{23}}{PM} \quad (5)$$

sendo  $n_a$  o número de sítios ácidos e  $PM$  o peso molecular da base. A acidez total será então expressa por

$$AT = \frac{n_a}{m} \quad (6)$$

onde,  $m$  é a massa de amostra pesada para a análise.

Pelo fato da base orgânica n-butilamina apresentar possibilidades de dissociação em função da força do sítio ácido a mesma tem sido muito utilizada para estes fins. TAKAHASHI et al. (1976) concluíram que a n-butilamina se decompõe nos sítios mais fortes da sílica-alumina, a partir de 300 °C, produzindo propileno e buteno resultantes da quebra da ligação C - C ou C - N da n-butilamina, respectivamente. Segundo os autores, as quantidades desorvidas foram equivalentes à quantidade do precursor na superfície catalítica, tendo em vista que cada produto foi formado a partir da decomposição da amina.

As propriedades ácidas de uma argila foram estudadas por RUIZ et al. (2002) usando o n-butilamina como a molécula de prova. Uma comparação das propriedades foi feita com uma argila natural (R1), um argila acidificada (R2) e uma argila ácida dopada com o 2% do lantânio (R3). As propriedades da força ácida total foram determinadas por DTA entre outras técnicas. A acidez aumentou

como segue:  $R3 > R2 > R1$ . As forças dos sítios ácidos foram classificadas como fisiossorção, em fraca, média e forte. O tratamento ácido não mudou a distribuição dos sítios, removendo aparentemente somente as impurezas. A introdução do lantânio criou muitos mais locais ácidos e aumentou a área específica. Os sítios fracos e fortes, que aumentaram significativamente, foram considerados os sítios ácidos ativos novos produzidos pelo lantânio.

#### 1.8.3.3 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Desde o final do século XX são conhecidos instrumentos de medição de temperatura. Em 1887 LeChatelier introduziu mudanças nas taxas de aquecimento como função do tempo, para identificar argilas. Roberts Austin concebeu o método diferencial de temperatura em 1889. No entanto, só em 1964 a calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi desenvolvida pela Perkin-Elmer Co. (WENDHAUSEN et al., 2005). A partir desse ano vários estudos com argilas foram realizados utilizando a técnica DSC, sendo alguns dos mais recentes os de HWU et al. (2002), VYAZOVKIN & DRANCA (2004) e DELLISANTI & VALDRÉ (2005).

#### 1.8.4 - Ativação ácida de argilas esmectíticas

A esmectita natural possui camada estrutural 2:1 (uma folha octaédrica de alumínio entre duas folhas tetraédricas de silício) e uma rede de carga negativa como resultado de substituições isomórficas na folha tetraédrica (íons  $Si^{4+}$  na estrutura básica são substituídos por  $Al^{3+}$ ) e na folha octaédrica (íons  $Al^{3+}$  são substituídos por íons  $Mg^{2+}$ ). A rede negativa de carga é balanceada pela troca de cátions ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) que são primariamente adsorvidos no espaço intercamada. Sob certas condições, os cátions que equilibram a rede de carga negativa podem ser trocados por outros cátions.

Os cátions em solução aquosa não se comportam como entidades separadas. O elevado campo de força dos cátions imobiliza as moléculas de água vizinhas como resultado da atração água-cátion (hidratação).

Quando, por exemplo, ácido sulfúrico puro é diluído com água, ocorre dissociação ( $H_2SO_4^+ \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$ ). No tratamento com ácido sulfúrico, os

cátions trocáveis da amostra original são substituídos por  $H_3O^+$ . O pequeno tamanho ( $r$ ) de  $H_3O^+$  e seu alto potencial iônico (carga elétrica do cátion hidratado/ $r$ ) facilitam a penetração no cristal de esmectita. De qualquer forma, uma pequena fração de  $H_3O^+$  adsorvido pode entrar nesse interior para desalojar alumínio e magnésio (YARIV & CROSS, 1979). Conseqüentemente, a alta acidez da solução favorece a ocorrência do mencionado estágio o qual explica a dissolução (mobilização) dos cátions trocáveis adsorvidos da amostra original e produtos solúveis de reação obtidos com diferentes concentrações de ácido.

Na esmectita, o grupo de camadas elementares é ordenado ao longo do eixo  $c$  cristalográfico. A separação entre camadas na argila lamelar pode ser determinada pelo espaçamento  $d(001)$ . Levando em conta que cada cátion intercamada toca duas camadas de esmectita, é possível dizer que a permuta de cátions semelhantes produz a mudança do espaçamento  $d(001)$ .

Para as formas monoiônicas de esmectita, os espaçamentos  $d(001)$  são: 1,22 nm para K-esmectita; 1,33 nm para Na-esmectita; 1,42 nm para Mg-esmectita e 1,69 nm para Ca-esmectita (BART et al., 1979).

A influência da ativação ácida no comportamento estrutural de argilominerais esmectíticos foi estudada por VOLZONE et al. (1986 e 1987). Admitindo como variáveis operacionais a concentração de ácido, a relação sólido/ácido e o tempo de tratamento, foram realizados experimentos de ativação a partir dos quais foram obtidas informações sobre superfície específica; comportamento estrutural apoiadas em difração de raios X (DRX) e espectrofotometria de absorção no infravermelho (IR); e cátions trocáveis (CT). Os autores concluíram que o tempo de tratamento e a concentração de ácido constituem variáveis operacionais de importância decisiva na magnitude do desenvolvimento superficial (Figuras I.9, I.10 e I.11).

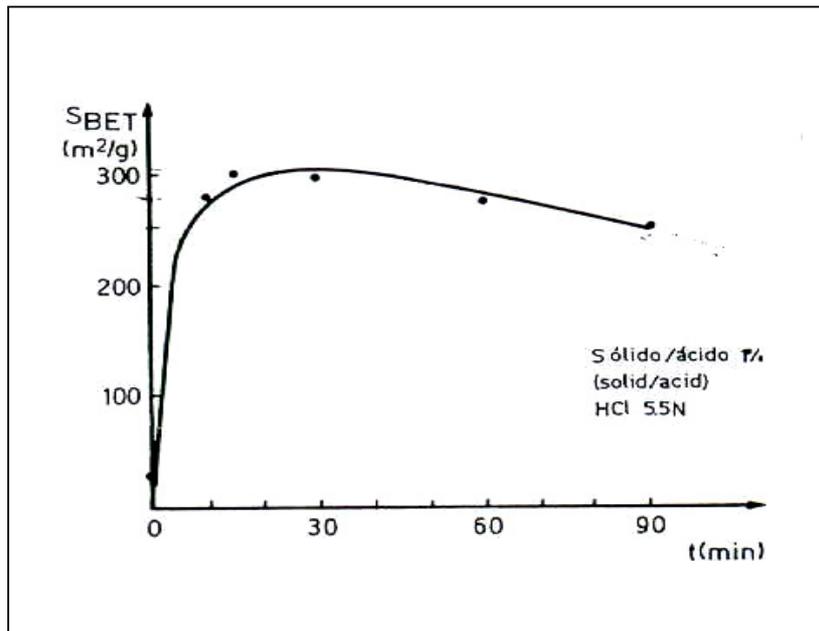


Figura I.9 - Superfície específica x tempo de tratamento para HCl 5,5 N e 1% sólido/ácido.

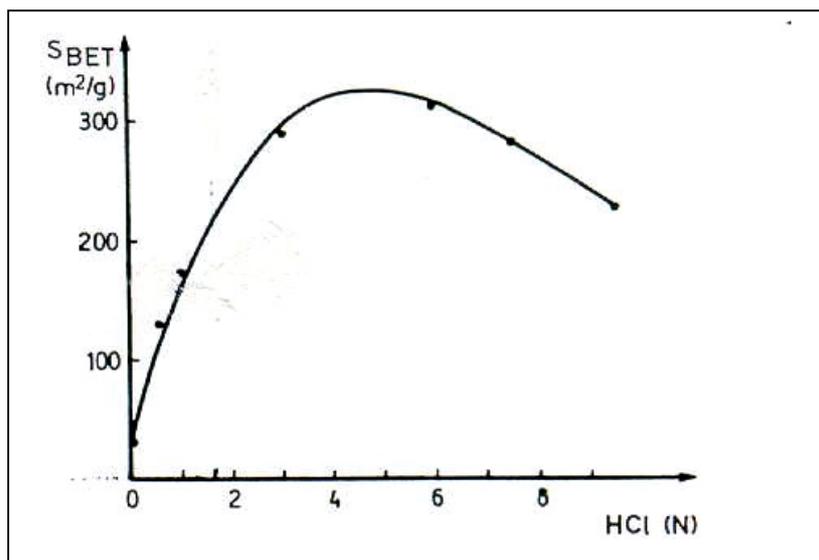


Figura I.10 - Superfície específica x concentração de ácido para t = 15 min. e 1% sólido/líquido.

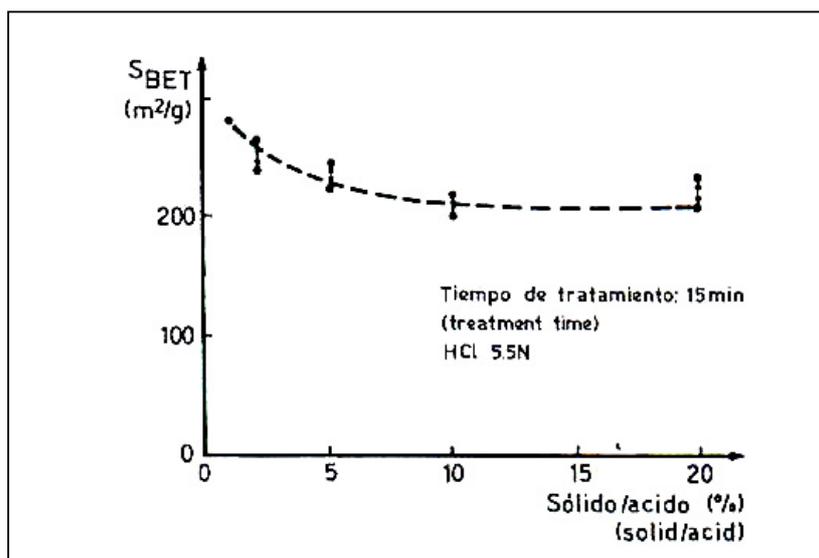


Figura I.11 - Superfície específica x relação sólido/ácido para t de 15 min e HCl 5,5 N.

O ataque ácido faz perder a cristalinidade do material, observável através da diminuição de agudeza de todas as reflexões em difratograma de raios X, o que caracteriza as reduções das intensidades das reflexões correspondentes ao plano (001) onde intervém a rede de íons  $O^{2-}$  (Figura I.12). A reflexão d(001) exhibe ainda um marcado espaçamento reticular (Figura I.13), similar às substituições de cátions trocáveis da argila natural por  $Al^{3+}$  ( $d = 15,2 \text{ \AA}$ ), sugerindo a possibilidade de que parte do  $Al^{3+}$  extraído durante as primeiras etapas da ativação permaneçam nas posições de intercâmbio (reprecipitação) produzindo um espaçamento entre camadas comparável ao obtido por troca catiônica (VOLZONE et al., 1987).

A largura da reflexão d(001) permite estudar a direção em que o hábito laminar (cristalinidade) de esmectitas muda com o tratamento ácido. Assim, um esmectita com uma boa cristalinidade origina uma reflexão (001) estreita. Ao contrário, quando a cristalinidade diminui uma reflexão larga é produzida.

A manutenção do mesmo espaçamento d(001) para tratamentos feitos com diferentes concentrações de ácido se produz porque nesses casos o espaçamento intercamada está sendo ocupado pelo  $H_3O^+$ .

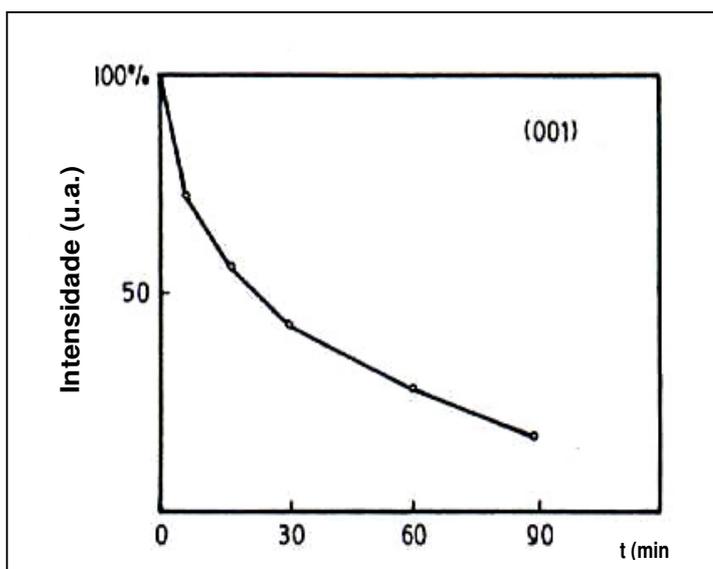


Figura I.12 - Intensidade das reflexões (001) de difração de raios X para distintos tempos de tratamento.

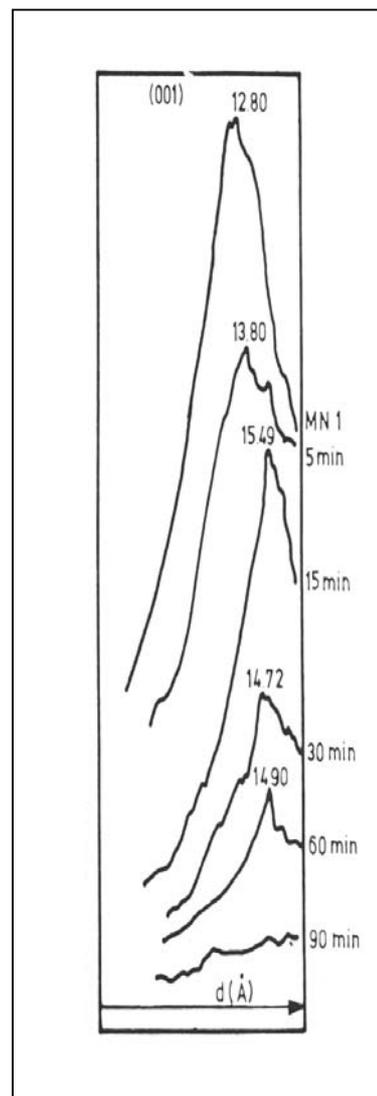


Figura I.13 - Reflexões (001) de difração de raios X para distintos tempos de tratamento. →

A evolução de um montmorilonita espanhola por tratamento ácido foi estudada por PESQUERA et al. (1992). Com uma concentração de ácido de 8 mol/ dm<sup>3</sup> de HCl, o autor observou uma interrupção na tendência normal do comportamento observado. A sílica criada no começo da reação protegeu a estrutura da argila e impediu ataque subsequente. Esta inércia do material foi confirmada por resultados obtidos de análise química, espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X e pelas isotermas de adsorção. Com tratamento ácido 5 mol/dm<sup>3</sup> a área superficial específica alcançou um valor máximo cinco vezes a do material original, e na amostra tratada com ácido 8 mol/ dm<sup>3</sup> foi apenas 3 a 4 vezes o valor original.

Uma saponita ferrosa de Griffith Park ( Califórnia, E.U.A.) foi tratada com soluções de HCl (0,62, 1,25 e 2,5% de peso) a 25° C por 2, 6, 24 e 48 horas, em estudos realizados por RODRIGUEZ et al. (1994). Os sólidos resultantes foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, análises térmicas, microscopia eletrônica de transmissão e varredura e determinada em todas as amostras. Várias amostras tiveram áreas superficiais específicas até 250 m<sup>2</sup>/g, com valores de máximo que foram 10 vezes mais altos que a área superficial da saponita natural (35 m<sup>2</sup>/g). Uma diminuição súbita em áreas específicas foi observada quando a sílica livre foi digerida, o que indicou que a sílica livre tem importante contribuição para a área de superfície de amostras lixiviadas.

TKAC et al. (1994) realizaram estudos por ressonância magnética nuclear de Si-29 e Al-27 em montmorilonitas tratadas com ácido. As montmorilonitas JP (Jelsovy Potok, Eslováquia) e SWy-1 (Wyoming, E.U.A.) foram tratadas com HCl 6 M a 95 °C. As taxas de dissolução do alumínio tetraedral e octaedral (Al<sub>tet</sub> e Al<sub>oct</sub>) foram parecidas. O alumínio nas folhas tetraedrais também foi identificado em ambas as amostras sem tratamento por Si-29 em espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Aproximadamente 12% do Si total em SWy-1 achou-se ser relativo ao quartzo. Traços de montmorilonita não decomposta e uma quantidade pequena de alumínio tetraedral (Al<sub>tet</sub>) na estrutura tridimensional de SiO<sub>4</sub> foi achado no produto de reação de decomposição de montmorilonita. Foram identificados dois diferentes e fundamentais tipos de unidades estruturais em amostras ácido-tratadas: unidades de sílica amorfa com estrutura tridimensional ligada em cruz e unidades (SiO)<sub>3</sub>SiOH, permanecendo como resultado de arrumação pobre da estrutura sem a possibilidade de ligação cruzada.

VICENTE et al. (1996) realizaram ativação ácida em uma saponita (esmectita) de depósitos ricos em silicatos de magnésio de Yuncillos da bacia de Madrid (Província de Toledo) com soluções diluídas de HCl (0,62% e 1,25% em peso) a 25 °C para 2, 6, 24, e 48 horas. Embora as condições empregadas no descoramento de óleo de soja tenham sido muito suaves, a maioria da folha octaedral da argila foi desfeita, como foi indicado pela alta remoção de cátions de Mg e confirmada pelas mudanças observadas nos espectros de infravermelho e

pela simplificação no perfil da curva da ATD-TG dos sólidos obtidos depois dos tratamentos. A destruição da estrutura de saponita pelos tratamentos resulta na geração de sílica livre. A área superficial de saponita natural ( $161 \text{ m}^2/\text{g}$ ) foi duplicada nos sólidos lixiviados, até mesmo sob moderadas condições, alcançando um valor máximo de  $392 \text{ m}^2/\text{g}$ . A análise das isotermas de adsorção-desorção do nitrogênio destes sólidos demonstra que a textura da sílica livre gerada depois da ordenação da estrutura da saponita afeta as propriedades do sólido ativado.

KOMADEL et al. (1997) utilizaram difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, dessorção de ciclohexilamina, titulação potenciométrica e atividade catalítica em uma reação de teste com éter para investigar hectorita e montmorillonita tratada levemente com ácido. O número de sítios ácidos obtidos com a dessorção de ciclohexilamina concordou com os valores da capacidade de troca dos cátions para todas as amostras.

GANNOUNI et al. (1999) determinaram as condições ótimas para ativação ácida de uma argila para a clarificação de óleo de oliva. Na metodologia de pesquisa experimental foram usadas as variáveis temperatura, tempo de reação, concentração ácida inicial e relação ponderal líquido/sólido. O último foi considerado o fator mais significativo no processo de ativação, seguido em ordem decrescente de importância, pelo tempo, temperatura e concentração ácida. Uma boa correlação foi obtida entre a análise teórica e resultados experimentais. A qualidade do óleo descorado foi similar à do óleo comercial-padrão. Finalmente, o baixo custo da argila ativada indicou que o processo é economicamente muito atrativo.

Uma diminuição progressiva nos valores da capacidade de troca de cátions (CTC) foi observada em estudos realizados por FALARAS et al. (1999), através de tratamento de Ca-montmorillonita com soluções de ácido sulfúrico e isto pode ser entendido em termos das camadas estruturais da argila. A análise elementar mostrou que acontece uma ativação moderada e só 25%-30% dos cátions octaédricos foram removidos. Ao mesmo tempo a área superficial total e a acidez da argila aumentaram.

TAVANI & VOLZONE (1999) estudaram a adsorção de ácido sulfúrico por esmectita em soluções aquosas ácidas. As quantidades de cátions dissolvidos em cada solução foram determinadas através de análise química. Simultaneamente, a esmectita original e a esmectita depois de cada teste foram caracterizadas por infravermelho, difração de raios-X e índice de inchamento. Os resultados obtidos permitiram determinar que as substituições dos cátions trocáveis e o ataque químico aconteceram em baixas concentrações ácidas e tempos de tratamento muito diferentes. Foi observado que durante o tratamento ácido da esmectita, foi produzido um dano progressivo de sua estrutura cristalina. Finalmente, foram determinadas as influências da substituição de cátions trocáveis e do ataque químico no índice de inchamento. Os autores concluíram que a adsorção de ácido sulfúrico por esmectita conduziu à substituição dos cátions trocáveis por  $H_3O^+$  e ao ataque químico subsequente da argila. Ambos os eventos causaram a dissolução (mobilização) de cátions trocáveis adsorvidos na amostra original e dos produtos solúveis da reação. Segundo os autores, a ocupação do espaçamento intercama da por  $H_3O^+$  proporcionou a manutenção do mesmo espaçamento (1,53 nm) quando a argila foi tratada com as diferentes concentrações de ácido (Tabela I.2).

Tabela I.2 - Espaçamento da região intercama da esmectita original e da esmectita após tratamento ácido (TAVANI & VOLZONE, 1999).

	<b>ESPAÇAMENTO (nm)</b>
Original	1,53
Tratada com 0,02 N por 1 h	1,53
Tratada com 0,02 N por 24 h	1,53
Tratada com 2,00 N por 1 h	1,53
Tratada com 2,00 N por 24 h	1,54

O espectro de infravermelho mostrou que o dano da estrutura cristalina foi baixo com as concentrações ácidas e os tempos de tratamento usados. O índice de inchamento diminuiu depois da substituição dos cátions trocáveis, quando foi utilizada concentração de 0,02 N de ácido, e aumentou com o ataque químico,

situação em que foi utilizada concentração correspondente a 2,00 N de ácido sulfúrico (Tabela I.3).

Tabela I.3 - Valores do índice de inchamento da esmectita original e da esmectita depois do tratamento com ácido sulfúrico (TAVANI & VOLZONE, 1999).

<b>ESMECTITA</b>	<b>ÍNDICE DE INCHAMENTO (ml)</b>
Original	19
Tratada com 0,02 N por 1 h	6
Tratada com 0,02 N por 24 h	6
Tratada com 2,00 N por 1 h	8
Tratada com 2,00 N por 24 h	10

O tempo de tratamento ácido e a concentração do ácido têm influência direta no grau de destruição da estrutura das esmectitas. Estudos realizados por FOLETTO et al. (2003) demonstraram que uma esmectita de Mendoza, Argentina, ativada em tempos de contato e concentrações de ácidos diferentes promoveu remoções de cátions da folha octaedral e destruição da estrutura do argilomineral, proporcionais aos níveis das variáveis estabelecidas. Foi verificado ainda que as amostras tratadas comportaram-se de forma mais eficiente do que uma amostra padrão.

#### 1.9 - Descoramento de Óleo Vegetal por Argila Esmectítica

Há mais de cem anos argilas descorantes são usadas na refinação de óleos. Os resultados nem sempre foram satisfatórios, apesar de obterem-se óleos muito claros após o descoramento, no entanto, sem boa estabilidade. O estudo de propriedades de argilas descorantes aplicadas no beneficiamento de óleos vegetais foi iniciativa de DAVIS & MESSER (1929). Uma preocupação quanto à qualidade do óleo relativa à cor foi manifestada por FURIA (1933) em trabalho dedicado à orientação do uso do colorímetro no controle do descoramento de

óleos vegetais. Desde então alguns estudos ressaltando as propriedades de argilas descorantes brasileiras foram realizados, como o de FROES DE ABREU (1935), seguido do de LALT (1937). GRIM (1939) foi, no entanto, o primeiro a estabelecer importantes correlações entre composição e propriedades tecnológicas das argilas descorantes.

O problema do descoramento começou a ser dominado a partir da melhoria de qualidade do óleo bruto e da otimização do tratamento da argila descorante. O descoramento passou a ser efetuado a vácuo, a temperatura foi diminuída e, além disso, a quantidade de argila descorante foi otimizada para os diferentes óleos processados.

Por ocasião do processo de refinação a argila descorante deve desempenhar várias funções. Além da clarificação dos óleos, ela deve, sobretudo, promover a remoção de substâncias como produtos de oxidação, sabões, gomas, fosfatídios, ácidos graxos livres e traços de metais pesados.

Durante o processo de refino de óleos comestíveis, a clarificação é considerada como etapa de grande importância na determinação da qualidade e estabilidade do produto final.

KING & WHARTON (1949) estudando os efeitos de oxidação no descoramento de óleo vegetal concluíram que condições ideais de descoramento resultam quando esse processo é realizado sob condição de vácuo ou em atmosfera inerte. No que se refere em particular ao óleo de soja, o óleo refinado pode inicialmente aumentar ou diminuir a cor durante estágios de oxidação ou de tratamento térmico, dependendo da qualidade do óleo.

Após a degomagem e a neutralização segue-se a lavagem e secagem do óleo. O óleo seco é submetido à etapa de clarificação, que deve ser realizada com adsorvente apropriado em concentração adequada, conforme o óleo utilizado.

Apesar de o processo de degomagem remover uma certa quantidade de pigmentos no óleo, e da neutralização com álcalis também exibir um efeito branqueador em razão de coagulação química, exigem-se óleos e gorduras claras, o que é alcançado pela adsorção dos pigmentos com argilas descorantes, ativadas ou naturais.

Os adsorventes atualmente usados no descoramento de óleos são predominantemente argilas. Há argilas que são naturalmente descorantes e são chamadas de "terras fuller" (GRIM (1939); STOURDZÉ (1941); NUTTING (1943); KLINEFELTER (1948); SOUZA SANTOS (1963)); outros adsorventes são as argilas ativadas obtidas mediante tratamento ácido ou térmico, silicatos de alumínio ou magnésio hidratado e, em menor escala, carvão ativado, ou ainda associação destes. Esses materiais possuem a característica de adsorver em suas superfícies substâncias coloidais suspensas, como fosfatídeos e alguns produtos de degradação, tocoferóis, sabões, metais, ácidos graxos livres e impurezas, além de pigmentos.

Os pigmentos contidos nos óleos são semelhantes em composição química, caracterizam-se por intenso poder corante e são conhecidos como eritrofila ou alfa/beta caroteno (amarelo a vermelho,  $C_{40}H_{56}$ ), xantofila (amarela,  $C_{40}H_{56}O_2$ ) e clorofila (azul,  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$  e amarela,  $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ ). Carotenos são estruturalmente constituídos por cadeias de carbono altamente insaturadas arranjadas em várias configurações cíclicas. Uma das características dos carotenos, do ponto de vista do descoramento, é que eles são instáveis ao calor e, na medida do progresso da oxidação, eles esmaecem praticamente para o estado incolor. Xantofilas são estruturalmente similares ao caroteno, exceto por um oxigênio extra no anel cíclico em cada extremidade da cadeia de hidrocarbono. Clorofilas são estruturalmente instauradas por magnésio, contendo derivados de pirrol e ésteres de álcool fitol primário insaturado. Outros pigmentos encontrados em menor frequência nos óleos são as antocianinas vermelhas, azuis, violácea e pardas e o gossipol, complexo sistema de pigmentos vermelhos, amarelos, entre outros, que estão predominantemente presentes no óleo de algodão. A cor do óleo varia, portanto, com a presença dessas substâncias e com a proporção em que se acham presentes. Assim o óleo de oliva deve a sua cor esverdeada à presença de clorofila azul e amarela.

Os pigmentos são provenientes das sementes que originam os óleos e são de difícil remoção. O papel do adsorvente consiste justamente em retirar do óleo os corantes nele fixados.

STOUT et al. (1949) estudando os fatores que influenciam o descoramento de óleo de soja por adsorção de dez diferentes pigmentos, utilizando a equação de Freundlich na correlação dos dados, concluíram que, no que se refere à adsorção, as argilas ativadas ácidas são geralmente duas vezes mais eficazes como agentes descorante do que as terras naturais; que a atividade de um adsorvente no descoramento do óleo vegetal atinge um máximo em alguma faixa de temperatura particular, que pode ser de 100 °C a 106 °C para as argilas ácido-ativadas, de 118 °C a 132 °C para as terras naturais e de 180 °C a 250 °C para materiais com alto teor em sílica.

SOUZA SANTOS et al. (1959) realizaram estudo da capacidade adsortiva de argilas brasileiras comparando com a capacidade adsortiva de argilas-padrão importadas denominadas Carbosil (Peru); Clarsil PC e Actisil TS (França); Super Filtrol, Special Filtrol, Fuller's Earths A.O.C.S. e A. W. Thomas e Attaclay (U.S.A.); bentonitas cálcicas O e ON (Hungria); bentonita sódica (U.S.A.); Tonsil AC (Alemanha); bentonita (Argentina). Os descoramentos de um óleo vegetal de caroço de algodão e mineral foram realizados pelo método do contato usando argilas montmoriloníticas brasileiras naturais e ácido-ativadas dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e uma caulinita do Morro do Giz de Olinda-PE. Concluíram os autores que, de um modo geral, as argilas montmoriloníticas ativadas por ácido foram as mais eficientes, seguidas pelas terras fuller, depois pelas argilas montmoriloníticas naturais e finalmente pelas argilas cauliníticas.

As argilas usadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácidos, têm, no estado natural, poder descorante baixo ou nulo, mas que desenvolvem elevado poder descorante pelo tratamento com ácido sulfúrico ou clorídrico (SOUZA SANTOS, 1963). São geralmente as esmectitas cálcicas, isto é, as que possuem o cálcio como cátion trocável natural.

As argilas, naturalmente ativas ou ativadas por ácidos, podem ser utilizadas como agentes descorantes de óleos mediante dois processos diferentes. No primeiro, chamado processo de percolação, o óleo aquecido atravessa uma camada de argila com granulometria definida e mantida em banho aquecido (80 °C a 120 °C). No segundo, chamado processo de contato, o óleo é colocado em contato com a argila moída, geralmente até granulometria inferior à peneira ABNT

nº 200 (abertura 0,075 mm); o contato é mantido, sob constante agitação, por 15 a 30 minutos a uma temperatura de 90 °C (SOUZA SANTOS, 1963). Atualmente as indústrias oleíferas têm admitido tempos de contatos argila-óleo bem menores, máximo de 10 minutos, para soluções argila-óleo numa concentração de argila descorante que varia de 0,2% a 0,5%.

RICH (1964) analisou a influência de fatores básicos no descoramento de diferentes óleos. Utilizou, com esse fim, 0,75% de argila esmectítica ativadas por processos de descoramento estruturados em três níveis de temperatura (82 °C, 104 °C e 138 °C) e cinco níveis de tempo (5 min., 10 min., 15 min., 35 min. e 55 min.). A cor vermelha do óleo diminuiu ao mais baixo nível quando a temperatura mais elevada foi a utilizada. Nessa temperatura, no entanto, a cor do óleo começou a escurecer, a partir de certo tempo do descoramento, chegando, no fim do descoramento, a tornar-se mais escura do que nos outros dois processos. O autor concluiu que o tempo de descoramento sofre limites em função da temperatura do descoramento (Figura I.14).

O tratamento de minerais da argila montmorilonita com ácido mineral quente realça suas propriedades intrínsecas e resulta na melhoria de suas características adsorventes e catalíticas (SIDDIQUI, 1968). O processo da ativação procede através da remoção de íons octaedrais e de algumas substituições isomórficas de íons tetraedrais da matriz da argila.

Em conseqüência, a carga da camada e a capacidade de troca do cátion (CTC) da argila são reduzidas. As propriedades adsorptivas de tais argilas ativadas dependem da natureza química da superfície da argila, e o processo da adsorção é influenciado pela interação eletrostática entre as moléculas do adsorvato e os locais da adsorção na superfície da argila, a natureza do cátion trocável que ocupa a região intercamada da argila, e a extensão em que o cátion é hidratado.

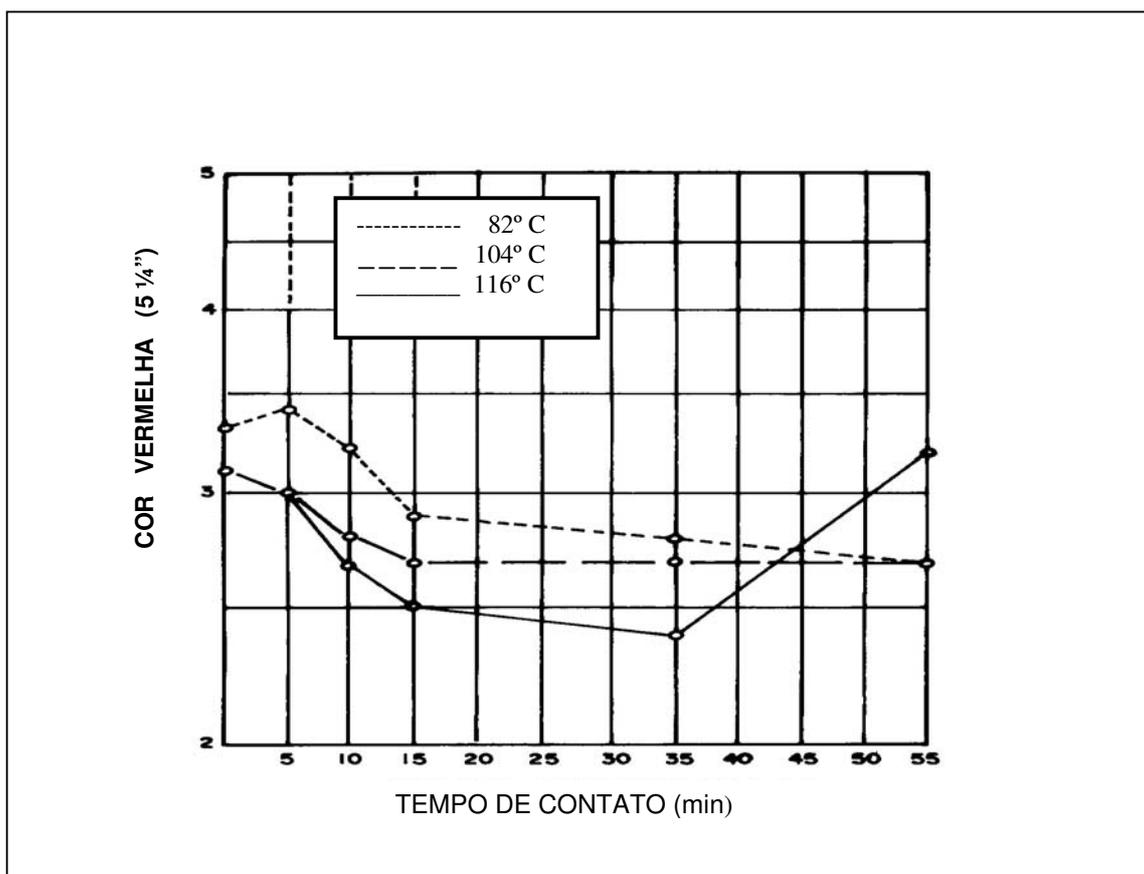


Figura 1.14 - Efeito do tempo e temperatura na cor de óleo de semente de algodão, usando 2% de argila ativada (Fonte RICH, 1964).

A remoção de clorofila e seus vários derivados em óleos vegetais é essencial porque dão uma cor desagradável e agem também como os fotoprooxidantes que reduzem a estabilidade oxidativa do óleo.

Em processos comerciais argilas ácido-ativadas são os materiais mais amplamente usados para a remoção de clorofila.

Numerosos estudos têm se reportado a respeito do mecanismo da adsorção da clorofila por argilas e várias tentativas para relatar propriedades físicas e químicas de argilas em relação à eficiência da adsorção observada foram feitas.

SOUZA SANTOS & CAMPOS (1979) estudaram as argilas esmectíticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Estado da Paraíba, objetivando descrever os vários tipos morfológicos das partículas encontradas nas argilas. Detectaram argilominerais esmectíticos provavelmente "montmorilonita propriamente dita" apresentando duas morfologias: uma em lâminas, de perfil

irregular, dobradas ou enroladas nas pontas, típicas de "montmorilonita propriamente dita" e outra de morfologia ripiforme, pouco usual.

Estudos de propriedades de argilas esmectíticas de Boa Vista-PB foram desenvolvidos por SOUZA SANTOS et al. (1980), em argilas de diferentes cores da localidade de Bravo. Nesse estudo não foi possível correlacionar a morfologia das partículas verificadas em micrografia eletrônica com as cores das argilas, o que compreendia um dos objetivos da pesquisa. SOUZA SANTOS et al. (1981) retomaram a tentativa dessa correlação assinalando a homogeneidade morfológica observada nas argilas da mina Bravo e diferenças morfológicas entre partículas constituintes das argilas das minas Lajes e Juá.

ARAÚJO et al. (1981) concluíram que o ensaio de Greene-Kely, aplicado às amostras de esmectitas das minas de Boa Vista (Bravo, Lajes e Juá), mostrou que algumas delas contêm montmorilonita propriamente dita, enquanto outras podem conter uma ou mais dos cinco argilominerais esmectíticos (provavelmente nontronita).

BARAÚNA et al. (1981) em estudo mineralógico sistemático realizado nas argilas esmectíticas das minas Bravo, Lajes e Juá, Boa Vista-PB, encontraram pequenos teores de paligorsquita em argilas de cores brancas e verde lodo da mina Bravo.

BARAÚNA & NASCIMENTO (1982), estudando os depósitos de argilas esmectíticas da Fazenda Campos Novos, município de Cubati-PB, sugeriram, para as argilas, uma origem a partir do basalto em associação com base no comportamento químico, paleontológico e palinológico das argilas.

KHEOK & LIM (1982) analisaram o mecanismo de descoramento de uma argila montmorilonita ativada com várias concentrações de ácidos no tratamento de óleo de palma. A argila montmorilonita foi ativada por duas partes de ácido sulfúrico em concentrações de 10% e 40%. O estudo mostrou que um aumento inicial da habilidade do descoramento através da argila ativada por uma adição crescente de  $H_2SO_4$  foi devido ao ácido que lixivia matéria orgânica e impurezas na argila. Como consequência a lixívia provocada pelo ácido neste caso tendeu a expor sítios ativos para adsorção. O ácido que lixiviou, também removeu  $Al^{3+}$  e causou deficiência de carga na camada de argila e, conseqüentemente, promoveu as propriedades de adsorção da argila. Uma queda na eficiência do descoramento

por adições mais altas de  $H_2SO_4$  foi observada. Isto foi devido ao ácido em excesso que lixiviou o  $Al^{3+}$  e causou colapso da estrutura da camada do argilomineral. Essas situações podem ser mais bem compreendidas pela análise das Figuras I.15 e I.16.

Pode ser visto pela Figura I.15 que o descoramento tende a melhorar com a concentração crescente do ácido até 20%, quando a eficiência passa a diminuir. Pela Figura I.16 pode ser visto que a área superficial específica aumenta com o aumento da concentração do ácido até um ótimo (10%), para depois diminuir. Com referência às Figuras I.15 e I.16, pode ser sugerido que a área superficial específica dá uma indicação da capacidade de descoramento da argila.

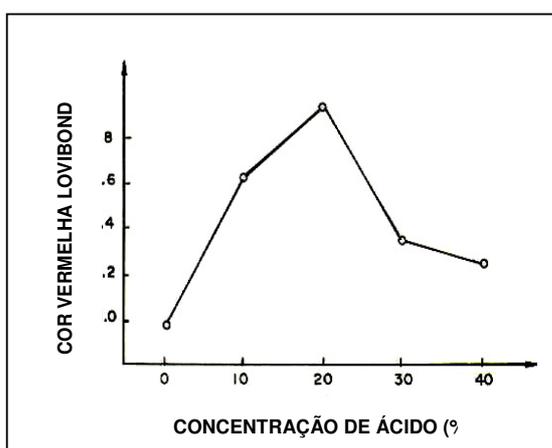


Figura I.15 - Efeito da concentração do ácido sobre a cor do óleo descorado.

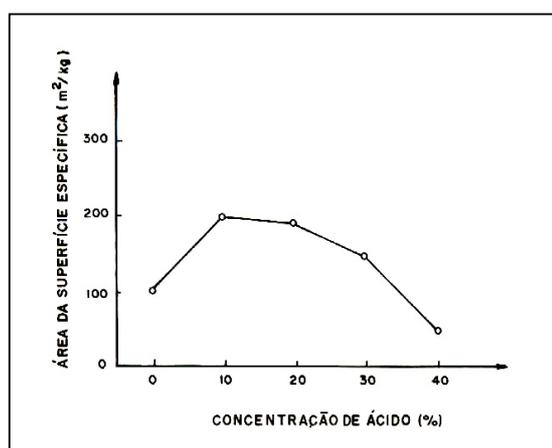


Figura I.16 - Efeito da concentração do ácido sobre a área superficial específica.

O efeito da influência de sabões na eficiência da adsorção de pigmentos em óleos vegetais por argilas ativadas foi estudado por DELANEY (1984) e se encontra configurada na Figura I.17, que demonstra a importância de remoção do sabão no óleo depois da neutralização cáustica. A inclinação para cima das curvas mostra que, para igual dosagem de argila, quando o nível de sabão aumenta no

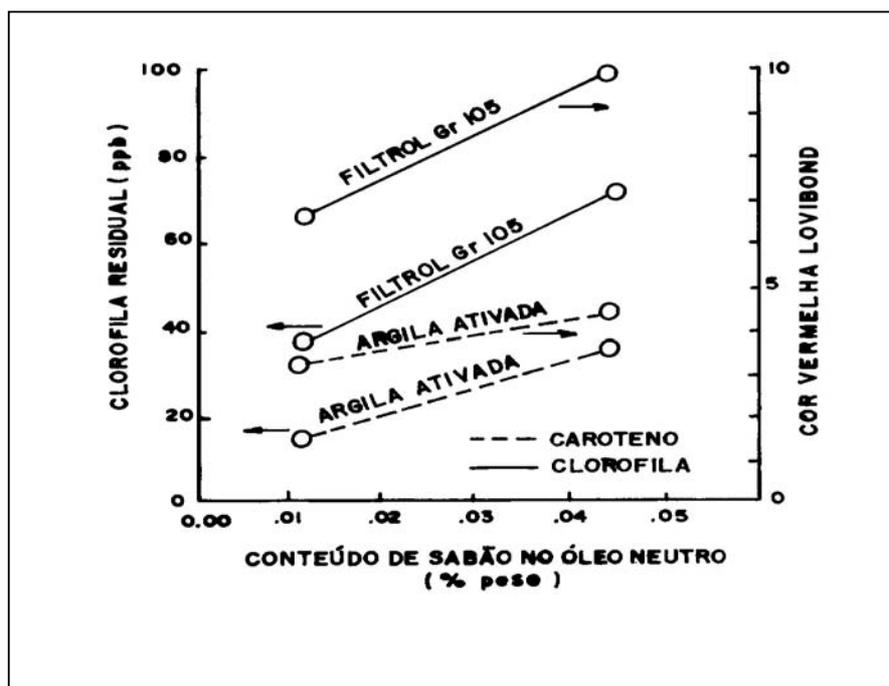


Figura I.17 - Efeito do nível de sabão sobre adsorção de caroteno e clorofila em descoramento de óleo de soja por igual dosagem dos descorantes Filtról Grade 105 e argila ativada.

óleo neutralizado, aumenta a cor (clorofila e caroteno) do óleo descorado. Carotenos são adsorvidos durante o descoramento, mas carotenos residuais deixados no óleo depois do descoramento são também reduzidos em processo posterior de hidrogenação e desodorização. Este é o efeito da temperatura do descoramento.

Por outro lado, clorofila deve ser adsorvida durante a fase de descoramento pelo fato de não ser afetada ou reduzida por subseqüentes etapas do refinamento. DELANEY (1984) demonstrou que a eficiência da remoção de pigmentos está relacionada com a natureza do agente descorante apoiado na interpretação de isotermas de remoção de clorofila e caroteno em óleo de soja refinado, relativas às Figuras I.18 e I.19.

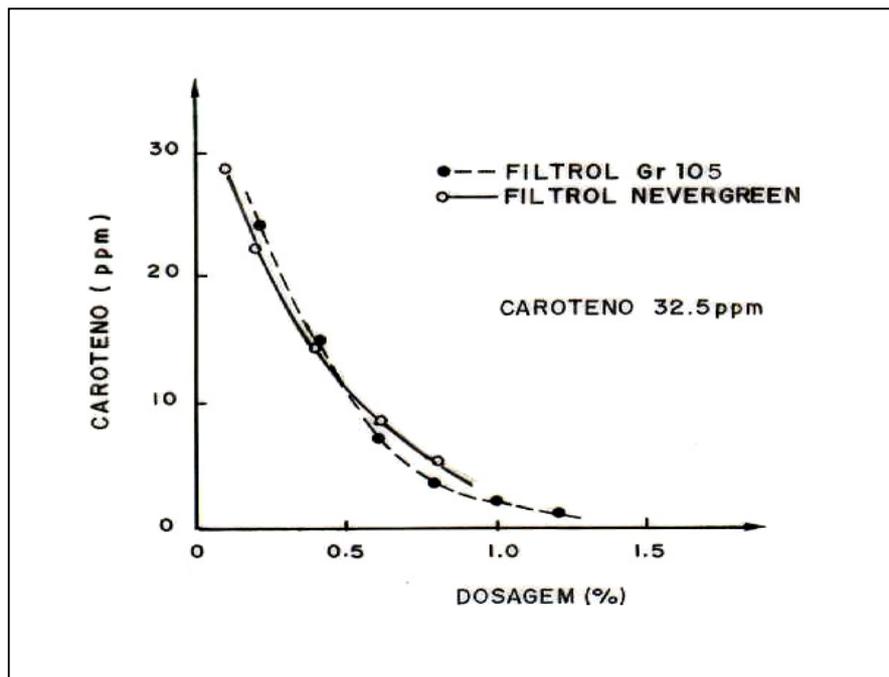


Figura I.18 - Isotherma de remoção de caroteno obtida pelo descoramento de óleo de soja pela igual dosagem dos descorantes Filtról Grade 105 e Filtról Nevergreen.

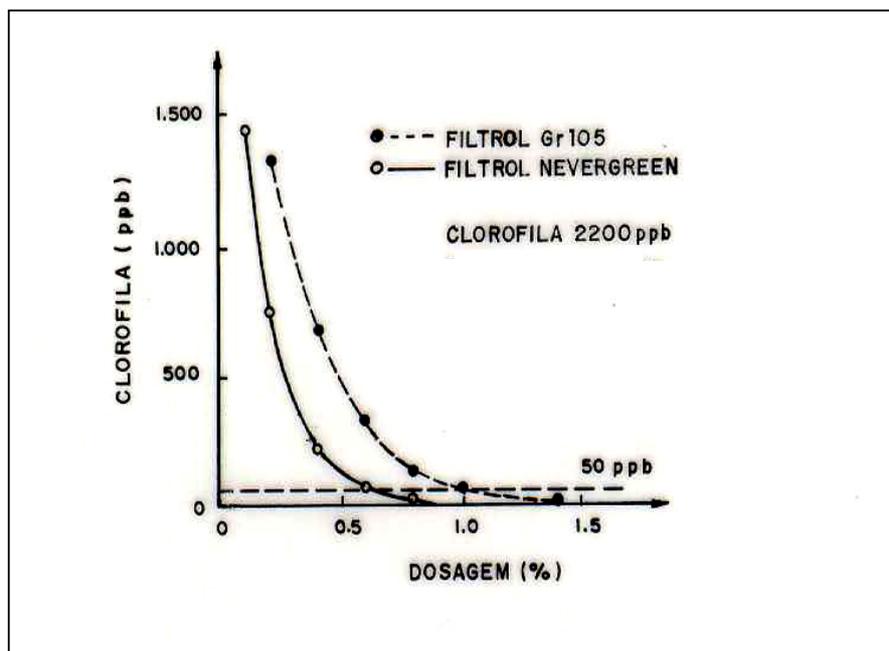


Figura I.19 - Isotherma de remoção de clorofila obtida pelo descoramento de óleo de soja pela igual dosagem dos Filtról Grade 105 e Filtról Nevergreen.

BARAÚNA et al. (1986) em estudos mineralógicos realizados nas argilas esmectíticas da mina Bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande-PB, detectaram presença de paligorsquita (grupo das hormitas).

O efeito catalítico de argilas descorantes é naturalmente elevado, ainda que a acidez seja alta. Devem ser distinguidas a acidez livre devida ao ácido restante do processo de ativação e a acidez própria da argila devida aos H-esmectita e aos grupamento silanóis. A desativação desse grupamentos se dá, por exemplo, através de sabões, que após a adsorção na superfície, se combina com os centros ácidos, neutralizando-os, constituindo ácidos graxos livres. Esta é uma das razões para o aumento do índice de acidez durante o descoramento. Outra razão é o rompimento da ligação éster, que sofre catálise ácida em presença de água, proporcionando a formação de ácidos graxos livres e diglicerídeos (HARTMAN & ESTEVES, 1989).

Para que o aumento de acidez durante a clarificação seja o menor possível deve-se, por conseguinte, procurar manter baixos teores de acidez livre e de água no reator. É importante, portanto, processar-se óleos secos, sob condições de vácuo e temperaturas moderadas.

Por outro lado existem outras razões para o aumento do teor de ácidos graxos livres: a argila descorante precisa de um certo teor de umidade para manter sua atividade; por outro lado sabe-se que o oxigênio reage com ácidos graxos para constituir peróxidos. Durante a decomposição catalítica dessas ligações com oxigênio, forma-se, paralelamente a outras reações, ácidos graxos de curta cadeia carbonada. A partir dos diversos produtos de oxidação (peróxidos, cetonas, aldeídos) formam-se ainda, por separação de água, dienos conjugados. Numa reação secundária, a água oriunda deste tipo de reação decompõe triglicerídeos, gerando ácidos graxos livres. A argila descorante comporta-se, portanto, como um eficiente catalisador de oxidação. Os produtos de reações catalíticas, no entanto, não dependem do tipo de argila esmectítica descorante e sim do grau de oxidação do óleo. A argila descorante catalisa a decomposição de certas ligações, que poderiam desencadear-se na fase de estocagem comercial do óleo (HARTMAN & ESTEVES, op. cit.).

A capacidade de adsorção de argilas descorantes aumenta com o aumento da área específica e com a diminuição do tamanho das partículas. No método de descoramento por contato a adsorção é favorecida pela diminuição do tamanho da partícula. Entretanto, há fatores como colmatação das mantas de filtração pelas finas partículas adsorventes; maior retenção mecânica do óleo; e turvação do óleo após filtração pelas partículas que conseguem atravessar as mantas de filtração, que põem limite ao tamanho das partículas da argila. A argila descorante adsorve alguns tipos de ligação melhor que outras ou mesmo deixa de adsorver algumas. Moléculas polares ou polarizáveis são bem adsorvidas por argila descorante. No entanto, a capacidade adsorviva da argila descorante fica reduzida se o óleo contiver sabões ou gomas em excesso, que neutralizem os sítios ácidos o mesmo acontecendo quando há muitos ácidos graxos livres, que, como substâncias altamente polares, ocupam parte da superfície do argilomineral (HARTMAN & ESTEVES, 1989.).

A capacidade de adsorção de uma argila ácido-ativada pode chegar ao máximo antes ou depois da realização da área de superfície máxima, dependendo da origem da argila. MORGAN et al. (1985) relataram que os poros de diâmetro 20-50 Å são apropriados para adsorção e atribuíram uma redução na capacidade de adsorção em níveis elevados da ativação ácida à formação de um material com os poros de diâmetros acima de 60 Å. TAYLOR et al.(1989), entretanto, mais recentemente, relataram que os poros de diâmetro 50 Å a 200 Å são os adequados e demonstraram também uma relação entre a superfície ácida (determinados por medidas do indicador de Hammett) e a capacidade de adsorção. A exata identidade de sítios ácidos específicos envolvidos na troca de moléculas de clorofila em relação à adsorção, entretanto, não foi relatada.

A bacia sedimentar do Araripe, que ocupa parte das áreas territoriais dos Estados do Piauí, Ceará e Pernambuco, localizando-se no extremo oeste deste último estado, revela uma espessa camada de argilas predominantemente verdes e vermelhas assentada sobre a camada de gipsita, cuja exploração tem colocado a região como o mais expressivo pólo gesseiro do País.

SARIER & GÜLER (1989), investigando o mecanismo de adsorção do  $\beta$ -caroteno presente em óleo vegetal com uma argila montmorilonítica ativada com ácido sulfúrico, concluíram que depois da adsorção a superfície ácida da argila

ativada foi extremamente reduzida em decorrência do fato de 75% dos sítios ativos ácidos terem sido ocupados por  $\beta$ -caroteno. Embasados no valor da energia de adsorção do  $\beta$ -caroteno ( $193.514 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) deduziram os autores que  $\beta$ -caroteno liga-se com sítios ácidos Lewis e Brønsted na superfície da argila ativada. À luz dessas deduções um mecanismo de reação foi proposto. Segundo os autores, pode-se afirmar que  $\beta$ -caroteno liga-se com centros ácidos da superfície da argila ativada por meio do seu sétimo átomo de carbono. A molécula pode ser adsorvida na superfície formando uma ligação com sítios Brønsted (Figura 1.20) ou formando uma ligação coordenada com sítios Lewis (Figura 1.21). Assim,  $\beta$ -caroteno liga-se à superfície na forma de um íon de carbono.

Os primeiros estudos tecnológicos desenvolvidos sobre as argilas esmectíticas da bacia sedimentar do Araripe foram desenvolvidos por BARAÚNA (1991). Os estudos corresponderam aos trabalhos de dissertação de mestrado do autor e indicaram nove ocorrências de argilas esmectíticas, situadas em quatro municípios, com possibilidade de uso como agente descorante de óleo de soja, após tratamento com ácido sulfúrico.

Isotermas de adsorção de pigmentos de óleos álcali-refinados (semente, soja, germe de trigo, açafrão, milho, semente de algodão e girassol) foram medidas para investigar a aplicabilidade das equações de Langmuir e Freundlich e elucidar as características de adsorção de pigmentos em sepiolitas e argila ativada padrão por BOKI et al. (1992). A equação de Freundlich foi mais aplicável para as isotermas experimentais de adsorção. A quantidade adsorvida, acidez, distribuição de tamanho de poro e inflexão das isotermas de Freundlich poderiam ser explicadas assumindo que pigmentos foram adsorvidos nos sítios ácidos mais fortes em poros menores a baixa concentração, e depois em grandes unidades quando a concentração aumentou. Os resultados indicaram que pigmentos foram fisicamente adsorvidos nos sítios ácidos ativados a temperaturas de adsorção mais altas.

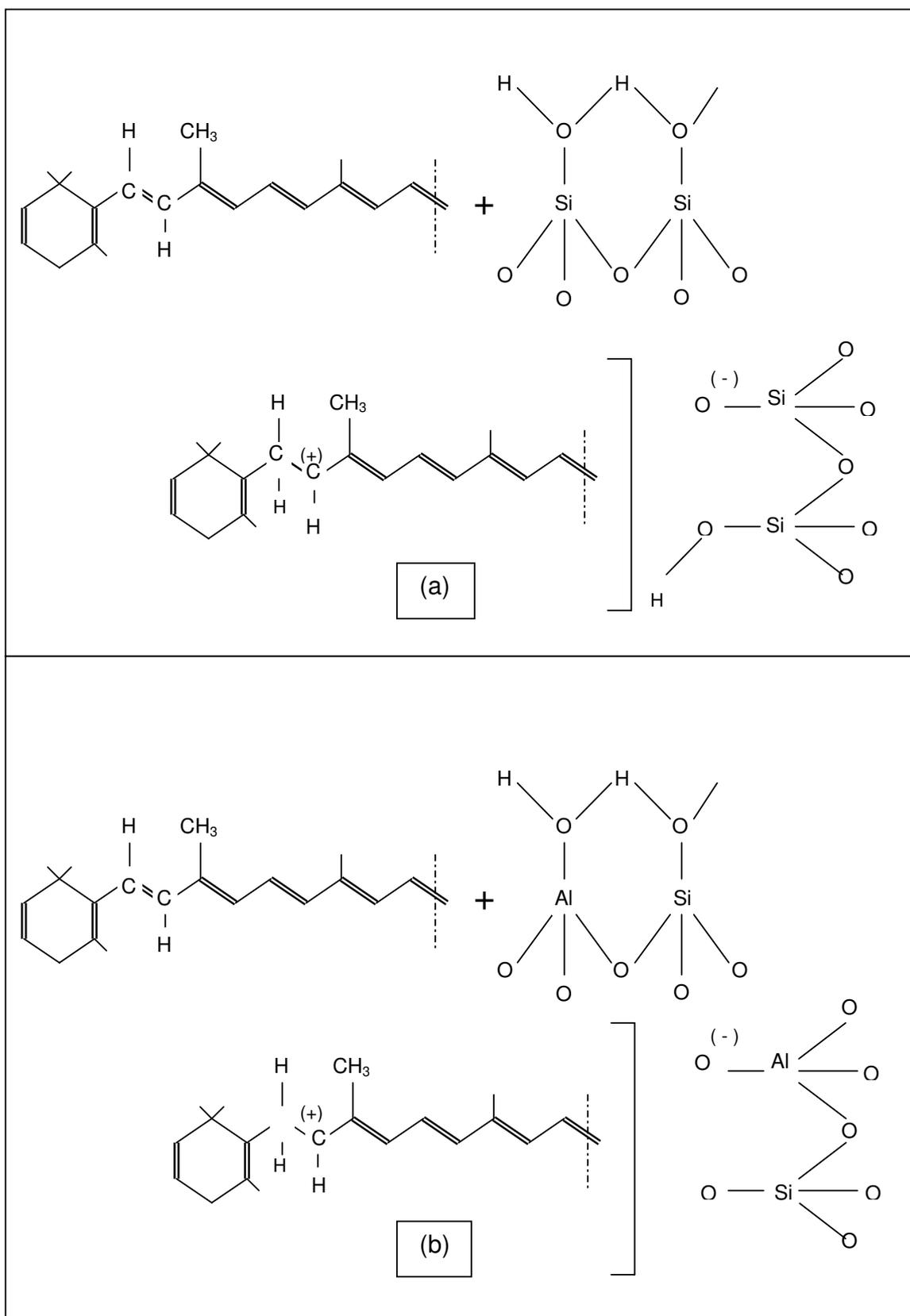


Figura I.20 - Quimissorção do  $\beta$ -caroteno nos sítios ácidos Brönsted.

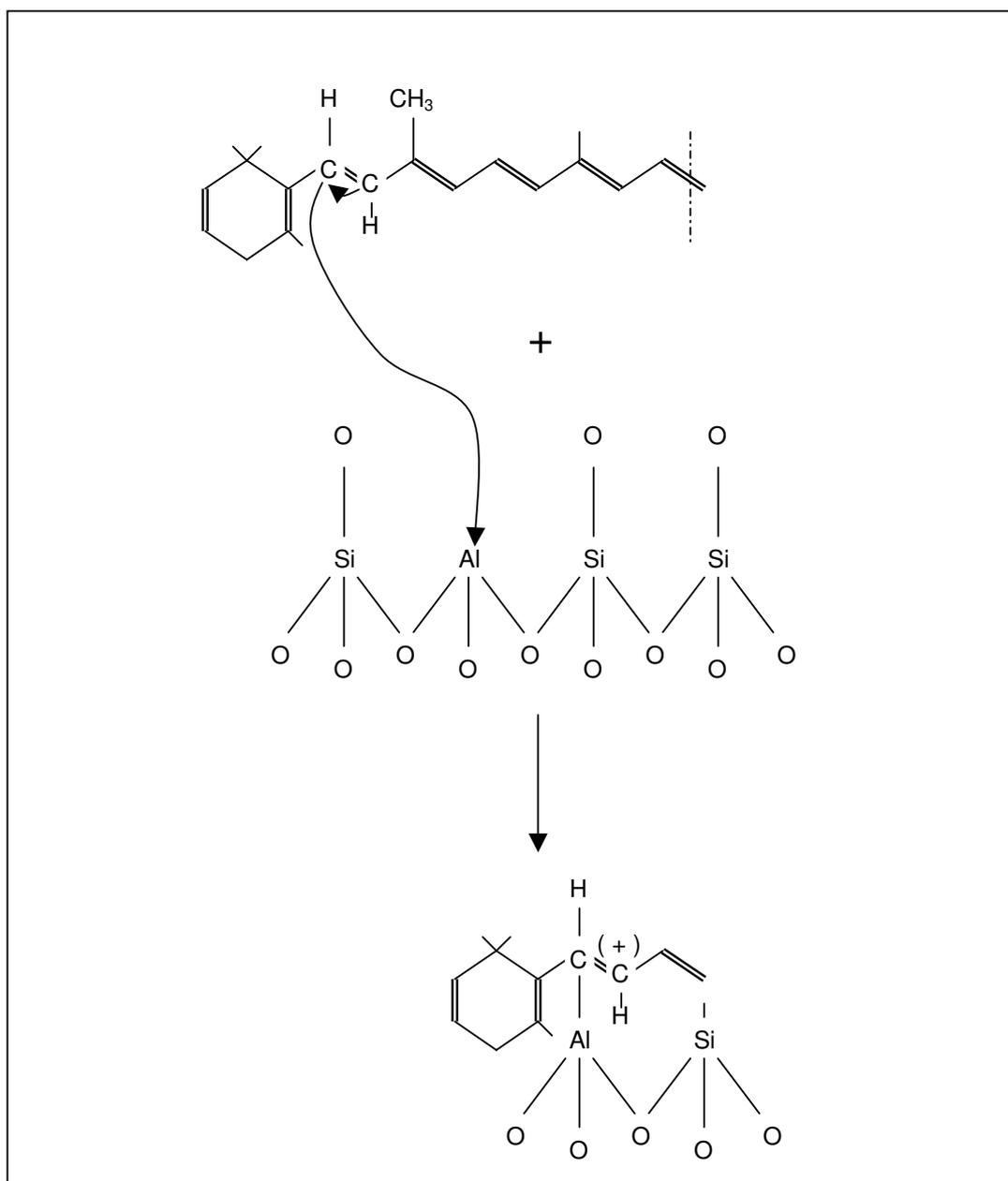


Figura I.21 – Quimissorção do  $\beta$ -caroteno nos átomos de Al e/ou Si de sítios ácidos Lewis.

A complementação da caracterização tecnológica das argilas esmectíticas do Araripe iniciada por BARAÚNA (1991) para uso como agente descorante de óleo de soja foi realizada por BARAÚNA et al. (1994).

MOKAYA et al. (1994), estudando o mecanismo de adsorção de clorofila presente em óleos vegetais comestíveis, em argila montmorilonita ativada com ácido mineral, concluíram que a adsorção da clorofila depende da superfície ácida

da argila, indicando que os sítios ácidos são essenciais para o processo de adsorção, confirmando que moléculas de clorofila são principalmente adsorvidas nesses sítios e presas eletrostaticamente na superfície das argilas.

A habilidade de algumas argilas descorantes produzidas em Nsu, Udi e Ukpör, todas da parte Oriental de Nigéria, foi investigada por ONUKWULI et al. (1996). As argilas foram caracterizadas e ativadas por ativação térmica e ácida e os seus desempenhos no descoramento de óleo de palma foram comparados com o da terra fuller (Fullmont 7000c). A análise química das argilas mostrou que a argila de Udi era predominantemente montmorilonítica, enquanto as de Nsu e de Ukpör eram de natureza caulinítica.

O desempenho das argilas descorantes foi medido em termos da redução de porcentagem de cor do óleo de palma. Com respeito à argila de Ukpör observa-se maior redução na cor original (92%). A ativação das argilas dependeu do ácido usado, do tipo de argila, concentração do ácido, temperatura, tempo de ativação e da relação ponderal ácido/argila. Resultados experimentais mostraram que a argila de Nsu não foi facilmente ativada por ativação térmica e ácida, e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) não foi satisfatório como um agente de ativação para as argilas investigadas. As argilas de Udi e Ukpör podem ser comparadas com terra de fuller importada e também que o valor de nutrientes e as características físicas e químicas do óleo de palma permaneceram inalteradas depois dos seus descoramentos.

Os efeitos de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CuSO}_4$  no desempenho de argilas ácido-ativadas no descoramento de óleo de palma foram examinados por HYMORE (1996). O autor provou que a ativação de uma argila com 15% de um ácido forte é mais efetiva. Os efeitos dos elementos aditivos no desempenho destas argilas ácido-ativadas dependeram do tipo e quantia do aditivo. Para ambos os sais somados, o desempenho máximo foi obtido quando o conteúdo foi de 12%. O sal férrico foi mais efetivo, melhorando o desempenho da argila ácido-ativada, do que os sais de  $\text{Cu}^{2+}$ . O desempenho da argila ativada com 12% de sal de  $\text{Fe}^{3+}$  como aditivo é comparável ao adsorvente comercial, terra fuller.

BARAÚNA et al. (1996), com o objetivo de dar continuidade à pesquisa tecnológica relativa às argilas esmectíticas do Araripe iniciadas por BARAÚNA et al. (1994), desenvolveram estudos complementares, representativos do ponto de vista quantitativo e qualitativo do comportamento tecnológico das argilas da mina Lagoa de Dentro, município de Araripina-PE, relativos às suas propriedades descorantes de óleo de soja. Nessa direção foram realizados ensaios em unidade de bancada de processamento de troca iônica ácido/argila com conseqüente aplicação em processos de adsorção argila/óleo. A análise dos dados observados baseou-se na técnica de planejamento fatorial com estimativa simultânea dos efeitos das variáveis envolvidas (temperatura, tempo de ataque ácido e densidade da suspensão: relação argila/ácido). O estudo permitiu concluir que: a densidade da polpa, definida pela relação ponderal argila/solução de ácido clorídrico 1:1 (v/v) não exerceu influência sobre a variável-resposta (poder descorante); o tempo de ataque ácido teve influência pouco significativa e a variável temperatura teve expressiva influência sobre o poder adsortivo dessas argilas do Araripe para pigmentos do óleo vegetal (soja). O poder adsortivo das argilas do Araripe comportou-se de forma equivalente, na melhor condição experimental (temperatura igual a 90°C, tempo de ataque ácido igual a 2 horas e relação ponderal argila/solução ácida igual a 1/1,5), ao de uma argila-padrão importada (Tonsil).

Amostras de sedimentos bentoníticos egípcios, da localidade de Abu-Zeneima, foram avaliadas por HASSAN & ABDEL-KHALEK (1998), mediante diferentes técnicas para algumas aplicações tais como descoramento e refino de óleos vegetais e lama de perfuração de poços tubulares. As amostras foram caracterizadas mineralogicamente como classificação de esmectita cálcio-magnésiana.. As amostras foram submetidas à lixiviação de HCl diluído que removeu eficazmente a maioria da calcita, da dolomita associadas. A mineralogia, a análise química e as propriedades físicas de concentrados finais e de seus produtos ativados correspondem com sucesso às especificações requeridas para muitos processos industriais, impedindo a importação de argilas ativadas.

BARAÚNA et al. (2000-a) estudando as propriedades das argilas esmectíticas da mina São Jorge, município de Ouricuri-PE, concluíram que os

carbonatos e sulfatos disseminados podem ter sido os responsáveis pela dificuldade ou impossibilidade do desenvolvimento das propriedades desejadas. A tixotropia só foi desenvolvida quando a argila foi submetida à moagem em moinho de bolas com adição simultânea do carbonato em pó na proporção de 5,0 g para 100 g de argila seca a 300 °C. Esse resultado levou a concluir que houve significativa exposição de cargas nas arestas dos argilominerais por quebra parcial de estruturas e aumento de área superficial específica, induzidos pela ação mecânica da moagem.

A continuidade dos estudos visando o desenvolvimento do poder adsorptivo das argilas esmectíticas do Araripe foram objeto de pesquisa realizada, respectivamente, por BARAÚNA et al. (2000-b) e BARAÚNA et al. (2000-c).

OLIVEIRA et al. (2001) estudando a influência da umidade na cinética da clarificação do óleo de soja concluíram que tanto a umidade contida no óleo quanto a contida no adsorvente influencia a cinética de adsorção.

A Figura I.22 apresenta as curvas cinéticas reveladas a partir do uso de um adsorvente com 5% de umidade. A água pode muitas vezes ser retirada gradativamente do sistema, operando-se com temperaturas superiores a 90 °C. Em condições normais, espera-se que a velocidade de clarificação seja maior a 100 °C do que a 90 °C, por exemplo. Porém, como mostrado na Figura I.23, dependendo do seu teor, a água presente pode provocar reações de natureza oxidativa. Neste caso a eficiência do processo é prejudicada, mesmo operando-se com temperaturas superiores a 90 °C (OLIVEIRA et al., op. cit.).

Os mesmos autores realizaram ensaios de clarificação do óleo de soja com argila seca a 110° C por 24 horas, variando a temperatura de operação. A Figura I.23 representa a remoção de cor em função da temperatura de operação, para diferentes tempos do processo. Esta figura, segundo OLIVEIRA et al. (op.cit.) revela que, para a terra seca, existe uma tendência aproximadamente linear da remoção de cor com a temperatura, o que não ocorre para a terra úmida, revelando um comportamento de remoção de cor oscilatório em função também da temperatura de operação (Figuras I.22 e I.24).

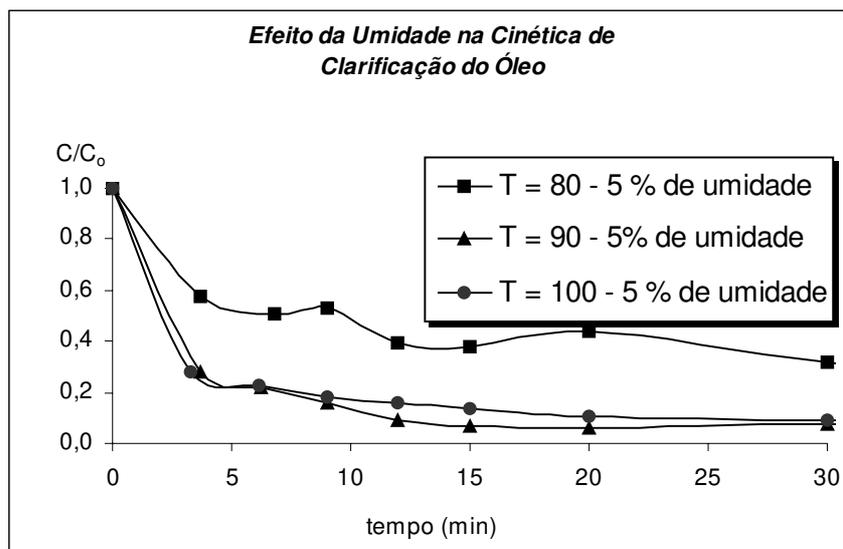


Figura I.22 - Influência da presença de umidade durante a clarificação do óleo de soja utilizando 1% de adsorvente MC20.

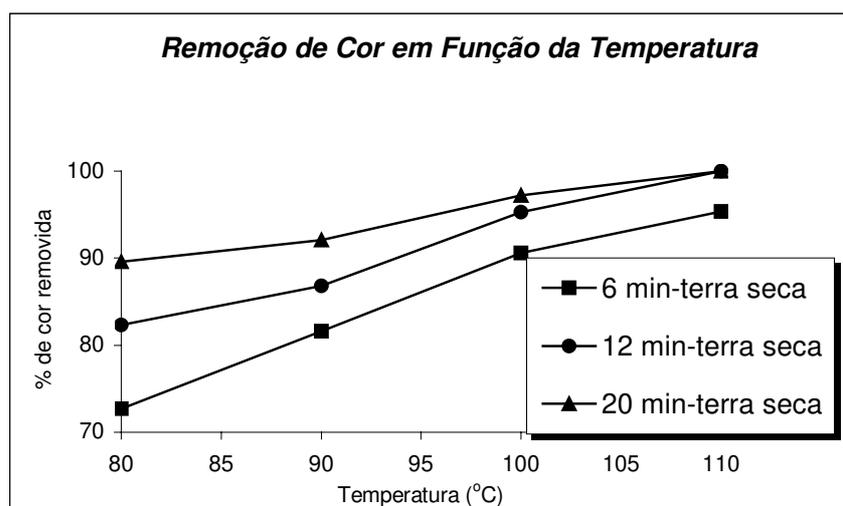


Figura I.23 - Remoção de cor em função da temperatura –1% de adsorvente MC20 (100% de cor removida: óleo clarificado do padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).

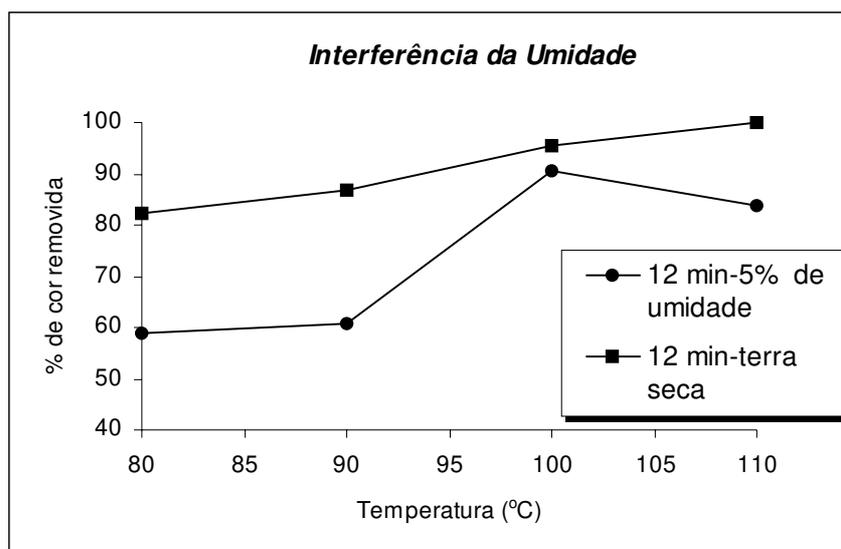


Figura I.24 - Remoção de cor em função da presença de umidade na terra utilizando dosagem de 1% (100% de cor removida: óleo clarificado padrão; 0% de cor removida: óleo neutro).

Objetivando avaliar a capacidade de clarificação de uma argila esmectítica modificada estruturalmente por ativação com ácido clorídrico, utilizando óleo de algodão como adsorbato, FOLLETO et al. (2001) concluíram que a ativação aumentou o poder descorante das argilas em sete vezes em relação à amostra natural. Notaram ainda esses autores que a concentração de ácido e a composição mineralógica influenciam consideravelmente na capacidade de clarificação.

TSAI et al. (2002) estudaram a possibilidade de uma terra descorante já utilizada em uma refinaria de óleo comestível ser regenerada termicamente em um forno giratório sob a atmosfera inerte, usando  $N_2$  como gás auxiliar do processo. Sob as circunstâncias experimentais investigadas, a temperatura da pirólise (500-660°C) foi um parâmetro operacional importante. Os efeitos dos parâmetros do processo tais como a temperatura de pirólise (> 660°C), ações do tempo e fluxo de gás ( $N_2 \times CO_2$ ) nas caracterizações dos sólidos resultantes são insignificantes comparados à terra descorante ativada não processada no descoramento. As argilas regeneradas têm as áreas superficiais específicas (100 contra 268  $m^2 g^{-1}$ ) e os volumes dos poros (0,214 contra 0,359  $cm^3 g^{-1}$ ) menores do que a terra descorante ativada não utilizada no descoramento. Além disso, o estudo

demonstrou claramente que as porosidades criadas nas amostras não ativadas são mais baixas do que aquelas ativadas devido aos resíduos nos poros. Assim, os poros menores, acompanhados por um aumento na área de superfície, foram obtidos também para todas as amostras após tratamentos de lavagem ácida.

BOUKERROUI & OUALI (2002), estudaram a capacidade adsortiva para pigmentos em óleo comestível de uma argila bentonita impregnada com uma solução de cloreto do amônio e ativada em um forno de microondas. As condições ótimas da ativação foram determinadas mediante testes de descoloramentos de um óleo comestível cru degomado e neutralizado. Os valores ótimos (concentração da solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 3M, tempo de aquecimento: 15 minutos) conduziram a um material tão eficaz quanto uma terra descolorante virgem comercial no tratamento do óleo comestível.

As cascas da semente de algodão, amendoim, girassol, soja, feijão de fava e selvagem foram avaliados como materiais carbonizados para descorar óleo de soja cru por OMAR et al. (2003). As seis cascas de semente foram ativadas por carbonização, vapor e ácido. Dois padrões de referência, terras fuller e argila Tonsil, foram usados para a comparação durante todo o estudo. O descoloramento do óleo de soja cru, usando as cascas de sementes, foi realizado sob o vácuo e a uma temperatura de 100 °C. O efeito de descorar-se com as diferentes cascas nas características do óleo foi avaliado, determinando os percentuais de ácido graxo livre, da redução no valor de peróxido, da remoção dos fosfolipídeos, da habilidade de descorar e a estabilidade oxidativa dos óleos descolorados. Os resultados revelaram que descoloramento com cascas carbonizadas rendeu óleos com menos índice de ácido graxo livre e estabilidade oxidativa mais elevada. Descoloramento com cascas carbonizadas ácido-ativadas produziu óleos com menor índice de peróxidos e fosfolipídeos e com melhor cor. A ativação ácida das cascas resultou no alto incremento na área superficial específica, no volume e na menor dimensão de poros.

Os resíduos de terras descolorantes do processo de refino de óleo vegetal cru contêm aproximadamente 40% de seu peso em óleo. PIZARRO & PARK (2003) estudaram a possibilidade de utilizar óleos residuais presentes em argilas descolorantes já processadas no refino como substratos potenciais para a produção

do combustível biodiesel. Os óleos vegetais de soja e de palma das amostras de desperdício da terra descorante foram extraídos com solventes orgânicos. O rendimento mais elevado da conversão alcançou 55% (p/p) com óleo de palma. As condições adversas da viscosidade devem ter influenciado condições menos favoráveis à conversão para o caso do óleo de soja.

O tempo de tratamento ácido e a concentração do ácido têm influência direta no grau de destruição da estrutura das esmectitas. Estudos realizados por FOLETTO et al. (2003) demonstraram uma esmectita de Mendoza, Argentina, ativada em tempos de contato e concentrações de ácidos diferentes promoveu remoções de cátions da folha octaedral e destruição da estrutura do argilomineral, proporcionais aos níveis das variáveis estabelecidas. Foi verificado ainda que as amostras tratadas comportaram-se de forma mais eficiente do que uma amostra padrão.

As características da adsorção de três argilas descorantes com graus diferentes de ativação ácida foram estudadas em um processo de refino físico do óleo de palma por ROSSI et al. (2003). Os tipos e as diferentes concentrações da argila foram usados em combinação com uma quantidade fixa de sílica sintética. As características analíticas do óleo bruto degomado, descorado e refinado foram comparadas. As isotermas de remoção da cor, contra a concentração da argila, demonstraram que as argilas ácido-ativadas eram mais eficientes do que a argila natural em remover o pigmento caroteno. A capacidade de adsorção dos fosfatos pela argila pareceu também ser afetada positivamente pela ativação ácida. Entretanto, nenhum relacionamento foi observado entre a ativação ácida e a adsorção do cobre, do chumbo e do ferro; a adsorção desses íons metálicos pareceu mais provavelmente relacionada à presença da sílica sintética nas misturas descorantes. Embora as argilas testadas tivessem atividades diferentes, as características analíticas das amostras correspondentes de óleo de palma refinado foram similares. Isto pode ser explicado pelo fato que a sílica sintética, devido a sua ação sinérgica com argilas, uniformiza as diferenças entre os desempenhos das várias argilas.

A adsorção do  $\beta$ -caroteno presente em óleo de soja, com argila regenerada, foi estudada com apoio de um espectrofotômetro de UV visível para

medir concentrações antes e depois da adsorção do óleo. Os resultados experimentais indicaram que a eficiência da adsorção e a eficiência da regeneração da argila foram de 90,5 e 94,4%, respectivamente. A taxa de adsorção encontrada foi incrementada com o aumento da relação de argila/óleo, da velocidade de agitação ou da temperatura. A taxa encontrada foi também aumentada com a diminuição do tamanho das partículas da argila (MA & LIN, 2004).

O comportamento, em longo prazo, de um óleo vegetal impregnado na argila descorante ativada já processada no descoramento de óleo vegetal e no efeito deste óleo na produção de riboflavina em cultura de microrganismo (*Ashbya gossypii*) foi investigado por PARK & MING (2004). A argila processada com 40% (p/p) de óleo vegetal foi armazenada durante 80 dias e a extensão da oxidação do óleo foi medida por diversos métodos analíticos para determinar as suas propriedades químicas em estágios diferentes do processo de deterioração: peróxidos, acidez, concentrações de ácidos orgânicos, do acetaldeído, do ácido graxo insaturado e índice de triglicerídeos polimerizados. Os valores de peróxido, a acidez e as concentrações de ácidos orgânicos e de acetaldeído não afetaram a produção da riboflavina. Entretanto, o índice de triglicerídeos polimerizados aumentou acentuadamente a viscosidade do óleo vegetal e foi a razão principal para a diminuição exponencial na produção da riboflavina.

A produção de ésteres alquil do ácido graxo pela alcoólise de resíduo industrial do óleo de palma impregnado em argilas descorantes processadas em um sistema de solvente orgânico foi investigada por KOJIMA et al. (2004). A atividade catalítica de diversas lipases comerciais no óleo vegetal residual absorvido na terra descorante ativada e no sistema do solvente orgânico foi considerada. A alcoólise do óleo de palma com metanol foi escolhida para a otimização de condições da reação. Diversas variáveis, tais como a relação molar do álcool, o efeito da natureza do solvente orgânico, e a concentração da enzima foram examinadas. Os resultados mostraram um método promissor de reutilização do desperdício industrial que contém os resíduos de óleos vegetais para a produção dos ésteres alquil do ácido graxo para o biodiesel.

Um novo adsorvente de custo baixo correspondendo a uma serragem de madeira carbonizada e hidrolisada por ácido foi usada para o descoramento purificação de óleos comestíveis por BERA et al. (2004). A adsorção máxima da coloração ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) na serragem, para os diferentes óleos e mudança na energia livre devido à capacidade de adsorção de cor pela serragem foram calculadas. Os resultados apontaram que a adsorção máxima foi comparável à mudança na energia livre. Estudos dos parâmetros termodinâmicos tais como entalpia e entropia da ativação e o valor negativo dos  $\Delta S$  foi indicativo de menos desordem e indicou que o óleo cru continha mais pigmentos e impurezas antes do processo de descoramento e que foram diminuídos durante o processo de adsorção porque a desordem é diretamente proporcional à entropia.

A remoção da cor do óleo de girassol neutralizado foi estudada com tipos diferentes de terras descorantes comerciais. O efeito das mudanças de tempo (25 e 35 minutos), temperatura (80-125 °C), e dosagem de terra descorante (0,1-0,9% em peso) na cor, nas concentrações de clorofila e de caroteno, e no grau da oxidação foi investigado por KAYNAK et al. (2004). Para obter curvas de adsorção dos pigmentos adsorvidos por terras descorantes ativadas, as equações de Langmuir e de Freundlich foram usadas, os parâmetros e o coeficiente de correlação (constant  $R$ ) foram calculados para cada tipo de terra descorante, e as mudanças da cor foram explicadas por ambas as isotermas de adsorção. Observaram os autores que um aumento na dosagem de terra descorante diminuiu a cor. Seu efeito no estado de oxidação, entretanto, é complexo e relacionado aos produtos preliminares e secundários da oxidação. Além disso, um aumento na temperatura parece diminuir adsorções da clorofila e do caroteno. O tempo além do equilíbrio foi considerado inútil para a remoção de componentes não desejados. Este estudo confirmou esta afirmativa e revelou que o valor do peróxido não indica o estado da oxidação do óleo completamente.

A cinética de adsorção dos ácidos graxos livres do óleo de soja alcali-refinado com argila regenerada encontra-se citada em trabalho técnico, sem autoria explícita, constante do periódico SEPARATION & PURIFICATION TECHNOLOGY (2005). Os resultados experimentais indicaram que a concentração de ácidos graxos livres reduziu como o progresso da adsorção e

alcançou um valor ótimo em quinze minutos. A taxa inicial de adsorção aumentou com o incremento da concentração inicial de ácidos graxos livres, da relação argila/óleo e da velocidade de agitação.

O emprego de planejamentos fatoriais para o estudo de otimização de capacidade adsorptiva de pigmentos de óleos vegetais por argilas “in natura” e ácido-ativadas já é conhecido. KIRALI & LAÇIN (2005) determinaram a capacidade de descolorimento mais elevada de uma bentonita para óleo de algodão, com base em um modelo para a ativação ácida, usando um planejamento fatorial  $2^4$ . O teste experimental realizado indicou que o tempo do contato, a relação sólido/líquido e a umidade do bentonita influenciam positivamente o descolorimento, enquanto que a concentração ácida tem um efeito negativo. Além disso, a capacidade descolorante mais elevada correspondeu a 74,2%.

**CAPÍTULO II**  
**METODOLOGIA**

## CAPÍTULO II - METODOLOGIA

Na seqüência de desenvolvimento do processo adsorptivo de remoção de pigmentos de óleos vegetais, destacando a aplicação de um novo adsorvente, de origem natural e sob tratamento prévio, foram aplicados métodos envolvendo desde a seleção e acidificação da argila esmectítica, suas caracterizações e suas avaliações identificadoras do seu potencial como substituto de similar importado para fins industriais.

### 2.1 - Considerações Preliminares

As argilas esmectitas estudadas compõem a litoteca do Laboratório de Ensaio e Análises Inorgânicas da Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco-ITEP. São representativas de perfis de sondagem geológica da camada de argilas que se sobrepõem à gipsita da mina Lagoa de Dentro, localizada no município de Rancharia - PE, resultantes da prospecção mineral realizada em pesquisa de BARAÚNA et al. (1996), relativa a trabalho de detalhamento geológico e tecnológico desses materiais na bacia sedimentar do Araripe, sertão de Pernambuco.

O tratamento preliminar das amostras, como é de se esperar, está intrinsecamente relacionada ao planejamento que objetivou a prospecção mineral. Visando um melhor entendimento, no que se refere à metodologia adotada para a composição das amostras coletadas na fase de preparação das amostras, descreve-se o procedimento que norteou a fase de estudos geológicos:

Nas interseções das linhas representativas da malha de amostragem (Figura II.1), foram feitas sondagens rotativas com broca de vídea utilizando amostrador (barrilete) padrão BX, discriminados a seguir:

Os furos de sondagem rotativa foram realizados de forma a atravessar toda a camada de argilas esmectíticas até o seu contato com o embasamento cristalino ou com a camada de gipsita.

Foram coletadas todas as litologias presentes no perfil geológico. A caracterização litológica das argilas amostradas levou em consideração as variações texturais e de cor.

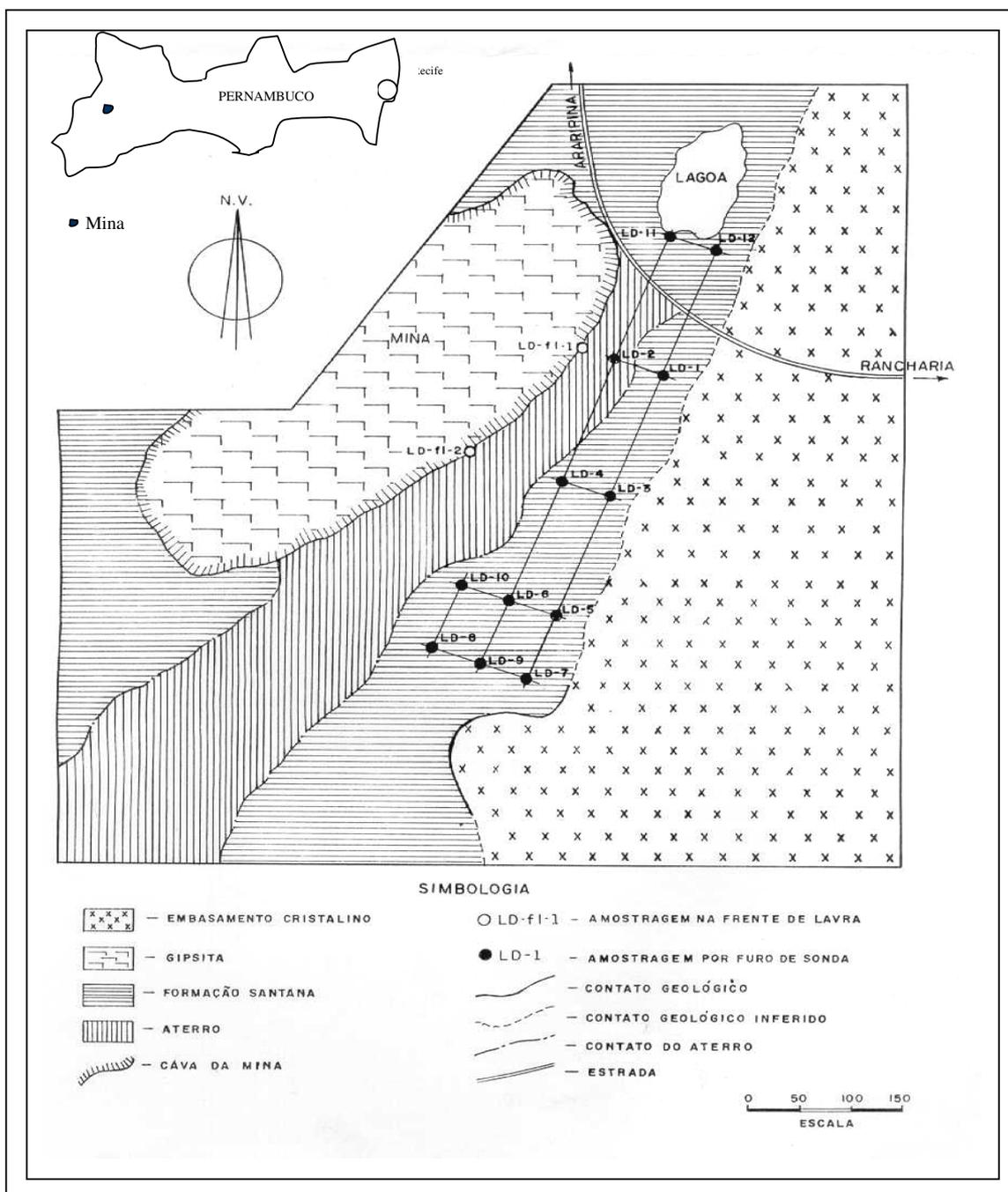


Figura II.1 - Mapa esquemático da mina Lagoa de Dentro (Araripina – PE) – (Fonte: Baraúna, 1996).

## 2.2 - Preparação Preliminar das Amostras de Argila

As amostras coletada através de sondagem geologia e amostragem por perfil na frente de lavra da mina Lagoa de Dentro, Araripina-PE, foram preparadas de acordo com metodologia a seguir, sugerida por SOUZA SANTOS (1992).

### 2.2.1 - Composição das amostras

Os trabalhos de laboratório foram iniciados pela composição e preparação das amostras. Cada perfil de frente-de-lavra e cada furo de sonda gerou uma amostra única, composta proporcionalmente por amostras individuais representativas de horizontes de cores e/ou textura distintos. Foram desprezados os trechos correspondentes ao capeamento, como também os horizontes intercalados de outras litologias com espessura individual superior a 50 cm, por serem facilmente visualizáveis em processos de lavras posteriores, que se destinem ao aproveitamento industrial das argilas esmectíticas.

As amostras compostas representativas de cada perfil de frente-de-lavra e/ou de cada furo situado numa mesma linha de sondagem perpendicular ao sentido do caminhamento da frente-de-lavra (Figura II.1) foram compostas, proporcionalmente, em uma única amostra. Esse procedimento permitiu a preparação das seguintes amostras compostas:

**-LD-C-1:** formada por LD-fl-1+LD-fl-2+LD-8+LD-10

**-LD-C-2 :** formada por LD-2+LD-4+LD-6+LD- 9+LD-11

**-LD-C-3 :** formada por LD-1+LD-3+LD-5+LD-7+LD-12

A composição proporcional ponderal das amostras individuais LD-C-1, LD-C-2 e LD-C-3, representada pela amostra única (LD-C-G) foi representativa do depósito de argilas da jazida de gipsita Lagoa de Dentro.

### 2.2.2 -Tratamento preliminar da amostra LD-C-G

A preparação da amostra de argila para ensaios tecnológicos compreendeu

as seguintes operações: quarteamento, britagem, secagem e moagem.

Quarteamento - a preparação da amostra seguiu as recomendações de *homogeneização de argilas por quarteação para formação de amostra*, sugeridas por SOUZA SANTOS (1992).

Secagem - a amostra foi seca ao ar e, posteriormente, em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 70° C, visando acelerar e intensificar o processo de retirada da água de hidratação superficial.

Britagem - a amostra depois de secada em estufa com circulação de ar foi fragmentada e britada em um britador de mandíbulas, marca Mine Smelter, até a menor abertura possível.

Moagem - após a passagem da amostra no britador de mandíbula, esta foi passada num moinho de disco, marca Renard, modelo MDA 200, até cominuição máxima e passagem total em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm).

## 2.3 - Caracterização da Argila

Características da argila esmectítica da mina Lagoa de Dentro, representada pela amostra composta LD-C-G, foram determinadas com as argilas “in natura” e após ativação ácida, objetivando a mudança no comportamento da argila, com vistas ao descoramento do óleo, pela comparação dos resultados obtidos nas duas condições.

A análise mineralógica qualitativa por difração de raios X objetivou, não só a determinação da assembléia mineral presente, como a influência da troca iônica no comportamento estrutural dos argilominerais esmectíticos. A análise de superfície específica permitiu uma avaliação do incremento da área superficial ativa dos argilominerais esmectíticos presentes, pela ação da ativação ácida da argila. A capacidade de troca de cátions total (CTC), a determinação dos cátions trocáveis (CT) e determinação do volume poroso objetivaram a aferição da possibilidade da capacidade da argila em realizar troca iônica.

### 2.3.1 - Análise mineralógica da argila por difração de raios X

Segundo SOUZA SANTOS (1992), a análise mineralógica por difração de raios X, pelo método do pó, requer prévia preparação da amostra com passagem em peneira ABNT nº 200; a amostra deve ser colocada em lâmina de vidro.

O equipamento utilizado, um difratômetro, operou sob tensão de 40 KV e corrente de 20 mA, utilizando a radiação K-alfa do cobre; fendas de difusão DS 1º, de recebimento RS 0,6 º e de espalhamento SS 1º; velocidade do goniômetro de 2º (2θ) por minuto e constante do tempo igual a 2.

Face às dificuldades de interpretação que normalmente ocorrem quando há presença de diferentes grupos de argilominerais (BRINDLEY & MACEWAN. 1951; BRINDLEY, 1961; BRINDLEY & OUGLAND, 1962; SOUZA SANTOS et al., 1964), as reflexões (060) não foram cogitadas no estudo ora desenvolvido.

A difração de raios-X foi realizada percorrendo a região entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $2\theta = 65^\circ$ , uma vez que há interesse em identificar, além dos grupos de argilominerais, em especial as esmectitas, outros integrantes da associação mineral, componentes das argilas estudadas, na fração silte + argila<sup>1</sup>.

A alíquota da amostra “in natura” foi também submetida a tratamento com glicerina por gotejamento nas bordas da lâmina de vidro escavada, onde a amostra já havia sido previamente colocada. A amostra em seguida permaneceu em contato durante 72 horas com a glicerina em dessecador. A difração de raios-X, foi feita entre  $2\theta = 2^\circ$  e  $2\theta = 65^\circ$ .

### 2.3.2 - Avaliação da superfície específica e volume de poros

As superfícies específicas das argilas foram avaliadas através do método BET (Braunauer-Emmett-Teller) o qual mediu a adsorção isotérmica do N<sub>2</sub> baseada na equação BET. Experimentalmente o fluxo de mistura de N<sub>2</sub> + He passa sobre a partícula de argila (espécime seco pesando 1g) à temperatura próxima do ponto de ebulição de N<sub>2</sub>, quando uma camada monomolecular de N<sub>2</sub> é adsorvida na superfície da partícula. O volume de N<sub>2</sub> adsorvido dá informação

---

<sup>1</sup> Fração como definida na nomenclatura tecnológica, cujo limite superior corresponde ao diâmetro 0,074 mm.

quanto à área superficial onde a adsorção ocorreu. O método utilizado proporciona igualmente a determinação do volume poroso

### 2.3.3 - Cátions trocados (CT) e capacidade de troca de cátions total (CTC)

O procedimento químico de laboratório utilizado para se determinar os cátions trocados (CT) e a capacidade de troca de cátions total (CTC), consiste, em linhas gerais, em se tratar a argila diversas vezes em solução concentrada (3M) de acetato de amônio, pH 7, permitindo assim que todos os cátions trocáveis sejam substituídos pelo amônio. Depois de eliminar o excesso de acetato de amônio lavando com álcool etílico; a amostra é tratada com solução de hidróxido de sódio; a amônia (NH<sub>3</sub>) libertada é recolhida em volume padronizado de ácido sulfúrico, sendo essa posteriormente titulada em solução normalizada de hidróxido de sódio (SOUZA SANTOS, 1992).

Os cátions trocados, extraídos da argila foram identificados e dosados em soluções reunidas de acetato de amônio, após eliminação desse sal em ácido sulfúrico. Maior detalhamento da marcha analítica desse ensaio pode se verificado no Manual de Métodos de Análise do Solo da EMBRAPA, organizado por BARRETO et al. (1979).

## 2.4 - Ativação Ácida da Argila

### 2.4.1 - Velocidade de agitação da suspensão argila-solução ácida

A velocidade de agitação utilizada nos experimentos correspondeu a 500 rpm. Para a determinação da velocidade de agitação tomou-se como base a correlação de ZWIETRING (1959).

### 2.4.2 – Ensaio de ativação ácida

Atendendo recomendações de SOUZA SANTOS (op. cit.), foram considerados como fatores fixos relativos ao processo de ativação ácida de argilas esmectíticas: a granulometria (# 200 mesh = 0,074 mm) e a velocidade de agitação (500 rpm).

A argila foi colocada em contato com a solução ácida em proporções preestabelecidas. O aquecimento da polpa foi realizado em balão de fundo redondo de três bocas com capacidade para 2000 ml, em manta aquecedora com capacidade de até 300 °C. A temperatura de ensaios foi controlada por controlador e indicador de temperatura microprocessado (marca Coel), com precisão (em relação à faixa de escala) de  $0,3\% \pm 1$  dígito, utilizando termoresistência Pt 100, encapsulada em vidro Pyrex. A agitação foi efetuada com agitador de leitura digital (marca Heidolph), com resolução de 1 dígito e precisão de  $\pm 0,1\%$  do valor da rotação de trabalho; A agitação da polpa foi mantida sob velocidade constante de 500 rpm; lavagem da argila com água deionizada com pH e condutividade controlados e posterior filtração a vácuo em funil de Büchner, utilizando papel filtro quantitativo médio até que o filtrado revelasse pH igual ou próximo de 3. A secagem da argila foi realizada em estufa de circulação de ar a uma temperatura de 105 °C, por um período de 24 horas, para retirada da água intersticial. A desagregação e peneiramento foram realizadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm). Seguiu-se a colocação da alíquota em saco de polietileno com respectiva referência e condições de ensaio.

## 2.5 - Caracterização do Óleo de Soja

As determinações físico-químicas realizadas no presente estudo foram as mesmas adotadas pela indústria oleífera Bunge Alimentos, sediada no Complexo Industrial de Suape – Ipojuca – PE, no controle de qualidade do óleo de soja, e objetivaram a caracterização deste óleo antes e após descoramento pelas argilas ativadas LD-C-G e Tonsil Supreme 180 FF, esta última considerada como padrão.

As citadas determinações foram realizadas de acordo com as metodologias padronizadas discriminadas a seguir:

- Metais (Cobre, Chumbo, Ferro) e Fósforo:

Official Methods of Analysis of AOAC International –17th Edition, 2000.

Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos. Vol. 1. 3. ed. São Paulo, 1985.

- Acidez:

Official Methods of Analysis of AOAC International –17th Edition, Oils and Fats - Chapter 41, 2000.

- Sabões:

Food Chemicals Codex, Appendix VII: Fats and Substances Related- Soap, pg 827 - Fourth Edition –1996.

Official Methods of Analysis of AOAC International –17th Edition, 2000.

As determinações dos teores de clorofila *a* do óleo, antes e após a clarificação, possibilitaram a avaliação de remoção deste pigmento do óleo, a qual indica a eficiência de adsorção do agente adsorvente utilizado em concentrações variáveis.

## 2.6 - Descoramento do Óleo de Soja

### 2.6.1 - Velocidade de agitação da suspensão argila-óleo

A velocidade de agitação utilizada nos experimentos correspondeu a 800 rpm. Para a determinação da velocidade de agitação tomou-se como base a correlação de ZWIETRING (1959).

### 2.6.2 - Ensaio de descoramento

O procedimento para o ensaio de descoramento de óleo vegetal é estabelecido pelo método oficial da AOCS (AOCS-Cc8f-91(97)) e encontra-se sumarizado a seguir:

- o óleo deve ser seco a 60°C por 15 minutos sob vácuo;
- o vácuo deve ser interrompido com nitrogênio para a adição da argila;
- restaura-se o vácuo e eleva-se a temperatura até a temperatura desejada para a realização do ensaio.

O processo de descoramento do óleo foi realizado no mesmo sistema empregado em 2.4.2. O balão foi envolvido por papel laminado para uniformizar as temperaturas de ensaio e proteger o óleo contra a foto oxidação por incidência da luz ambiente. A agitação foi efetuada a uma velocidade constante de 800 rpm. A temperatura controlada de ensaio (100 °C) foi mantida com variação de +/- 2 °C com auxílio de um sistema de refrigeração de fluxo de água com controle de temperatura. Objetivando evitar o desencadeamento de processos oxidativos passíveis de se originar no óleo, o descoramento foi realizado com vácuo de 1,01 bar, e fluxo contínuo de 150 ml/min de nitrogênio de alta pureza (Figura II.2 e II.3).

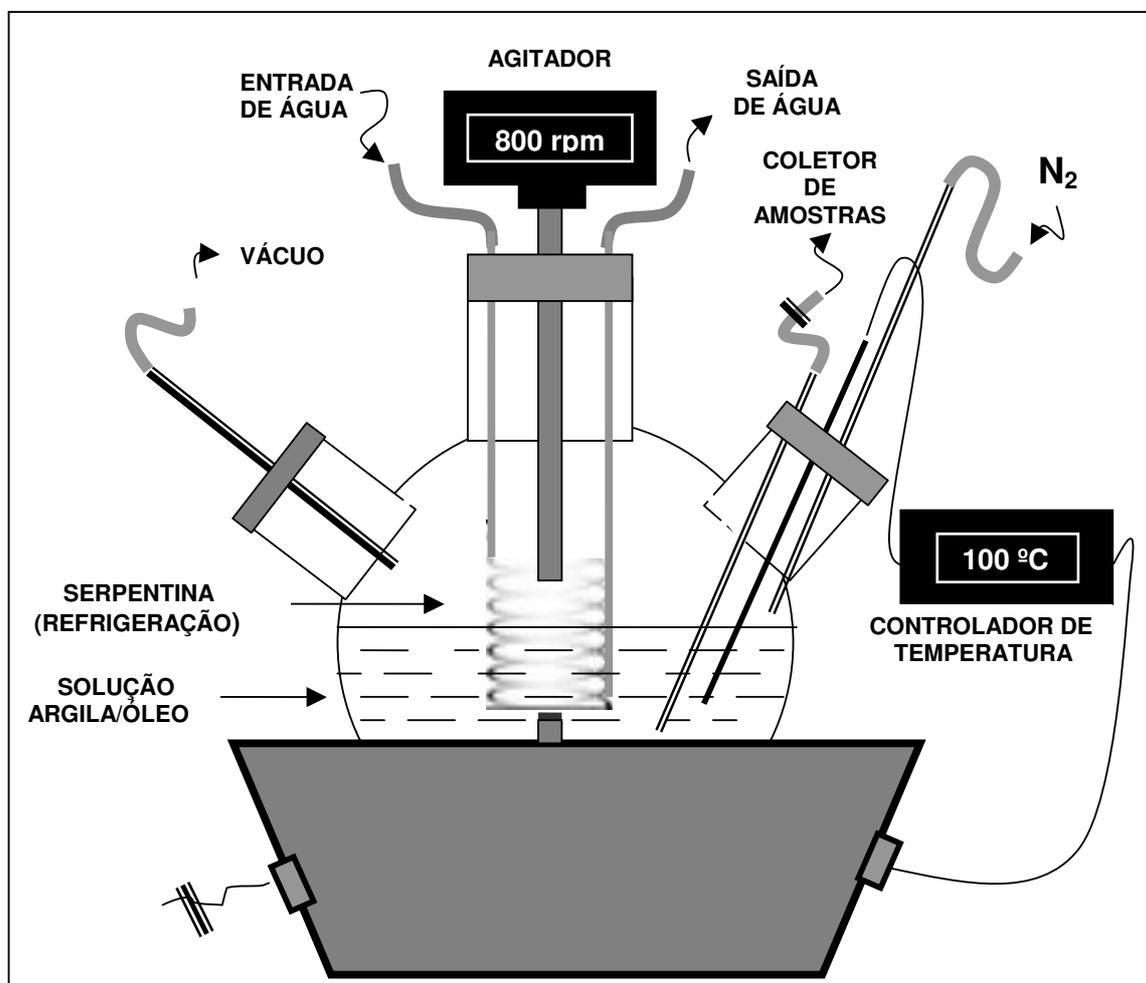


Figura II.2 - Esquema do aparato utilizado no processo de descoramento do óleo de soja.



Figura II.3 - Vista do aparato utilizado no processo de descoramento do óleo de soja.

## 2.7 - Otimização do Processo de Ativação Ácida da Argila

A eficiência do poder descorante de uma argila esmectítica natural está relacionada com o tipo de cátion presente. Os cátions indesejáveis podem ser substituídos em processo de ativação ácida, podendo capacitar a argila a promover remoção de pigmentos e impurezas presentes em óleos vegetais e minerais.

Em um estudo preliminar o processo de ativação ácida da argila LD-C-G, foi avaliado pelo autor do presente trabalho, utilizando um planejamento fatorial  $2^3$  sugerido por BARROS NETO et al. (1995), em que os fatores, variando em dois níveis, corresponderam à temperatura (T), densidade da polpa (d) definida pela relação ponderal argila/solução ácida (solução ácida 1:1, volume/volume) e tempo de ataque do ácido (t) (BARAÚNA e SOUZA SANTOS, 1996). Os níveis para cada variável, selecionados de forma aleatória, foram 2 e 6 horas para o tempo de ataque, 50 °C e 100 °C para a temperatura e densidade da polpa, variando na proporção ponderal argila/solução ácida de 1:1,5 para 1:2,5. A solução assim

preparada foi completada com água deionizada até o volume de 1000 ml.

Os resultados mostraram que a variável temperatura apresentou o efeito mais significativo do poder descorante da argila. O efeito do tempo de ataque da solução ácida foi apenas um pouco superior ao erro aleatório, estimado através de medidas repetidas, e a variável densidade da polpa não se mostrou significativa nos níveis estudados.

Os resultados obtidos por BARAÚNA & SOUZA SANTOS (1996) orientaram o presente estudo no sentido da realização de um novo planejamento de experimentos, considerando apenas as variáveis temperatura e tempo de ataque, de forma a conseguir-se a otimização do poder descorante das argilas, estudo de interesse no presente trabalho.

O poder adsorativo das argilas foi aferido, portanto, pela capacidade de clarificação do óleo de soja mediante a utilização da técnica experimental de planejamento fatorial a dois níveis e três fatores. Na otimização do poder descorante das argilas foi utilizada a metodologia de análise de superfície de resposta.

O emprego das técnicas mencionadas permitiu a obtenção do valor otimizado do poder descorante das argilas possibilitando uma comparação com o poder descorante da argila ativada por ácido, de origem mexicana (Tonsil Supreme 180 FF), atualmente utilizada na indústria oleífera nacional.

## 2.7.1 - Procedimento experimental

### 2.7.1.1 - Ativação ácida da argila

Tendo em vista que a densidade da polpa foi definida como variável não interferente no poder descoramento das argilas ativadas por BARAÚNA & SOUZA SANTOS (op. cit.), a ativação ácida no presente estudo foi realizada, portanto, considerando o menor nível desse fator (relação argila:solução ácida = 1:1,5). Sendo assim, foram colocadas em contato 150 g de argila e 225 g de solução 1:1 de ácido clorídrico P.A. (volume/volume), que foram pesados em balança analítica, colocadas em um balão de fundo redondo de três bocas com capacidade para 2000 ml. Completou-se a solução com água deionizada até o volume de 1000 ml e

o volume foi mantido sob agitação de 500 rpm, à temperatura ambiente, até homogeneização. O aquecimento da polpa foi realizado em manta aquecedora com capacidade de até 300° C, nas temperaturas preestabelecidas (50° C, 75° C e 100° C), controlada de acordo com o procedimento descrito em 2.4.2 e agitada sob velocidade constante nos tempos predeterminados. O ácido clorídrico foi escolhido porque, ao contrário do ácido sulfúrico, tem capacidade de eliminar a gipsita presente e ter menor custo. A lavagem da argila com água deionizada com pH e condutividade controlados e posterior filtração a vácuo em funil de Büchner, utilizou papel filtro quantitativo médio até que o filtrado revelasse pH igual ou próximo de 3. A secagem da argila foi realizada em estufa de circulação de ar a uma temperatura de 100 °C, por um período de 24 horas, para retirada da água intersticial. A desagregação e o peneiramento ocorreram em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm).

#### 2.7.1.2 - Determinação do poder descorante da argila

As alíquotas da amostra LD-C-G “in natura” submetidas a experimentos de ativação ácida, segundo estruturação de um planejamento fatorial de dois níveis e dois fatores, incluindo-se o ponto central, foram realizados com repetições autênticas (Figura II.4). Nesse estudo foram controladas diversas fontes de variação como a condutividade e o pH da água de lavagem, o pH do filtrado, a velocidade de agitação e a temperatura. A leitura da cor do óleo foi realizada em um tintômetro Lovibond, modelo PFX 995, eletrônico de leitura digital, que apresenta maior sensibilidade e precisão que o instrumento analógico usado nos experimentos preliminares.

#### 2.8 - Processo de Descoramento do Óleo de Soja. Estabelecimento do Equilíbrio e da Cinética da Adsorção

Com o objetivo de avaliar o comportamento cinético do processo de adsorção, oito amostras de óleo, com massas individuais correspondentes a aproximadamente 800 g, foram postas em contato com oito amostras de argilas

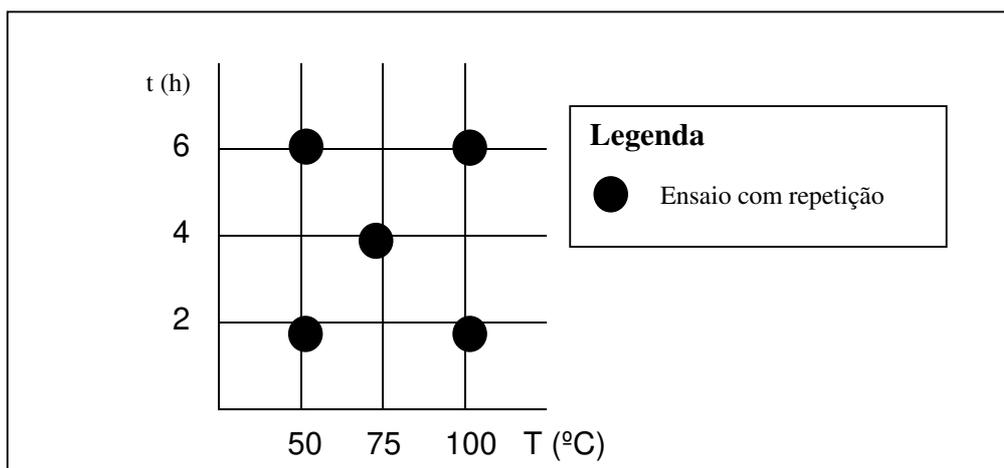


Figura II.4 - Planejamento fatorial da ativação ácida da amostra LD-C-G.

ativadas sob agitação, temperatura, vácuo e fluxo de nitrogênio controlados. As massas das amostras, tanto da argila LD-C-G ácido-ativada, quanto da Tonsil Supreme 180 FF, satisfizeram ao equivalente a 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7% e 0,8% da massa de cada amostra de óleo correspondente. A argila LD-C-G depois de submetida à condição experimental ótima da ativação ácida (sub-item 2.7.1.1), ou seja, aquela cuja temperatura correspondeu a 100 °C, foi utilizada nos ensaios de descoramento.

A adição de nitrogênio foi mantida a um fluxo de 150 ml/min. Inicialmente, o óleo colocado no balão foi agitado na rotação de (800 rpm), e aquecido até a temperatura de 60° C, mantida por quinze minutos, sob vácuo, e em atmosfera de nitrogênio, objetivando retirar a umidade presente no óleo. Posteriormente, a temperatura foi elevada até 100° C. Atingida essa temperatura o vácuo foi interrompido, mantendo-se o fluxo de nitrogênio, para permitir a adição da argila ativada (Figura II.5); A solução argila/óleo foi aquecida sob agitação constante durante 25 minutos. Nessa etapa a agitação processou-se a 800 rpm para favorecer uma melhor condição de adsorção. A coleta das amostras foi realizada em intervalos de tempo correspondentes a 0,50 minuto, 1,00 minuto, 1,50 minutos, 2,00 minutos, 3,00 minutos, 4,00 minutos, 7,00 minutos, 10,00 minutos, 15,00 minutos, 20,00 minutos e 25,00 minutos. O vácuo foi interrompido quando da coleta das amostras, momento em que foi mantido o fluxo de nitrogênio. Foram coletados, por amostra, o equivalente a 5 ml da solução argila/óleo com o objetivo

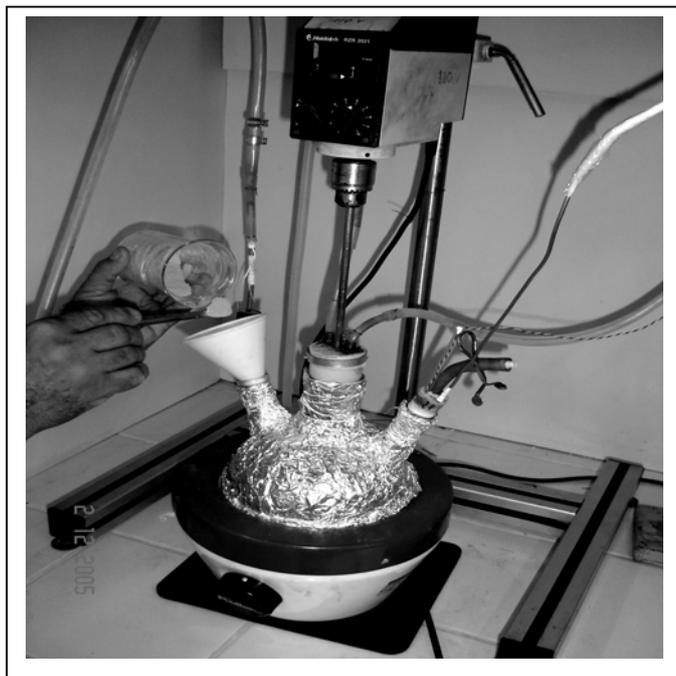


Figura II.5 - Adição da argila descorante.

de não proporcionar alteração na concentração da solução inicial. As amostras coletadas permaneceram em um banho de gelo, até serem submetidas à separação argila/óleo (Figura II.6).



Figura II.6 - Banho de gelo objetivando interromper o processo de adsorção.

O óleo foi separado da argila por centrifugação a 2500 rpm, durante um tempo de 20 minutos, utilizando-se uma centrífuga de marca Fanem, modelo 206 R.

Foram feitas leituras ( $C_A$ ), nos tempos determinados, dos teores de clorofila-*a* remanescente nas amostras de óleo descorado, usando o tintômetro Lovibond eletrônico, de leitura digital, marca Tintometer, PFX 995. O Lovibond PFX 995 funciona como um colorímetro contendo uma fonte de luz e um colimador padronizados, uma câmara de amostras, um detector de luz, um monocromador e um processador.

Comprimentos de onda de amplitude entre 420 - 710 nm são isolados pelos 16 filtros de interferência de banda de passagem estreita, selecionados automaticamente numa seqüência rápida. Os filtros têm transmissões máximas à média de 20 nm de separação, mas o sistema de medição está programado para interpolar os valores de transmissão para faixas de onda a intervalos de 5 nm (Figura II.7).



Figura II.7 - Tintômetro Lovibond PFX 995.

Com os dados da concentração ( $C_A$ ), obtidos em mg/L foram construídas as curvas  $C_A$  versus tempo para o equilíbrio do processo de descoloramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF

nas diferentes concentrações, tomando como base o componente clorofila *a* (Figuras IV.6 e IV.7).

## 2.9 - Avaliação da Acidez dos Adsorventes

Com o objetivo de avaliar a acidez dos adsorventes, os mesmos (argilas LD-C-G “in natura”, LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF) foram submetidos a correntes gasosas saturadas em n-butilamina durante 60 minutos em aparato representado esquematicamente na Figura II.8.

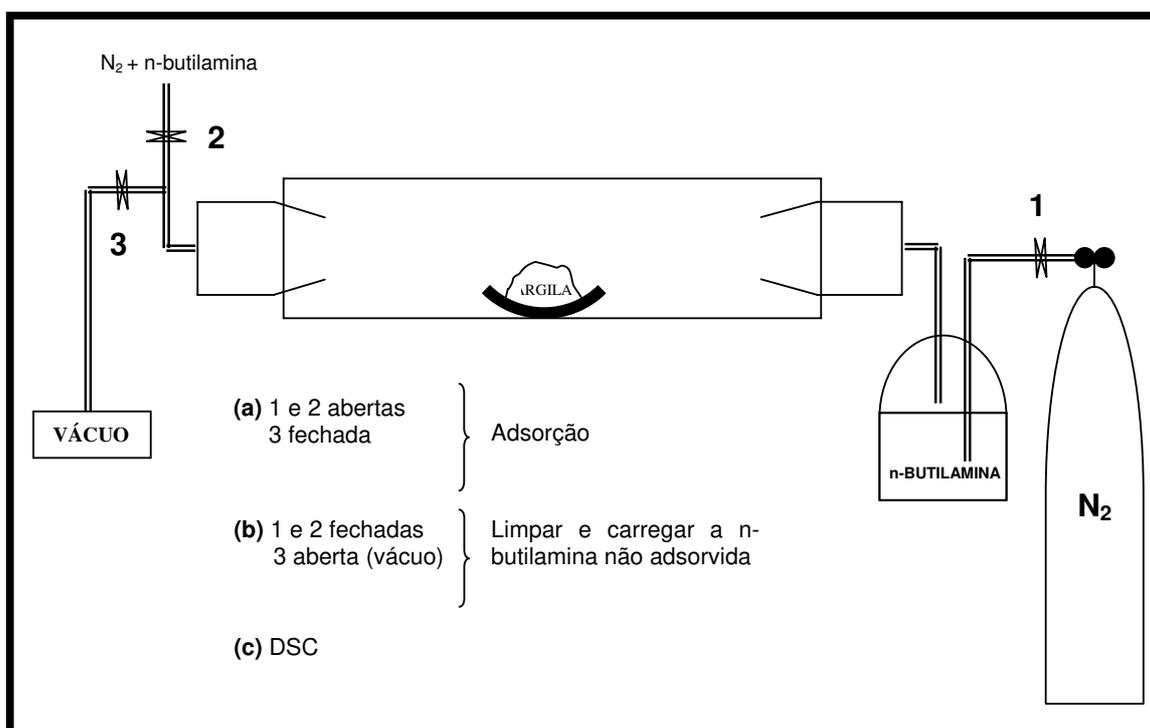


Figura II.8 - Preparação dos adsorventes (argilas LD-C-G “in natura”, LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Spreme 180 FF) com n-butilamina.

## **CAPÍTULO III**

# **MODELAGEM MATEMÁTICA** **DO PROCESSO ADSORTIVO**

## CAPÍTULO III - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO ADSORTIVO

### 3.1 - Modelagem e Estimação dos Parâmetros do Processo de Adsorção no Descoramento de Óleo de Soja

A evolução de um processo adsortivo envolve a ocorrência de etapas cinéticas inerentes aos processos de transferência de massa interfases e internas, no interior do sólido adsorvente, e concernentes às interações fluido-sólido. No decorrer das interações os adsorvatos presentes na fase ou nas fases fluidas em contato com o sólido transferem-se externa e internamente à estrutura porosa deste e adsorvem sobre sítios ativos superficiais. Quando da dessorção estes migram da superfície, fluem por difusão para o exterior do sólido, onde se transferem para a fase ou fases fluidas. Simultaneamente, efeitos térmicos devido às interações são transmitidos no interior e no exterior do adsorvente.

#### 3.1.1 - Cinética e equilíbrio de adsorção

As hipóteses de base que orientam o comportamento fenomenológico dos processos de adsorção fluido-sólido que compõem as etapas de interação na superfície do catalisador recorrem às teorias de adsorção de Freundlich e Langmuir cujas bases assim se apresentam:

- a adsorção ocorre com o adsorvato interagindo com a superfície do adsorvente em sítios ativos, com cada sítio adsorvendo uma só molécula;
- a adsorção ocorre de forma localizada em sítios ativos e os componentes adsorvidos não interagem;
- a adsorção se completa quando a superfície estiver recoberta por uma monocamada molecular dos componentes adsorvidos;
- os processos de adsorção e dessorção são ativados;
- adsorção e dessorção compõem o processo de forma dinâmica, associando velocidades diretas de adsorção e inversas de dessorção no sentido do estabelecimento do equilíbrio.

Avaliando-se o processo de adsorção segundo as premissas citadas considera-se interação entre o adsorvato  $A$  e os sítios ativos na superfície  $s$  do sólido, representando-se o fenômeno por uma equação típica de interação reversível, no qual ocorre evolução cinética com possibilidade de equilíbrio entre as etapas de adsorção e dessorção, assim expressando-se :



Definindo-se as concentrações  $C_A(\text{mg.L}^{-1})$  e  $q_A(\text{mg.L}^{-1})$  de um único componente adsorvato nas fases fluida e sólida adsorvente, são apresentadas suas taxas de adsorção ( $r_{aA}, \text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e dessorção ( $r_{dA}, \text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) :

$$r_{aA} = k_{aA} C_A^n (q_{Am} - q_A) \quad (8)$$

$$r_{dA} = k_{dA} q_A \quad (9)$$

sendo  $q_{Am}$  a concentração máxima adsorvida e  $q_{Am} - q_A$  representando a concentração de sítios não ocupados. Na forma cinética, introduzindo-se as taxas de adsorção e dessorção, expressa-se (8) e (9) nas formas seguintes :

$$\left(\frac{dq_A}{dt}\right)_a = k_{aA} C_A^n (q_{Am} - q_A) \quad (10)$$

$$\left(-\frac{dq_A}{dt}\right)_d = k_{dA} q_A \quad (11)$$

A taxa líquida de adsorção, representando a cinética do processo, pode assim se apresentar:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{aA}C_A^n(q_{Am} - q_A) - k_{dA}q_A \quad (12)$$

Estabelecido o equilíbrio ( $r_{aA} = r_{dA}$ ) obtém-se :

$$k_{aA}C_A^n(q_{Am} - q_A)|_{eq} = k_{dA}q_A|_{eq} \quad (13)$$

a qual, com  $K_A = k_{aA}/k_{dA}$  , pode ser reescrita segundo a forma da isoterma de Langmuir seguinte :

$$\frac{q_A}{q_{Am}}|_{eq} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n}|_{eq} \quad (14)$$

### 3.1.2 - Aplicação ao Processo de Adsorção no Descoramento de Óleo de Soja

A aplicação do modelo de Langmuir-Freundlich para a adsorção de pigmentos do óleo de soja referenciando a clorofila como componente modelo, permite a quantificação da constante de adsorção ( $K_A$ ), da quantidade adsorvida máxima ( $q_{Am}$ ) e do parâmetro de Freundlich ( $n$ ).

Procede-se de modo a se aplicar as equações (10) e (14) que representam os comportamentos do processo adsorptivo durante a evolução cinética e ao se atingir o equilíbrio de adsorção fluido-sólido.

### 3.1.3 - Balanço de massa no adsorvedor descontínuo

A equação diferencial resultante da aplicação da Equação (10) no balanço de massa do pigmento no adsorvedor descontínuo (15) é integrada e pode ser preferencialmente posta na sua forma linear. Considerando este caso e igualmente a equação de equilíbrio de adsorção (Eq. 14), as quais serão ajustadas aos dados experimentais, tais ajustes devem garantir às estimações dos parâmetros do processo. Alternativamente a equação diferencial (10) pode ser representada via diferenças finitas, segundo uma forma linear, permitindo a estimacão prévia dos parâmetros cinéticos, considerados de inicialização, tendo em vista o carácter de aproximação deste método.

$$-V_L \frac{dC_A}{dt} = M_s \frac{dq_A}{dt} \quad (15)$$

Considerando que,

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{aA} \left[ C_A^n \left( 1 - \frac{q_A}{q_{Am}} \right) - \frac{1}{K_A} \frac{q_A}{q_{Am}} \right] \quad (16)$$

Consegue-se uma nova expressão para a Equação (15)

$$-V_L \frac{dC_A}{dt} = M_s \left\{ k_{aA} \left[ C_A^n \left( 1 - \frac{q_A}{q_{Am}} \right) - \frac{1}{K_A} \frac{q_A}{q_{Am}} \right] \right\} \quad (17)$$

Sendo,  $(C_A - C_{A0}) V_L / M_s = q_A$  obtém-se:

$$\frac{dC_A}{dt} = k'_{aA} \left[ C_A^n \left( q_{Am} - \frac{(C_{A0} - C_A) V_L}{M_s} \right) - \frac{(C_{A0} - C_A) V_L}{M_s K_A} \right] \quad (18)$$

A integração da Equação (18) proporciona a descrição cinética do processo adsorptivo em sistema descontínuo expressando  $C_A = f(t)$ , incluindo os parâmetros  $k'_{aA}$ ,  $q_{Am}$  e  $K_A$ .

Em (18)  $k'_{aA} = M_S k_{aA} / V_L q_{Am}$ .

No equilíbrio de adsorção escreve-se na forma seguinte a Equação (14):

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{q_{Am} K_A} \left( \frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{q_{Am}} \quad (19)$$

Conhecido  $n$ , tem-se os coeficientes angular e linear, respectivamente  $1/q_{Am} K_A$  e  $1/q_{Am}$ .

**CAPÍTULO IV**

**RESULTADOS E**  
**DISCUSSÃO**

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Caracterização das Argilas Adsorventes

As características físicas e químicas das argilas adsorventes foram realizadas através de análises por difração de raios X, de área superficial específica e volume de poros e análise dos cátions trocáveis (CT). Adicionalmente, a acidez superficial dos adsorventes foi avaliada na direção do estabelecimento da relação com as afinidades pigmento-argila.

#### 4.1.1 - Análise mineralógica por difração de raios X

As análises realizadas por difratometria de raios X com amostras da argila LD-C-G “in natura”, glicerizada e ácido-ativada e com amostras da argila Tonsil Supreme 180 FF objetivaram definir as respectivas composições mineralógicas e constatar a presença de argilominerais do grupo da esmectita na assembléia mineral da argila LD-C-G “in natura”.

Os minerais constituintes das amostras das argilas analisadas foram identificados com base nas reflexões de maiores intensidades, para o caso das amostras LD-C-G natural e ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF (Figuras IV.1, IV.2 e IV.3). No que se refere à amostra glicerizada levou-se em consideração a expansão de  $d = 14,96 \text{ \AA}$  para  $d = 18,01 \text{ \AA}$  como critério de identificação (Figura IV.4).

A argila LD-C-G revelou as linhas de interferência basais do grupo das esmectitas na amostra natural ( $d = 14,96 \text{ \AA}$ ), glicerizada ( $d = 18,01 \text{ \AA}$ ) e ácido-ativada ( $15,22 \text{ \AA}$ ). Foram identificadas, ainda, reflexões basais dos grupos das micas ( $d = 10,04 \text{ \AA}$ ) e do grupo das caulinitas ( $d = 7,07 \text{ \AA}$ ). Além das reflexões basais dos argilominerais foram observadas reflexões da gipsita ( $d = 6,01 \text{ \AA}$ ); do quartzo ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ); da calcita ( $d = 3,01 \text{ \AA}$ ).

A identificação por difração de raios-X mostrou que a argila LD-C-G é constituída por uma mistura de argilominerais dos grupos das esmectitas, das micas e da caulinita.

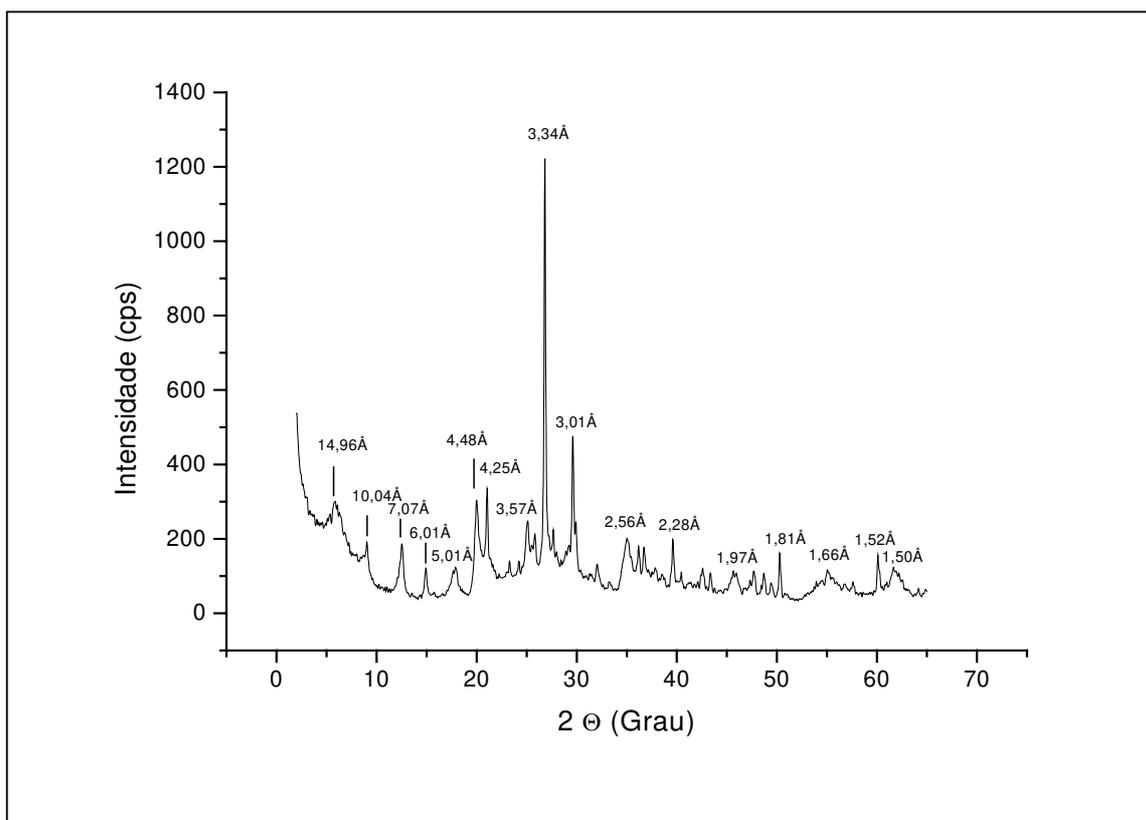


Figura IV.1 - Difratoograma da argila LD-C-G "in natura" (radiação  $K \alpha$  do cobre).

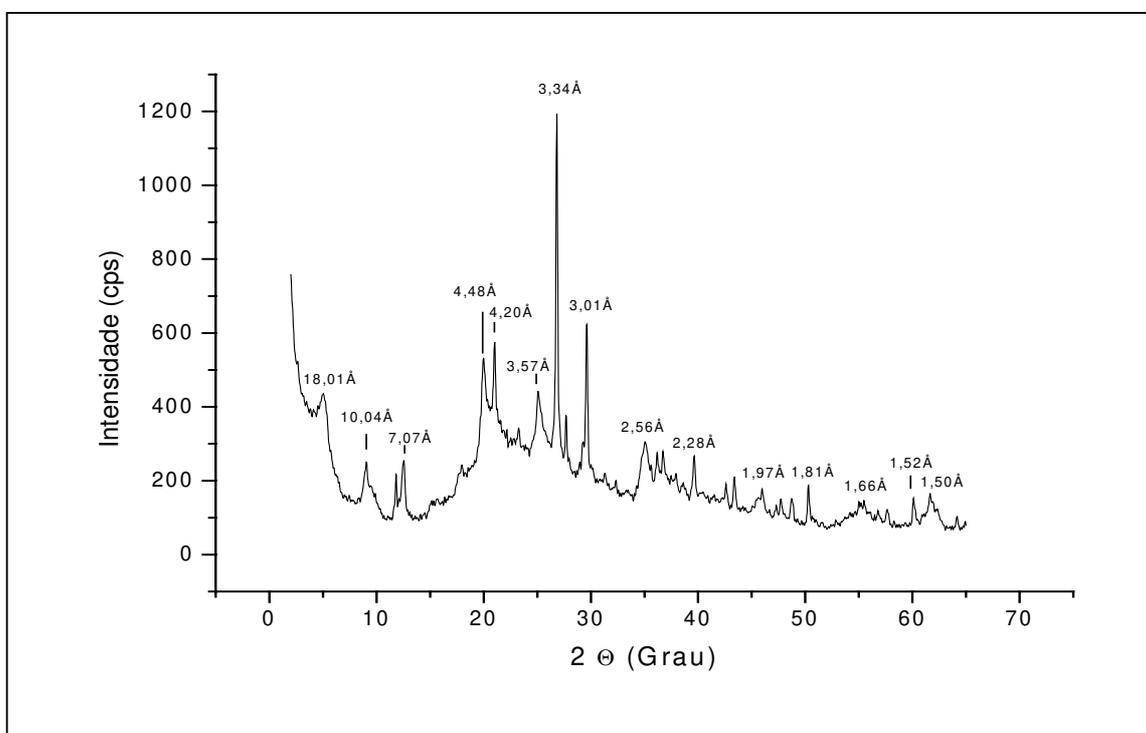


Figura IV.2 - Difratoograma da argila LD-C-G glicerizada (radiação  $K \alpha$  do cobre).

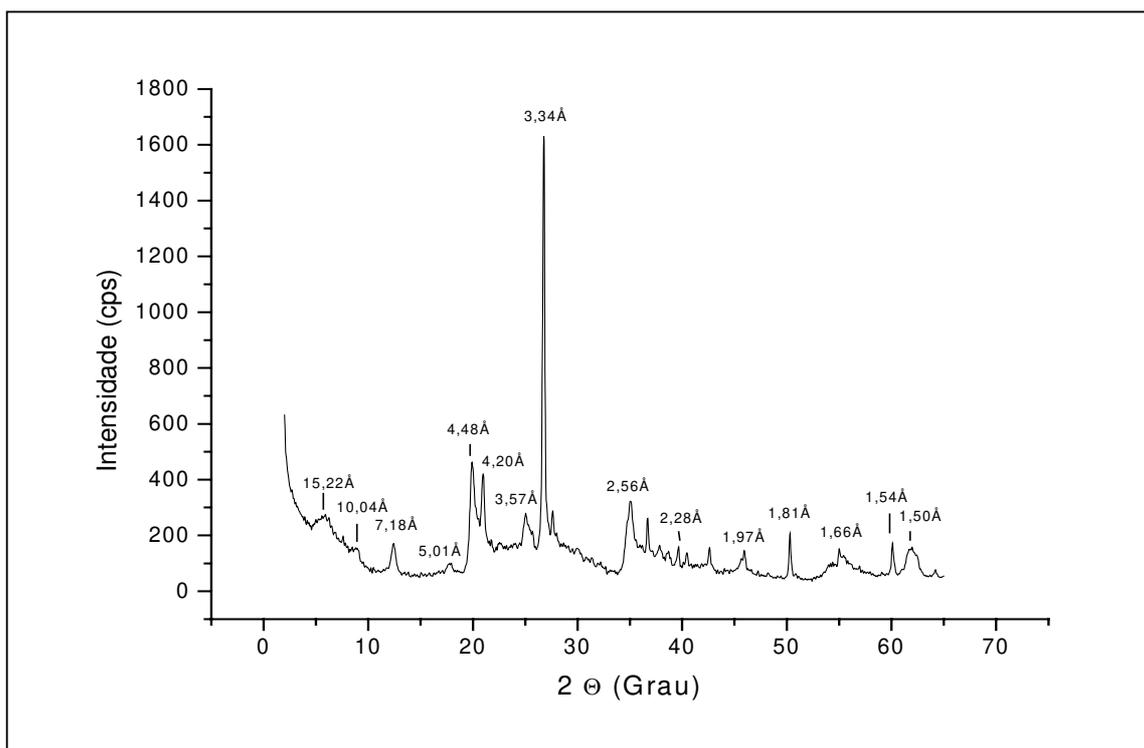


Figura IV.3 - Difratograma da argila LD-C-G ácido-ativada (radiação  $K \alpha$  do cobre).

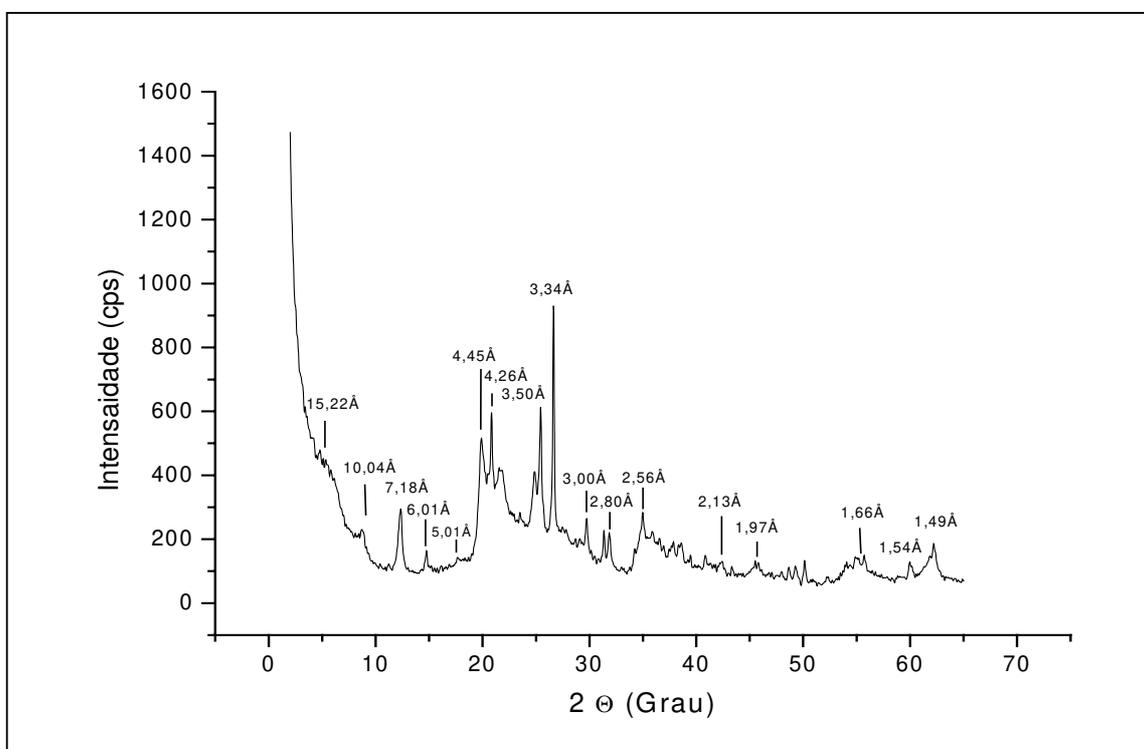


Figura IV.4 - Difratograma da argila Tonsil Supreme 180 FF (radiação  $K \alpha$  do cobre).

O grau de abundância relativa das esmectitas das micas e da caulinita é, nessa mesma ordem, genericamente e gradativamente decrescente.

O pico que caracteriza a reflexão basal da mica identificada em  $d = 10,04 \text{ \AA}$  apresenta assimetria e é mais aberto na direção dos valores crescentes de  $d_{001}$  (decrescentes do ângulo  $2\theta$ ), o que caracteriza o mineral illita. As illitas são normalmente detríticas e apresentam o pico pontiagudo a  $d = 10 \text{ \AA}$  assimétrico.

O difratograma da argila LD-CG ácido-ativa, permitem observar reduções das intensidades das reflexões correspondentes ao plano 001 onde intervém a rede de íons  $O^{2-}$ , sugerindo que o ataque ácido fez perder a cristalinidade do material. Corroborando com essa observação o alargamento da reflexão  $d_{001}$  da esmectita na argila LD-C-G ácido ativada sugerindo que a cristalinidade do argilomineral esmectita foi diminuída com a ativação ácida.

As reflexões  $d_{001}$  na amostra ácido-ativada exibem um espaçamento reticular similar aos espaçamentos produzidos por substituição de cátions na argila "in natura" por  $Al^{3+}$  ( $d = 15,22 \text{ \AA}$ ), sugerindo a possibilidade de que parte do  $Al^{3+}$  extraído durante as primeiras etapas da ativação permaneceram nas posições de intercâmbio (reprecipitação) produzindo um espaçamento entre camadas comparável ao obtido por troca catiônica.

A argila Tonsil Supreme 180 FF revela reflexões basais dos argilominerais dos grupos das esmectitas ( $15,22 \text{ \AA}$ ), micas illita ( $10,18 \text{ \AA}$ ) e muscovita ( $4,26 \text{ \AA}$ ) e das caulinitas ( $7,18 \text{ \AA}$ ). Além dos minerais de argila está presente o mineral quartzo ( $3,34 \text{ \AA}$ ) e gipsita ( $2,13 \text{ \AA}$ ,  $2,80 \text{ \AA}$ ,  $3,00 \text{ \AA}$  e  $6,01 \text{ \AA}$ ).

A argila esmectítica (LD-C-G) deve ter sido originada a partir de rochas ricas em silício, alumínio ou ferro, contendo magnésio como constituinte, ou em contato com águas que o continham, alterando-se em meio aquoso correspondente ao ambiente lacustre, em que o cátion predominante era o cálcio. A caulinita origina-se a partir de rochas ricas em silício e alumínio em ambiente ácido, sem outros cátions em quantidades apreciáveis. As condições ambientais reinantes tanto intra como extra-bacia eram incompatíveis para a sua geração. A caulinita existente na argila esmectítica do Membro Romualdo provavelmente evoluiu a partir da mica existente, cuja origem pressupõe a co-participação do

potássio na soma dos íons presentes. Essas suposições coincidem com as generalizações feitas por GRIM (1968) para prever os produtos de decomposição de rochas em condições de drenagem restrita e de retenção de águas de lixiviação que contêm as substâncias dissolvidas, válidas para ambientes lacustres.

#### 4.1.2 - Avaliação da área superficial e de poros

Visando à verificação do comportamento da área superficial e da estrutura porosa das argilas, por influência da ativação ácida da argila LD-C-G “in natura”, foram feitas análises em BET-N<sub>2</sub>, quantificando-se Sp, S<sub>μp</sub>, dp, Vp. A análise dos resultados obtidos a partir das análises realizadas nas argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF permitiu uma avaliação comparativa do comportamento desses materiais segundo os citados parâmetros. Os resultados das análises encontram-se sumarizados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Área superficial específica e volume de poros das argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

<b>ADSORVENTES</b> <b>PARÂMETROS</b>	<b>ARGILA LD-C-G</b> <b>“IN NATURA”</b>	<b>ARGILA LD-C-G</b> <b>ÁCIDO-ATIVADA</b>	<b>TONSIL SUPREME</b> <b>180 FF</b>
<b>ÁREA SUPERFICIAL</b> <b>ESPECÍFICA (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	31,73	156,71	172,64
<b>ÁREA DE MICROPOROS</b> <b>(m<sup>3</sup>)</b>	31,73	38,23	13,52
<b>ÁREA SUPERFICIAL</b> <b>EXTERNA (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	0,00	118,48	159,12
<b>VOLUME DE MICROPOROS</b> <b>(cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	0,02	0,02	0,01
<b>DIÂMETRO MÉDIO DO</b> <b>PORO (Å)</b>	83,29	52,06	72,24

Os dados da Tabela IV.1 mostram que, após ativação ácida da argila LD-C-G “in natura”, verificou-se um discreto aumento do volume de microporos. e um aumento de 4,9 vezes na área superficial específica, que corresponde à soma das áreas de microporos e superficial externa.

A área superficial específica da argila LD-C-G “in natura” corresponde à área de microporos. O aumento da área superficial específica após ativação correspondeu, significativamente, ao surgimento da área superficial externa. A argila Tonsil Supreme 180 FF revelou área superficial específica pouco superior à da argila LD-C-G ácido ativada, com menor área e volume de poros. A argila Tonsil Supreme 180 FF tem área superficial específica superior à da argila LD-C-G ácido ativada, com pouca diferença entre valores. A área superficial específica da argila LD-C-G após ativação ácida foi desenvolvida a partir provavelmente de delaminação, considerando que a área superficial específica da argila “in natura” corresponde, praticamente, à área de microporos que não sofreu alteração após ativação ácida.

Magnésio, alumínio e sódio presentes na argila-padrão Tonsil Supreme 180 FF em forma de cátions trocáveis, com valores comparativamente elevados em relação aos teores respectivos revelados pela argila LD-C-G ácido-ativada, provavelmente contribuíram para o desenvolvimento de um maior número de sítios ácidos e, conseqüentemente, maior acidez de superfície na argila-padrão.

#### 4.1.3 - Cátions trocáveis (CT) e capacidade de troca de cátions (CTC)

Análises químicas permitiram determinar o teor de cátions trocáveis presentes nas argilas LD-C-G “in natura” e ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF. Os resultados das análises encontram-se na Tabela IV.2

Tabela IV.2 - Cátions trocáveis (CT) e Capacidade de troca de cátions (CTC).

AMOSTRAS	CT (meq/100g)						CTC (meq/100 g)	pH
	Ca	Mg	Na	K	Al	H		
LD-C-G “IN NATURA” ANÁLISES LD-C-G	67,50	12,80	5,60	1,60	0,00	-	87,5	7,10
ANÁLISES ATIVADAS LD-C-G	0,50	1,05	0,06	0,31	7,50	6,36	15,8	3,06
TONSIL SUPREME 180 FF	3,50	0,70	0,60	0,84	10,30	8,00	23,94	3,10

A argila LD-C-G “in natura” é policatiônica com predominância do íon cálcio em relação aos demais cátions presentes. Os cátions cálcio, magnésio, sódio e potássio mostram, nessa mesma ordem, valores decrescentes. Não foi detectado alumínio como cátion trocável na argila “in natura”.

As argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF revelam presença de alumínio como cátion trocável, sugerindo que este cátion foi desalojado pelo  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ) do interior da estrutura do cristal da esmectita e migrou para a região intercamada do argilomineral. Esta suposição corrobora com o fato de que, após ativação ácida, o espaçamento intercamadas, originalmente de 14,96 Å, foi aumentado para 15,22 Å (Figuras IV.1 e IV.3).

Comparativamente, as argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF diferenciam-se significativamente no que se refere ao teor do cátion cálcio, magnésio e sódio.

#### 4.2 - Caracterização do Óleo de Soja

Parâmetros químicos que podem sofrer influência durante o processo de descoramento do óleo vegetal foram analisados a partir de amostras do óleo de soja degomado e descorado pelas argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF. O peso da amostra tomada para o ensaio, levou a limites inferiores de quantificação diferentes, para cada condição de ensaio, em função dos limites inferiores de detecção do equipamento, exceto para o caso do ferro. Os elementos foram determinados por Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma indutivamente acoplado - ICP-AES. Os resultados estão expressos sobre o peso da amostra na base úmida e constam da Tabela IV.3.

Com exceção do ferro, todos os metais revelaram teores, em todas as amostras, abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado para leitura. Parte do ferro foi retirada na clarificação pelas argilas em estudo com maior eficiência para a argila Tonsil. A argila Tonsil alterou a acidez do óleo degomado, que permaneceu constante com o uso da argila LD-C-G ácido-ativada após o processo de descoramento. Os sabões foram totalmente retirados no processo de

degomagem do óleo cru. Os ácidos graxos permaneceram inalterados após descoramento do óleo vegetal.

Tabela IV.3 - Parâmetros químicos do óleo de soja antes e após descoramento pela argila LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

DETERMINAÇÕES	ÓLEO		
	Degomado	Descorado	
		Com 0,8 % de Argila LD-C-G ácido-ativada	Com 0,8 % de Tonsil Supreme 180 FF
Chumbo (em Pb)	< 0,87 mg/kg	< 0,84 mg/kg	< 0,85 mg/kg
Cobre (em Cu)	< 0,30 mg/kg	< 0,28 mg/kg	< 0,29 mg/kg
Ferro (em Fe)	0,98 mg/kg	0,80 mg/kg	0,68 mg/kg
Fósforo (em P)	< 0,99 mg/kg	< 0,99 mg/kg	< 0,99 mg/kg
Sabões	ND*	ND*	ND*
Acidez livre (em ácido oléico)	0,04 %	0,04 %	0,06 %
Gorduras Totais	99,95 %	99,95 %	99,95 %
Ácidos graxos saturados	19,14 %	19,09 %	19,15 %
Ácidos graxos monoinsaturados	26,60 %	27,00 %	27,17 %
Ácidos graxos poliinsaturados	49,81 %	49,46 %	49,22 %

(\*) ND = Não determinado

#### 4.3 – Otimização do Processo de Ativação Ácida da Argila

Com as argilas ativadas nas condições estabelecidas foram realizados os correspondentes descoramentos do óleo vegetal por um tempo de contato argila-óleo de 25 minutos, cujas leituras da cor encontram-se na Tabela IV.4. A Tabela IV.5 sumariza os valores das leituras obtidas a partir da clarificação do óleo semi-refinado utilizando a argila Tonsil, e as cores originais do óleo semi-refinado.

A Tabela IV.6 apresenta os efeitos principais e de interação entre as variáveis com seus respectivos erros-padrão calculados através das repetições autênticas realizadas em cada ensaio representado na Tabela IV.4. Para cálculo dos efeitos foram levados em consideração os valores correspondentes à leitura da cor amarela, após o ensaio de descoramento do óleo, levando em conta que a cor vermelha mostrou variabilidade não significativa no mesmo ensaio.

Tabela IV.4 - Resultado do descoramento do óleo de soja pela amostra LD-C-G ácido-ativada nas diferentes condições experimentais.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA AMOSTRA NA ATIVAÇÃO	CORES VERMELHA E AMARELA DO ÓLEO APÓS DESCORAMENTO					
	RESPOSTA		REPETIÇÃO		MÉDIA	
	VERM.	AMAR.	VERM.	AMAR.	VERM.	AMAR.
2 horas e 50 °C	1,0	21,0	1,3	26,0	1,2	23,5
2 horas e 100 °C	1,0	13,0	1,2	13,0	1,2	13,0
4 horas e 75 °C	1,0	21,0	1,2	14,0	1,1	17,5
6 horas e 50 °C	1,2	28,0	1,2	22,0	1,2	25,0
6 horas e 100 °C	0,9	8,4	1,1	11,0	1,0	9,7

Tabela IV.5 – Cores do óleo semi-refinado antes e após o descoramento pela argila Tonsil.

AMOSTRA	CORES DO ÓLEO		MÉDIAS		DESVIO PADRÃO (COR AMARELA)
	VERM.	AMAR.	VERM.	AMAR.	
Tonsil	0,90	13,90	0,96	13,07	0,695
	0,90	12,50			
	0,90	13,20			
	0,90	13,30			
	0,90	13,50			
	1,10	12,00			
Óleo	3,10	70,00			

Tabela IV.6 - Efeitos calculados para o planejamento representado na Figura II.4.

<b>Média</b>	17,8 ± 1,05
<b>Efeitos principais</b>	
1 (Temperatura)	-12,9 ± 2,1
2 (Tempo de ataque)	-0,9 ± 2,1
<b>Interação de dois fatores</b>	
12	2,4 ± 2,1

O intervalo com 95% de confiança para cada efeito é calculado multiplicando-se o erro padrão (2,1) pelo valor tabelado da distribuição t-Student com 4 graus de liberdade (2,776), resultando no valor de 5,8. São considerados estatisticamente significativos os efeitos cujos valores absolutos excedem este número. Assim, nos níveis estudados, apenas a variável temperatura apresenta um efeito significativo.

Admitindo-se que a superfície de resposta na região estudada é uma função linear da variável temperatura, a relação entre cor do óleo descorado e temperatura da ativação ácida pode ser representada pelo modelo  $Y_e = b_0 + b_1 X$ , com  $b_0$  e  $b_1$  são as estimativas dos parâmetros do modelo.  $X$  é a variável temperatura codificada (no caso, para  $X = -1$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ; para  $X = 1$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$  e para o ponto central onde,  $X = 0$ ,  $T = 75^\circ\text{C}$ ).  $Y_e$  é a cor do óleo após descoramento.

Ajustando-se este modelo aos dados experimentais incluindo-se o ponto central, verificou-se, pelo teste F, que não há falta de ajuste para o modelo linear. Isto também é evidenciado pela distribuição aleatória dos resíduos, como deve ocorrer com modelos bem ajustados (Figura IV.5). A percentagem da variância explicada pelo modelo é de 82,28% e máxima variância explicável 82,32%. As estimativas dos parâmetros com seus respectivos erros padrão estão apresentados na equação seguinte:

$$Y = 17,44(\pm 0,95) - 6,45 (\pm 1,06) X \quad (20)$$

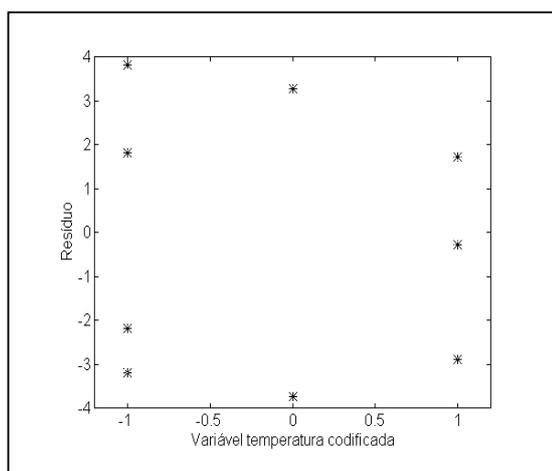


Figura IV.5 - Gráfico dos resíduos para o modelo linear.

Os valores conseguidos para o descoramento do óleo de soja com a amostra LD-C-G ácido-ativada (Tabela IV.3), representativa de todo o depósito de argilas e ativada nas condições experimentais estabelecidas no planejamento fatorial da Figura II.4, comparativamente às cores do óleo de soja semi-refinado (Tabela IV.4), indicam que a argila processou descoramento do óleo, ativada em todas as condições previstas. Os menores valores, correspondentes aos melhores resultados do descoramento, foram conseguidos com a temperatura de 100 °C na ativação ácida. Nessas condições foram obtidos valores médios de leitura de descoramento de 17,7 para a cor amarela e 1,1 para a cor vermelha, que representam, em relação ao óleo semi-refinado, remoções respectivas médias de 75% e 65%.

O aumento da temperatura do ataque ácido implica no aumento do poder descorante das argilas esmectíticas. Um modelo linear mostrou-se adequado para descrever a relação entre temperatura e poder descorante na faixa estudada.

O poder descorante das argilas atinge o valor máximo quando se utiliza a temperatura de 100 °C, situação em que se equivale, na média, ao descoramento do óleo de soja proporcionado pela argila-padrão ácido-ativada (Tonsil), obtido nas mesmas condições experimentais.

A variável tempo de ataque ácido não apresentou um efeito significativo nas condições estudadas. A possibilidade de redução de tempo constitui-se um dado de significativa importância, considerada a implicação na economia de processo em um futuro aproveitamento das argilas em escala industrial.

#### 4.4 - Avaliação Experimental da Evolução Cinética do Processo de Descoramento do Óleo de Soja

Na perspectiva de utilização de argilas esmectíticas tratadas por via ácida, procederam-se avaliações cinéticas do processo adsorptivo de remoção de pigmentos vegetais de óleo de soja submetidos a operações prévias de extração. Buscou-se comparar, através dessas avaliações, as velocidades de adsorção em presença das argilas esmectíticas tratadas em laboratório (LD-C-G, origem Araripe-PE) com a argila esmectítica comercial (Tonsil Supreme 180 FF). Nas condições praticadas (100°C, 1,01 bar, 800 rpm) foram acompanhadas as

remoções de pigmentos no seio do óleo em função do tempo. Experiências cinéticas foram realizadas com percentuais (massa/massa) de argila em relação ao óleo de 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7%, e 0,8%.

#### 4.4.1 - Cinética experimental do descoramento adsorptivo do óleo de soja com a argila LD-C-G

Na Figura IV.6 estão representadas as avaliações cinéticas do processo adsorptivo de pigmentos do óleo de soja com a argila esmectítica LD-C-G ácido-ativada. As avaliações foram acompanhadas até cerca de 25 minutos, quando foram identificadas composições fixas de pigmento no óleo, qualificando-se o estabelecimento do equilíbrio de adsorção.

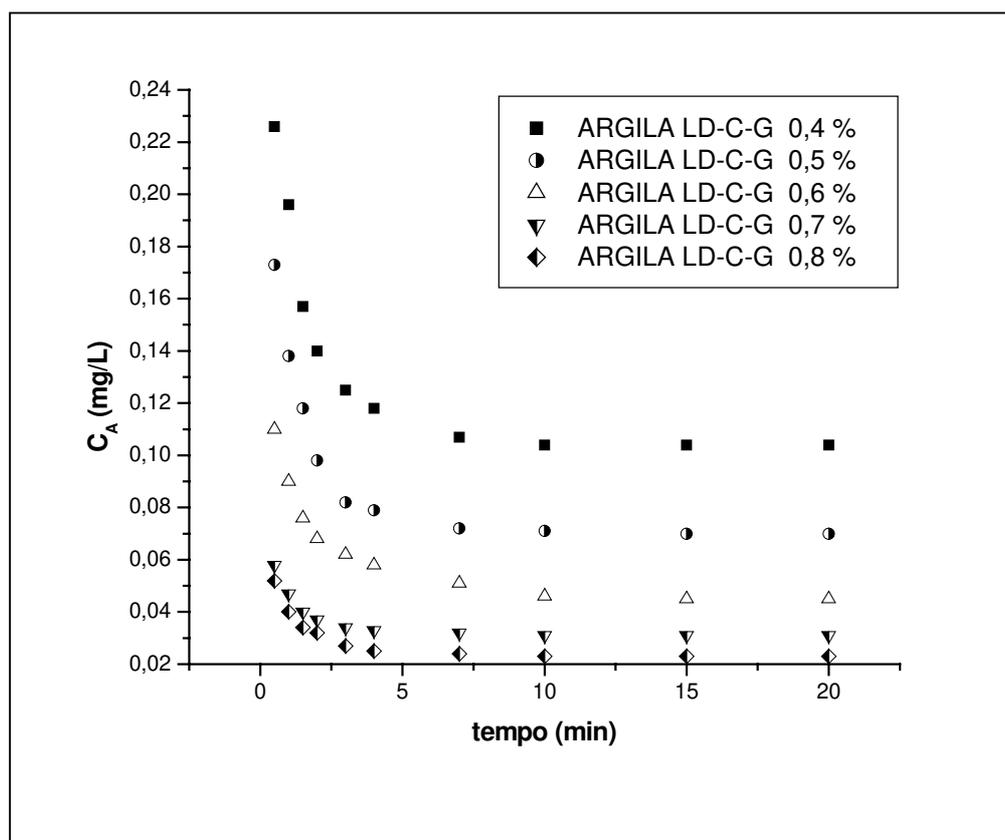


Figura IV.6 - Evolução cinética do processo de descoramento do óleo de soja por adsorção da argila LD-C-G ácido ativada. Condições: 100 °C, 1,01 bar, 800 rpm.

#### 4.4.2 - Cinética Experimental do descoramento adsortivo do óleo de soja com a argila Tonsil Supreme 180 FF

Na Figura IV.7 estão representadas as avaliações cinéticas do processo adsortivo de pigmentos do óleo de soja com a argila Tonsil Supreme 180 FF. As avaliações foram acompanhadas até cerca de 25 minutos, quando se estabeleceram equilíbrios de adsorção.

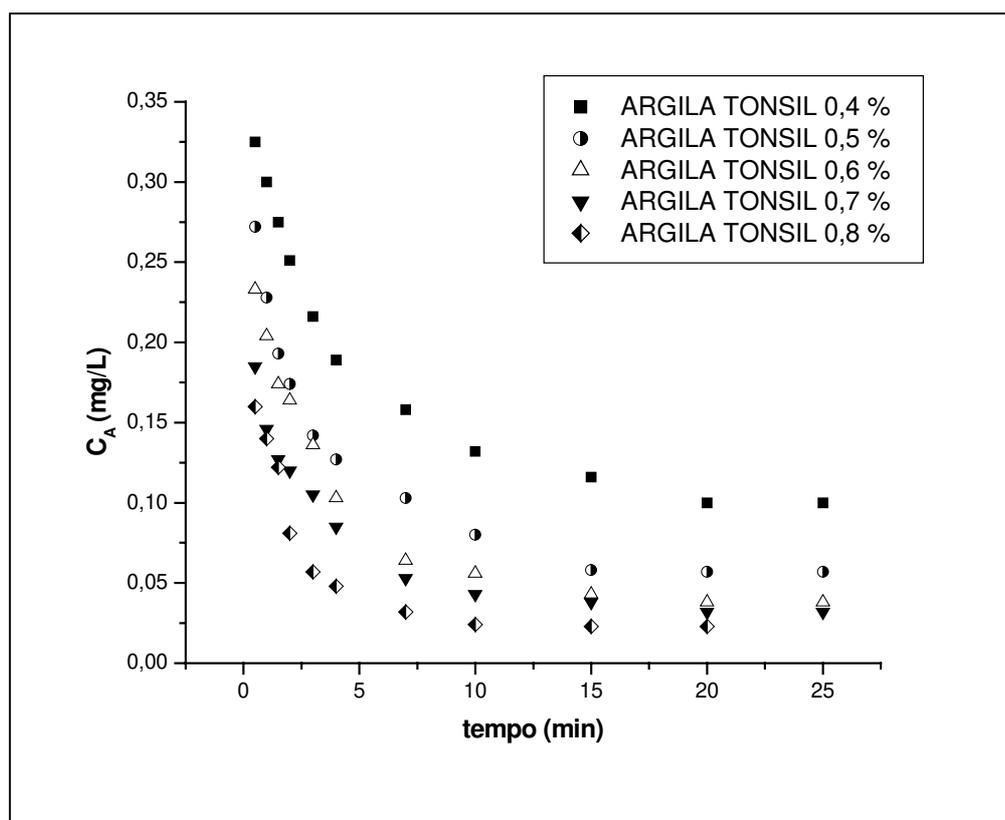


Figura IV.7 - Evolução cinética do processo de descoramento do óleo de soja por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF. Condições: 100 °C, 1,01 bar, 800 rpm.

#### 4.5 - Avaliação Experimental do Equilíbrio de Adsorção Pigmento-argila no Processo de Descoramento do Óleo de Soja

As experiências referentes às avaliações cinéticas dos processos adsortivos decorrem até que atinjam valores de equilíbrio das concentrações do pigmento no óleo e no adsorvente. Assim, para diferentes relações utilizadas nas análises cinéticas de massa de adsorvente/volume de óleo são obtidas diferentes concentrações de equilíbrio do pigmento nas fases líquida e sólida. Na Figura IV.8

estão representada as isotermas de equilíbrio experimentais referentes às aplicações das argilas esmectíticas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF, em termos das concentrações na fase sólida ( $q_{Aeq}$ ) e na fase líquida ( $C_{Aeq}$ ).

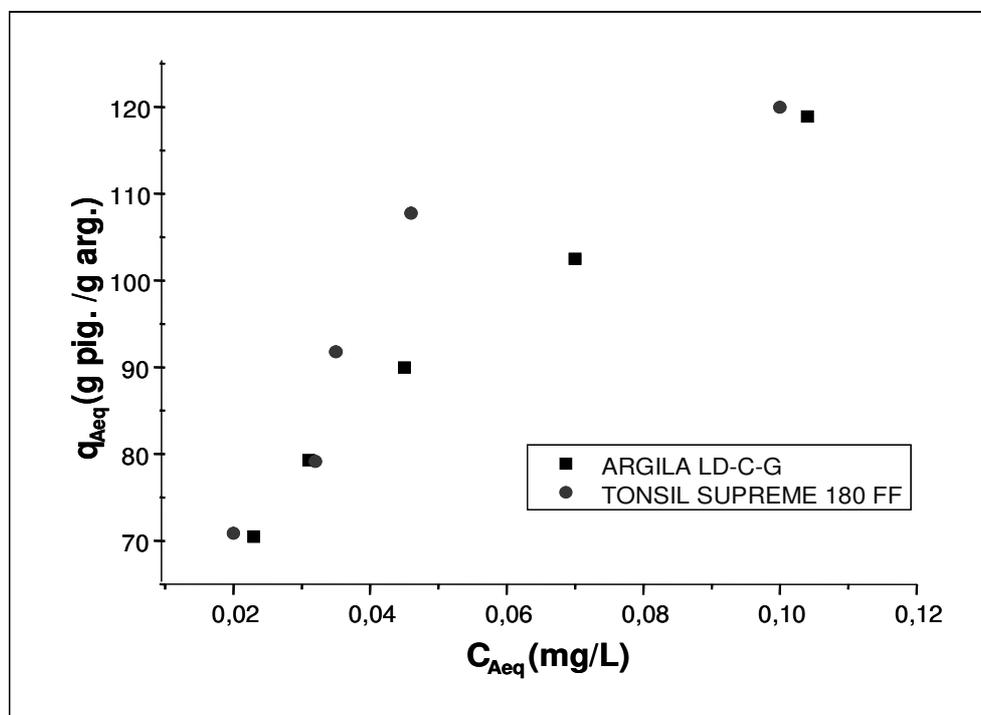


Figura IV.8 - Isoterma experimental de equilíbrio de adsorção no processo de descaramento do óleo de soja pela argila LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF. Condições: 100 °C; 1,01 bar; 800 rpm.

#### 4.6 - Avaliação Cinética e Estimativa dos Parâmetros do Processo de Descaramento do Óleo de soja

A avaliação cinética do processo adsorativo pigmento-argila, com base nos resultados experimentais, foi completada de forma quantitativa ajustando-se aos dados de concentração versus tempo a equação de modelo proposta, segundo o balanço de massa do processo descontínuo isotérmico não estacionário, incluindo uma taxa de adsorção do tipo Langmuir-Freundlich. Obtidos os ajustes adequados, foram estimados os parâmetros do modelo ( $n$ ,  $k'_{aA}$ ), identificados na Equação (21), assim expressa, para o balanço de massa da clorofila-a no adsorvedor:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'_{aA} \left[ C_A^n \left( q_{Am} - \frac{C_{A0}}{M_S} V_L \right) + \frac{C_A^{n+1} V_L}{M_S} - \frac{C_{A0} V_L}{M_S K_A} + \frac{C_A V_L}{M_S K_A} \right] \quad (21)$$

Tendo-se procedido segundo a metodologia de ajuste do modelo aos dados experimentais, aplicou-se inicialmente o ajuste diferencial, através da Equação 23, que expressa a Equação 21 em diferenças finitas:

$$-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = k'_{aA} [aC_A^{n+1} + bC_A^n + fC_A + g] \quad (22)$$

sendo  $k'_{aA} = M_S k_{ad} / V_L q_{Am}$  ;  $a = V_L / M_S$  ;  $b = q_{Am} - V_L C_{A0} / M_S$  ;  $f = V_L / M_S K_A$  e  $g = V_L C_{A0} / M_S K_A$ .

A expressão diferencial pode ser evidenciada na forma linear, de modo que tem-se:

$$Y_C = k'_{aA} \cdot h(C_A) \quad (23)$$

na qual  $Y_C = -(\Delta C_A / \Delta t)$  e  $h(C_{A1/2}) = aC_{A1/2}^{n+1} + bC_{A1/2}^n + fC_{A1/2} + g$

sendo  $C_{A1/2}$  valores de concentração do pigmento entre dois valores experimentais correspondentes

Conhecidos  $q_{Am}$  e  $K_A$  (ajustados dos dados de equilíbrio), atribuindo-se valores para  $n$ , procederam-se os ajustes lineares representados nas Figuras IV. 9 a IV.18 e quantificados no Anexo-A, para os resultados experimentais obtidos das aplicações das argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF. Na Tabela IV.7 encontram-se relacionados os valores de  $k_{aA}$  com os correspondentes coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

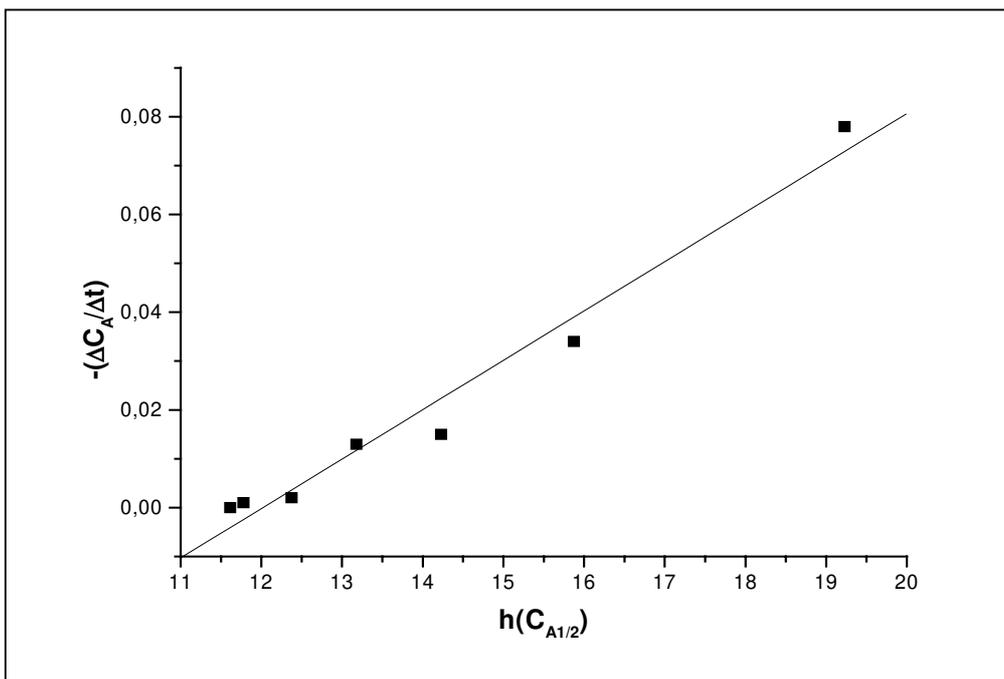


Figura IV.9 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,4% tomando como base o componente clorofila *a*.

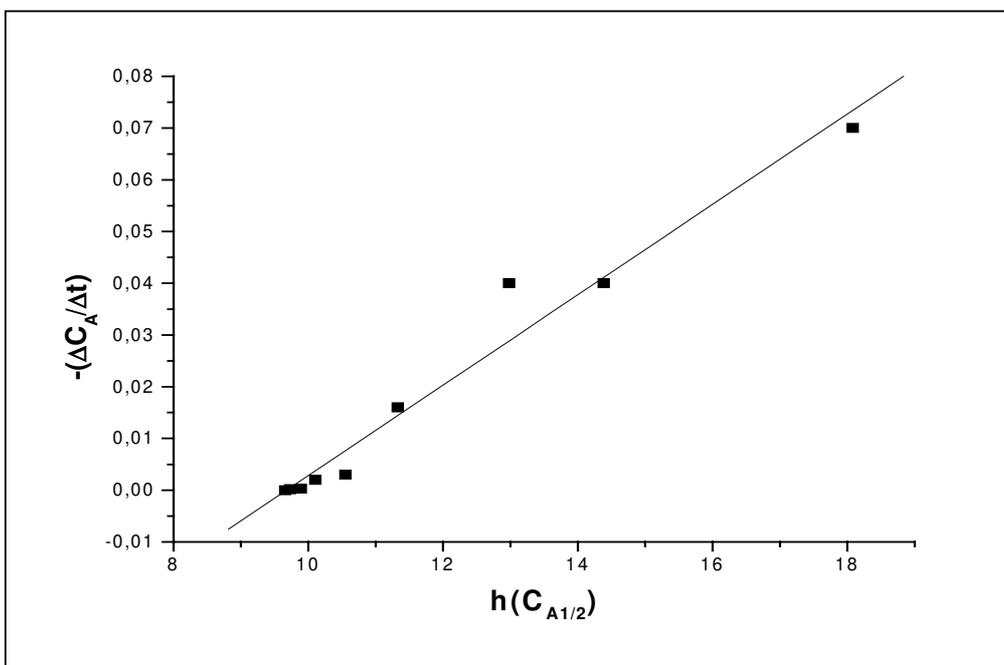


Figura IV.10 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,5%, tomando como base o componente clorofila *a*.

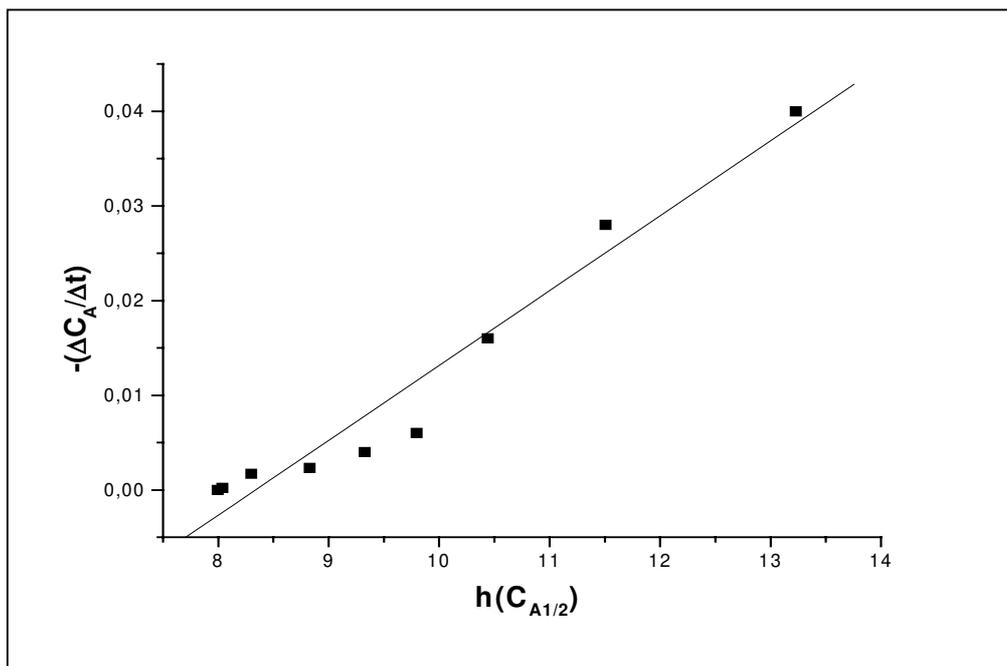


Figura IV.11 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,6%, tomando como base o componente clorofila *a*.

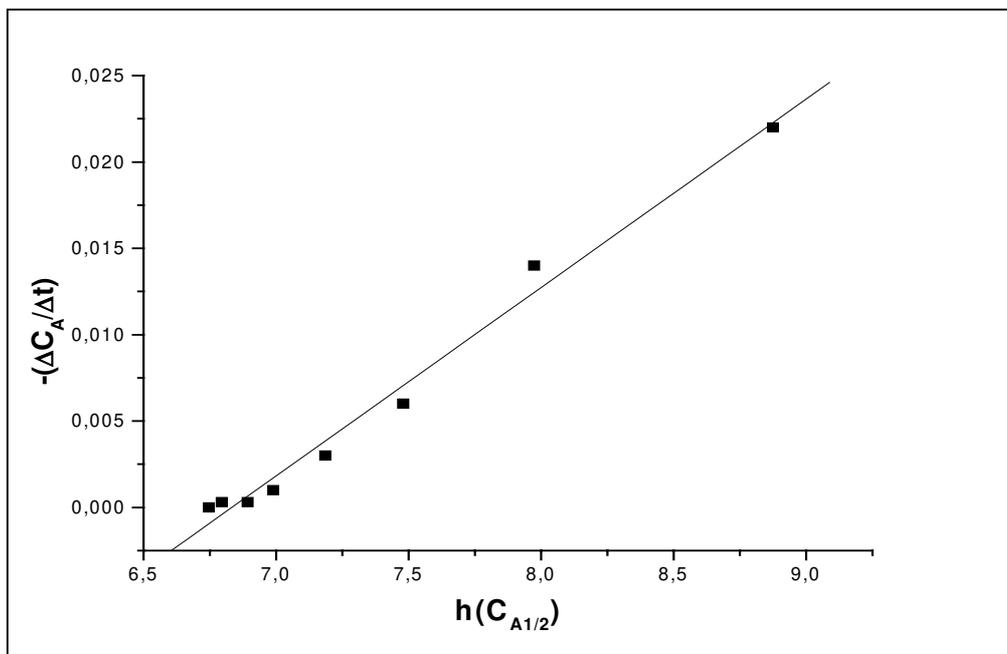


Figura IV.12 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,7%, tomando como base o componente clorofila *a*.

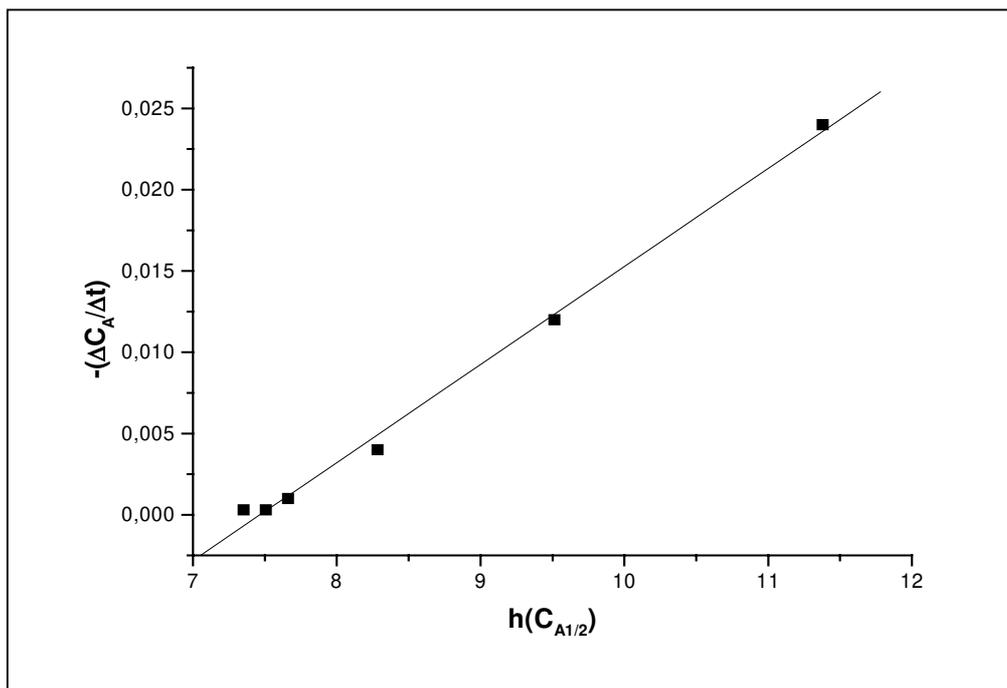


Figura IV.13 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila LD-C-G ácido-ativada na concentração de 0,8%, tomando como base o componente clorofila *a*.

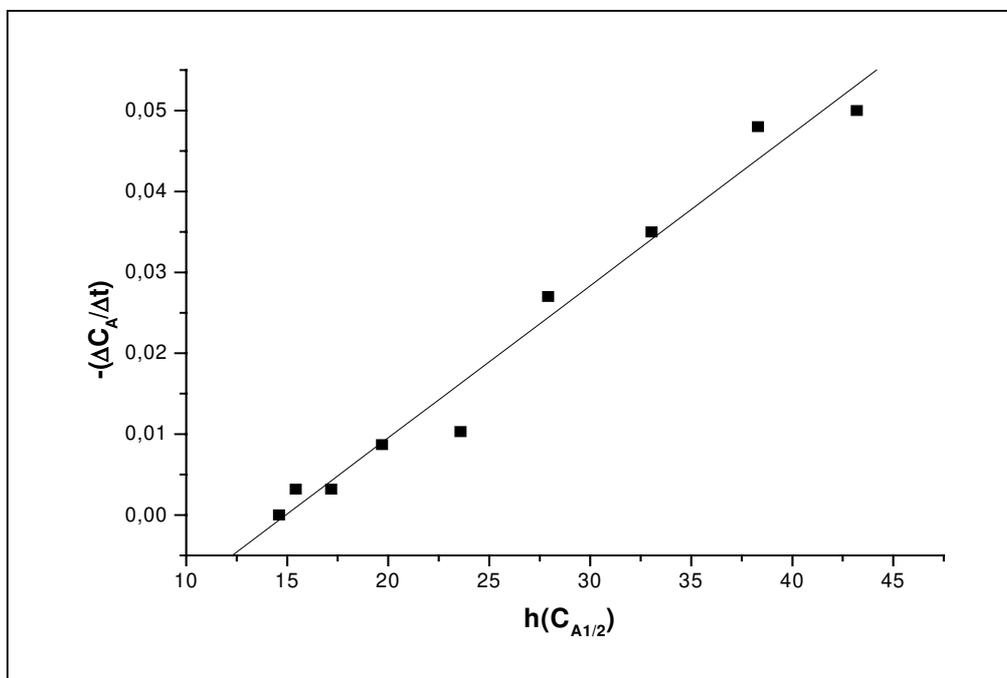


Figura IV.14 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,4%, tomando como base o componente clorofila *a*.

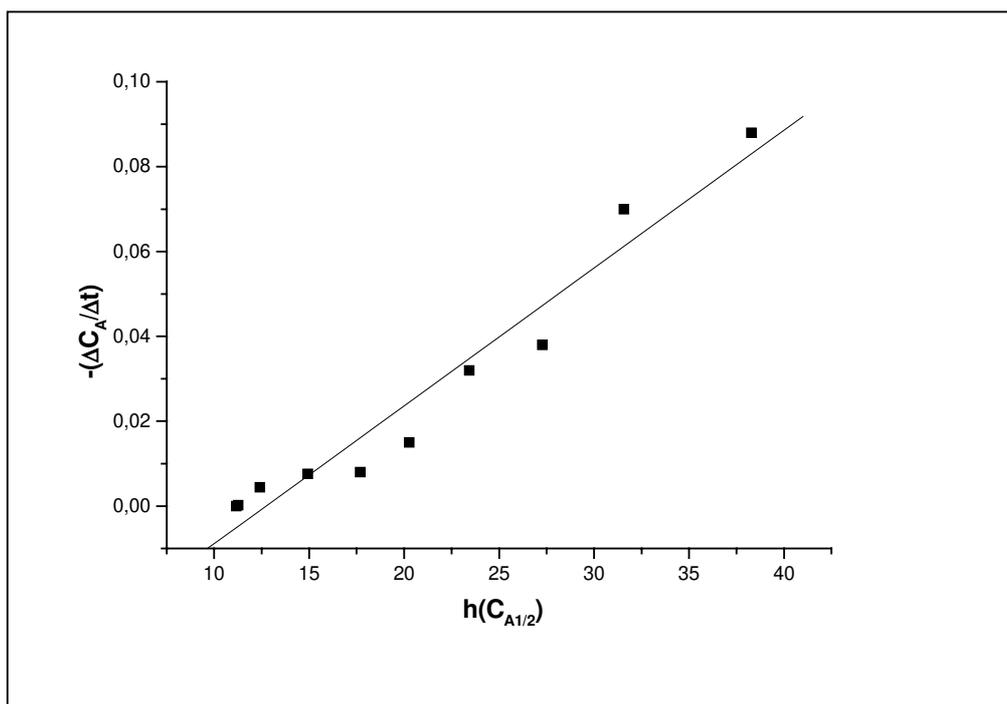


Figura IV.15 - Ajuste linear da cinética do descolorimento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,5%, tomando como base o componente clorofila *a*.

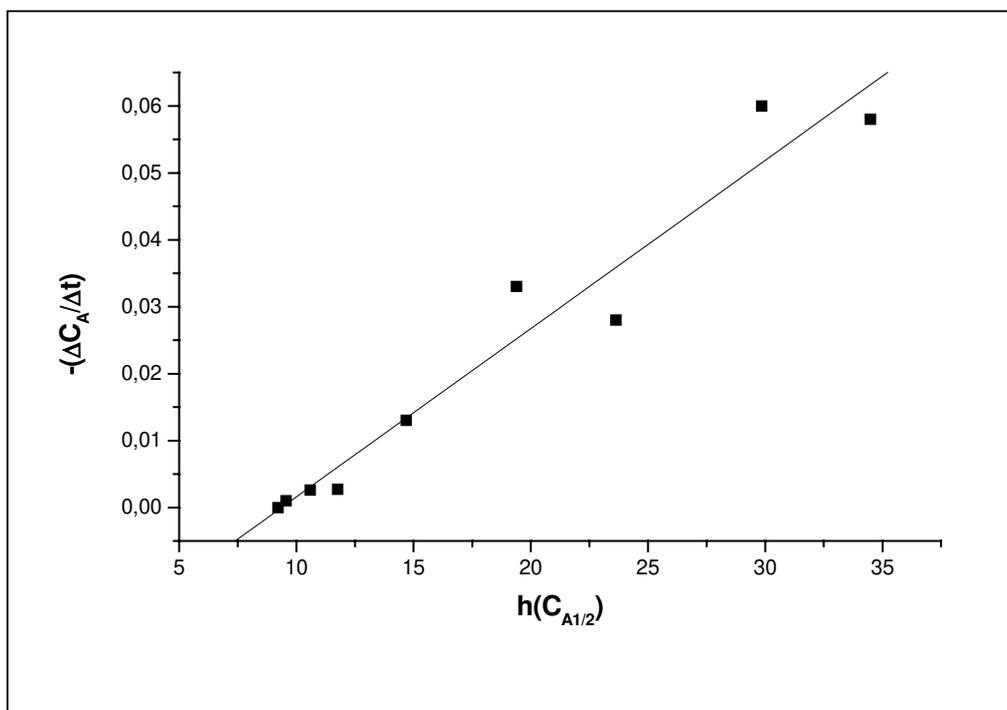


Figura IV.16 - Ajuste linear da cinética do descolorimento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,6%, tomando como base o componente clorofila *a*.

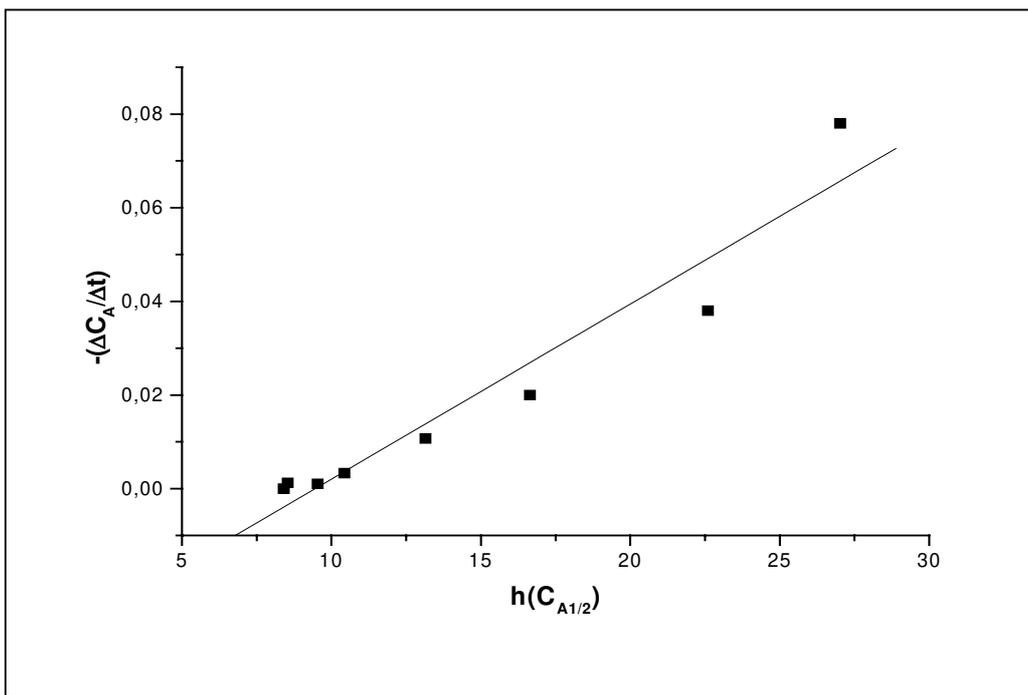


Figura IV.17 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,7%, tomando como base o componente clorofila *a*.

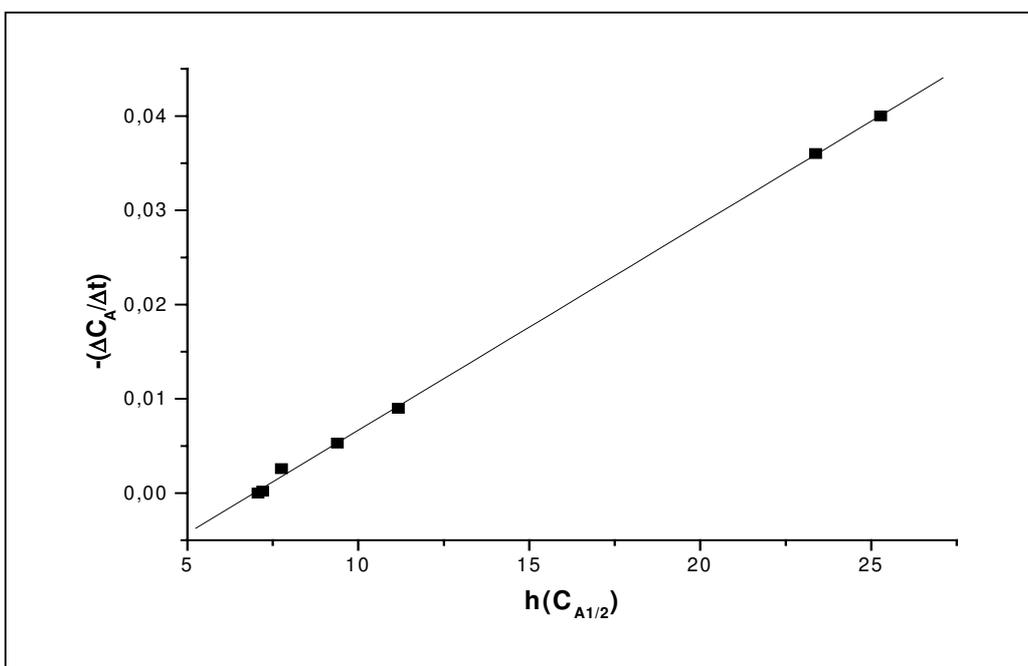


Figura IV.18 - Ajuste linear da cinética do descoramento do óleo vegetal por adsorção da argila Tonsil Supreme 180 FF na concentração de 0,8%, tomando como base o componente clorofila *a*.

Tabela IV.7 - Valores da constante cinética da adsorção da clorofila *a*. Condições: 100 °C; 1,01 bar; 800 rpm. Modelo de Langmuir-Freundlich (  $n = 0,9$ ).

ADSORVENTE	CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE EM RELAÇÃO AO ÓLEO (%)	$k'_{aA}$	$k_{aA}$ (L.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
ARGILA LD-C-G	0,4	0,0101	0,3982	0,9708
	0,5	0,0087	0,2744	0,9673
	0,6	0,0079	0,2077	0,9531
	0,7	0,0109	0,2456	0,9860
	0,8	0,0060	0,1183	0,9952
ARGILA TONSIL	0,4	0,0019	0,0822	0,9758
	0,5	0,0032	0,1161	0,9493
	0,6	0,0025	0,0756	0,9498
	0,7	0,0037	0,0959	0,9283
	0,8	0,0022	0,0499	0,9995

Os valores de  $k_{aA}$ , considerados de inicialização dos ajustes do modelo são expressos por seus valores médios por  $0,2488 \pm 0,0913$  para a argila LD-C-G ácido-ativada e  $0,0839 \pm 0,0219$  para Tonsil Supreme 180 FF.

#### 4.7 - Avaliação do Equilíbrio da Adsorção e Estimativa dos Parâmetros de Equilíbrio do Processo de Descoramento do Óleo de Soja.

As diferentes evoluções cinéticas obtidas com diferentes massas dos dois adsorventes convergem para valores dos teores do pigmento nos equilíbrios estabelecidos entre as fases sólida e líquida. Estes são utilizados para as quantificações da capacidade adsortiva  $q_{Am}$ , do parâmetro Langmuir ( $K_A$ ) e do parâmetro de Freundlich ( $n$ ). A equação da isoterma de Langmuir (Equação 19) é escrita na forma a seguir assumindo a expressão seguinte:

$$\frac{1}{q_{Aeq}} = \frac{1}{q_{Am}K_A} \left( \frac{1}{C_{Aeq}} \right)^n + \frac{1}{q_{Am}} \quad (24)$$

Os valores atribuídos para  $n$  permitem expressar a relação (24) na forma linear conduzindo aos ajustes lineares para os resultados de equilíbrio do pigmento em contato com as duas argilas ativadas. Na Figura IV.19 estão representados os ajustes lineares citados e na Tabela IV.8 os parâmetros do modelo estimado estão relacionados. No Anexo-B (Tabela.B.IV.6) estão expressas as correlações lineares correspondentes.

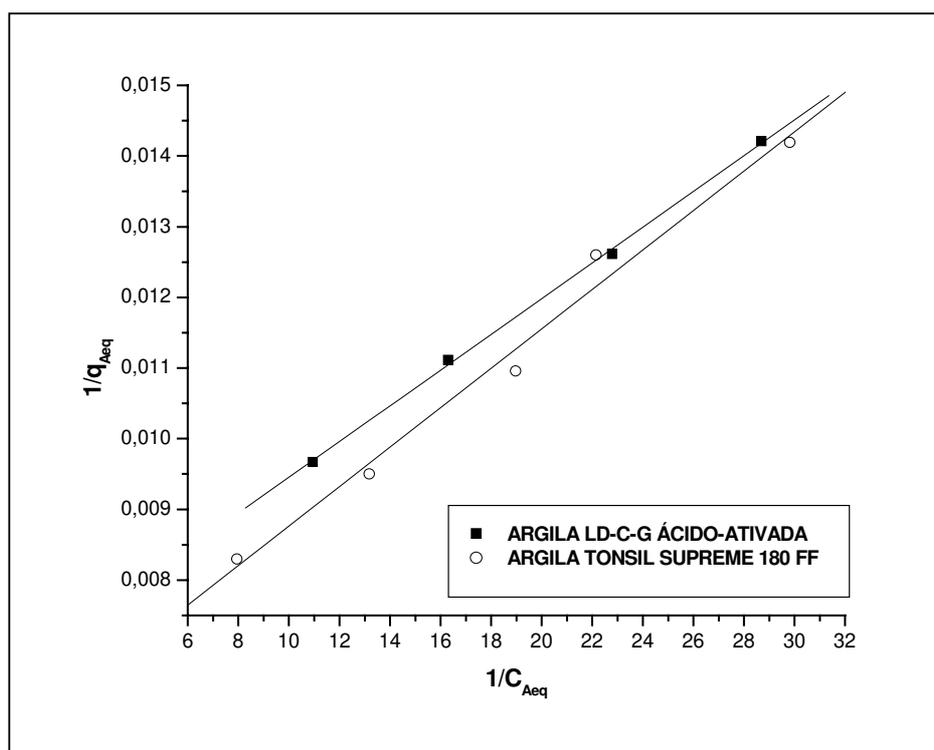


Figura IV.19 - Representação linear da isoterma de equilíbrio de adsorção do processo de descoloração do óleo de soja pela argila LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

Tabela IV.8 - Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich do adsorvato clorofila. Condições: 100 °C, 1,01 bar, 800 rpm.

ADSORVENTE	$K_A$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$q_{Am}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$n$	$R^2$
Argila LD-C-G ácido-ativada	23,00	144,93	0,9	0,9990
Tonsil Supreme 180 FF	20,00	166,67	0,9	0,9848

Analisando os valores dos parâmetros do modelo Langmuir-Freundlich do adsorvato clorofila (Tabela IV.8) observa-se que os valores da concentração máxima possível adsorvida ( $q_{Am}$ ) e da constante de adsorção ( $K_A$ ) se equivalem para as argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

#### 4.8 - Avaliação da Acidez dos Adsorventes.

Tendo em vista que o processo adsorptivo pigmento-argila decorre da adsorção em sítios ácidos das argilas adsorventes, procedeu-se a quantificação do número destes sítios na argila esmectítica LD-C-G ácido-ativada e na argila Tonsil Supreme 180 FF. Havendo possibilidade de distribuição do número de sítios segundo as suas forças ácidas, procurou-se determinar as parcelas destes, segundo a classificação seguinte: sítios fracos, sítios intermediários e sítios fortes. Esta classificação foi efetuada através das ordens de grandeza das energias de dessorção de uma base adsorvida (n-butilamina), identificadas segundo as faixas de temperatura, no domínio da dessorção, sob temperatura crescente programada linearmente.

##### 4.8.1 - Avaliação experimental do processo de dessorção térmica da n-butilamina.

As amostras das argilas esmectíticas LD-C-G “in natura”, LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF, submetidas previamente a correntes gasosas saturadas em n-butilamina, adsorvendo-a, foram analisadas termicamente em termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nessas condições essas amostras forneceram os seguintes termogramas representados nas Figuras A.IV.1 a A.IV.6 (V. ANEXO A), das quais dois termogramas típicos em DSC e dois termogramas típicos em TG estão representados, a seguir, nas Figuras IV.20, IV.21, IV.22 e IV.23, respectivamente para as duas argilas avaliadas.

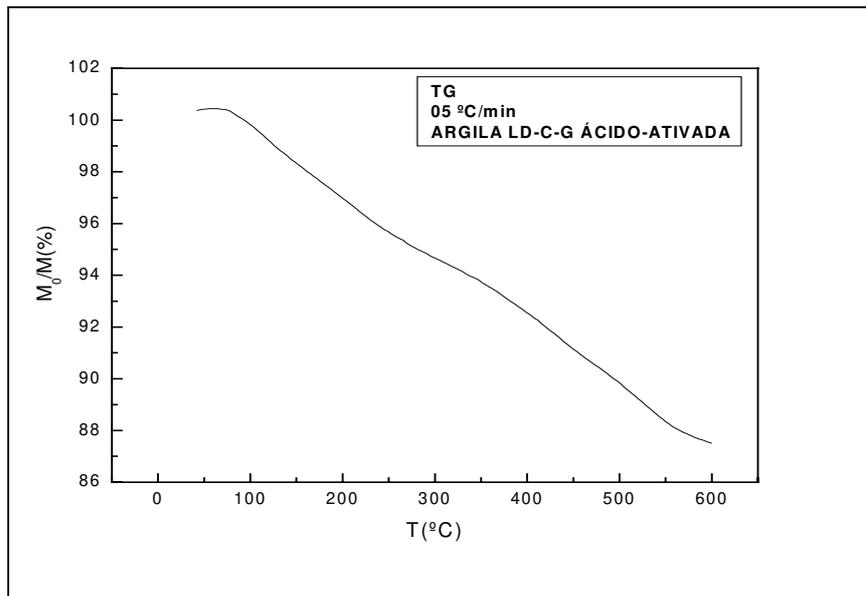


Figura IV.20 - Termograma da argila LD-C-G ácido-ativada.

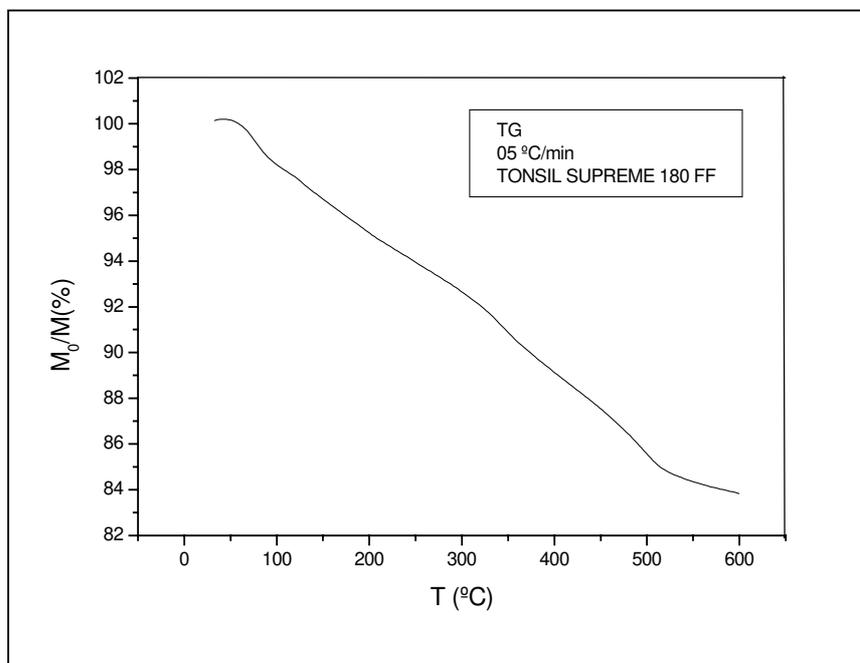


Figura IV.21 - Termograma da argila Tonsil Supreme 180FF.

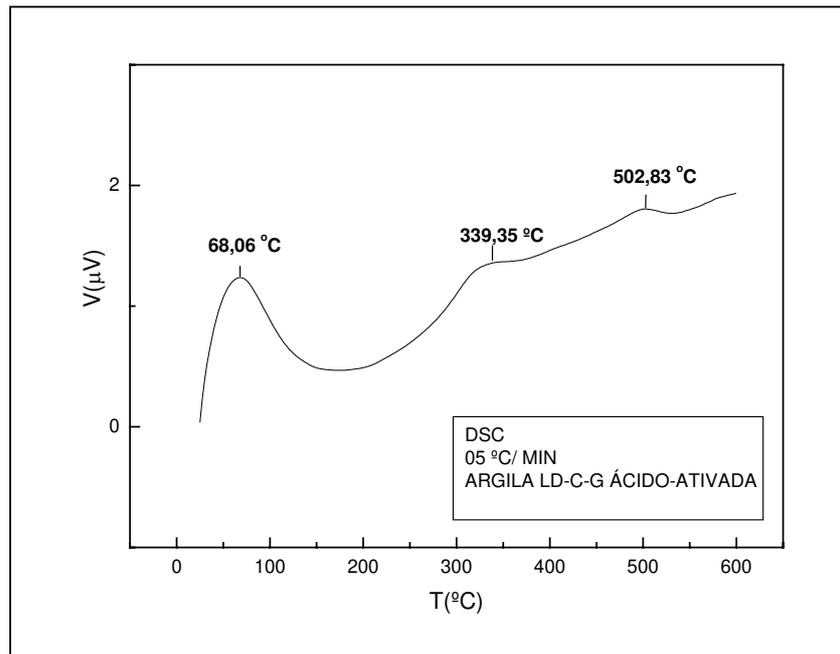


Figura IV.22 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila LD-C-G ácido-ativada.

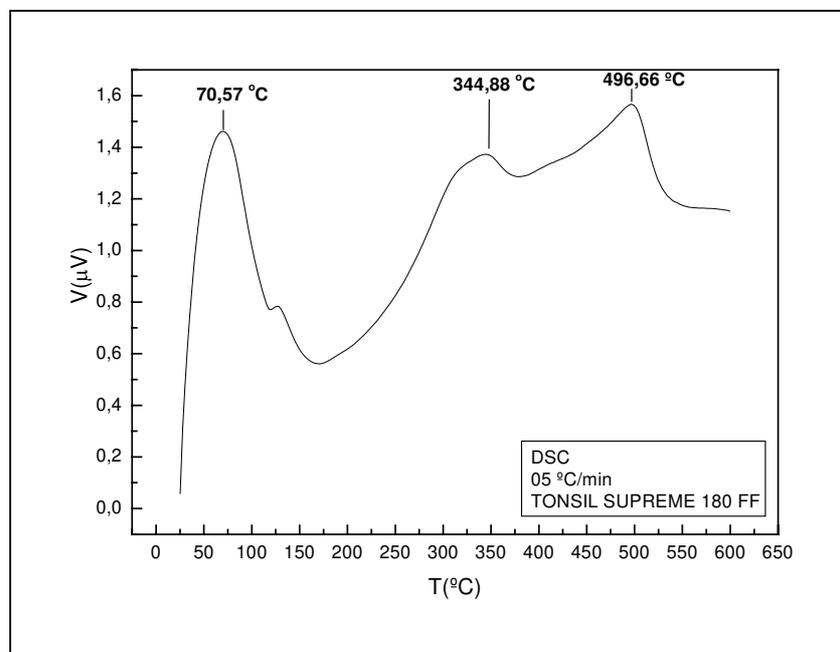


Figura IV.23 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila Tonsil Supreme 180 FF.

Os resultados em termogravimetria (Figuras A.IV.1 a A.IV.3 – ANEXO A) revelaram perdas de n-butilamina adsorvida de 0,6484 g na argila LD-C-G “in natura”, 4,9661 g na argila LD-C-G ácido ativada e 6,0927g no Tonsil Supreme 180 FF, liberada entre 25 °C e 600 °C (Tabelas B.IV.1 a B.IV.3 – ANEXO B). Intensidades de energias dessorvidas foram identificadas (Figuras A.IV.4 a A.IV.6 – ANEXO A), segundo as análises em DSC, na faixas de 25,00 °C a 336,28 °C, 171,29 °C a 480,00 °C e 380,00 °C a 600,00 °C.

#### 4.8.2 - Quantificação da acidez dos adsorventes

A partir das análises em DSC, realizadas nas velocidades lineares de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min e 25 °C/min, foram determinadas as temperaturas de máxima intensidade nas faixas de temperatura identificadas (Tabela IV.9 ), visando a aplicação da equação de Cvetanovic e Amenomiya (CVETANOVIC e AMENOMIYA, 1967), que permite as quantificações das energias de dessorção da n-butilamina, nos diferentes sítios ativos das argilas. A argila LD-C-G revelou dessorção apenas na faixa de temperatura 25,00 °C – 336,28°C.

A aplicação da equação de Cvetanovic e Amenomiya conduziu ao cálculo das energias de dessorção da n-butilamina nas argilas LD-C-G ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

Nas Figuras IV.24 a IV.30 estão representados ajustes lineares da Equação de Cvetanovic e Amenomiya:

$$\ln\left[\frac{T_m^2}{\beta}\right] = \left[\frac{E_d}{R_g T_m}\right] + \ln\left[\frac{E_d}{A.R_g .n.\theta_m^{n-1}}\right] \quad (25)$$

Na qual  $T_m$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  e  $E_d$  são, respectivamente, a temperatura de intensidade máxima energética, taxa de aquecimento, fração de sítios ativos e energia de ativação de dessorção.

As regressões lineares e os coeficientes de correlações dos ajustes estão relacionados no Anexo-B (Tabela B.IV.7).

Tabela IV.9 - Temperaturas de intensidade de máxima dessorção da n-butilamina ( $T_m$ ) em análises de DSC das argilas LD-C-G “in natura” e ácido-ativada e Tonsil Supreme180 FF.

<b>TAXA DE AQUECIMENTO</b>	<b>ADSORVENTE</b>	<b>25,00 °C a 336,28 °C (°C)</b>	<b>171,29 °C a 480,00 °C (°C)</b>	<b>380,00 °C a 600,00 °C (°C)</b>
5 °C/min	LD-C-G “in natura”	67,60	-	-
	LD-C-G ativada	68,06	339,35	502,83
	Tonsil	70,57	344,88	496,66
10 °C/min	LD-C-G “in natura”	95,10	-	-
	LD-C-G ativada	97,97	-	515,04
	Tonsil	100,47	363,63	521,48
15 °C/min	LD-C-G “in natura”	112,30	-	-
	LD-C-G ativada	112,09	384,11	526,68
	Tonsil	115,43	374,71	536,51
20 °C/min	LD-C-G “in natura”	-	-	-
	LD-C-G ativada	123,06	-	533,11
	Tonsil	123,33	379,15	542,30
25 °C/min	LD-C-G “in natura”	137,20	-	-
	LD-C-G ativada	130,60	435,10	552,64
	Tonsil	115,50	375,91	536,23

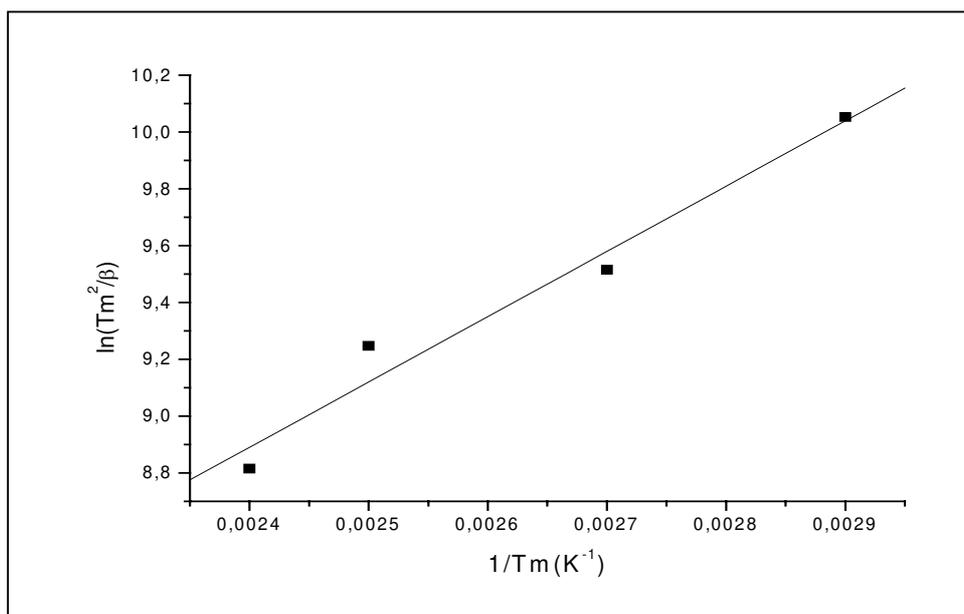


Figura IV.24 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC, T=25,00 °C-336,28 °C; Argila LD-C-G "in natura".

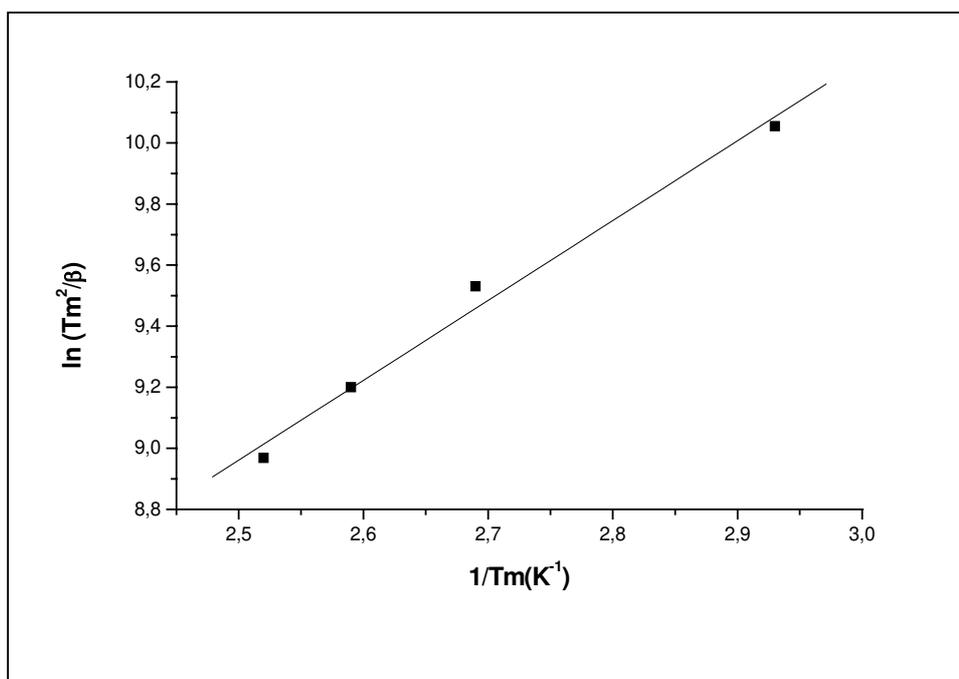


Figura IV.25 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC, T=25,00 °C-336,28 °C; Argila LD-C-G ácido-ativada.

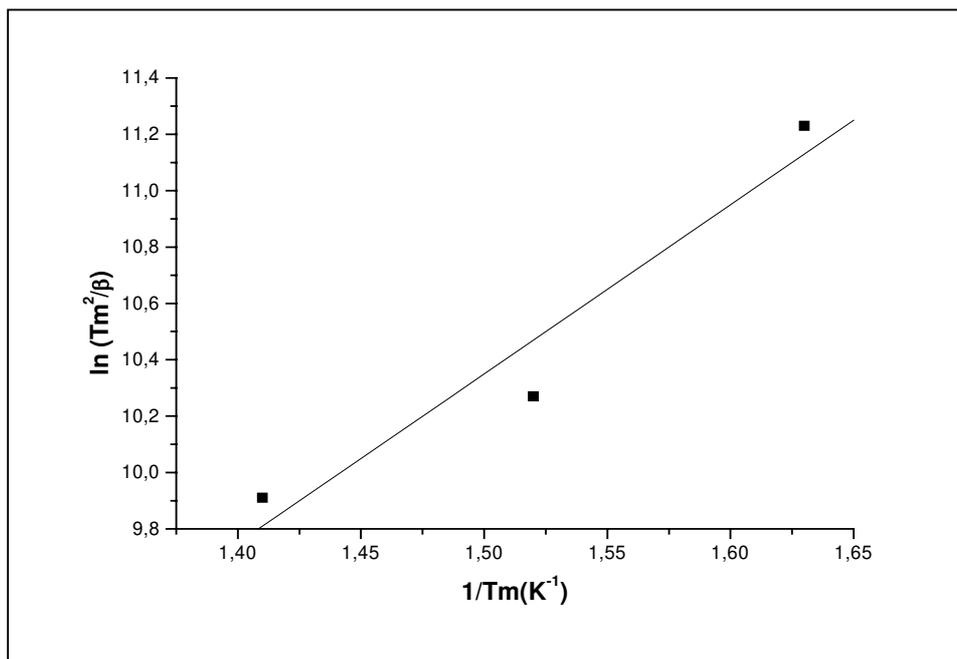


Figura IV.26 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC,  $T=171,29\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $480,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Argila LD-C-G ácido-ativada.

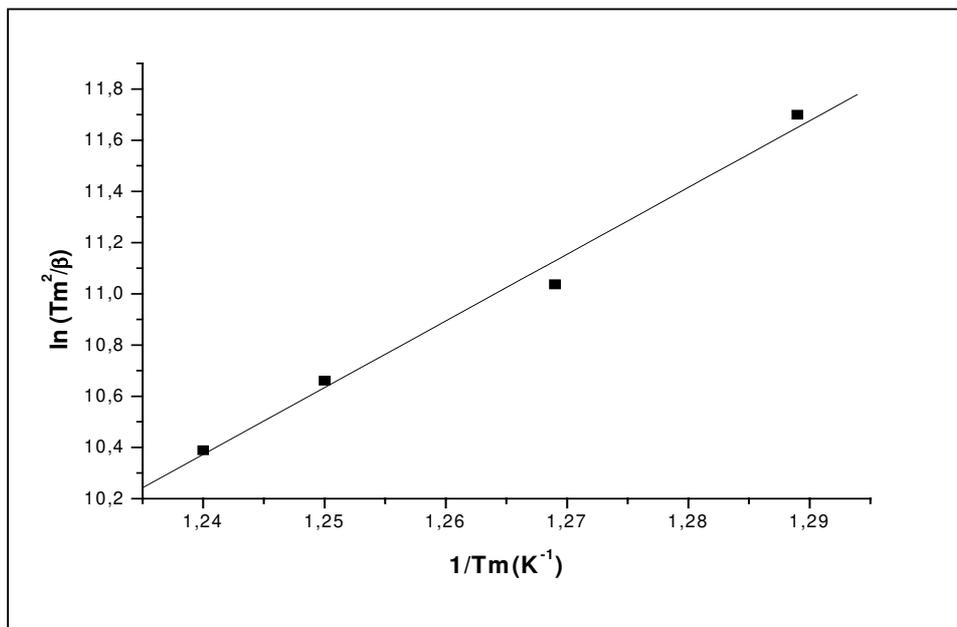


Figura IV.27 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC,  $T=380,00\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $600,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Argila LD-C-G ácido-ativada.

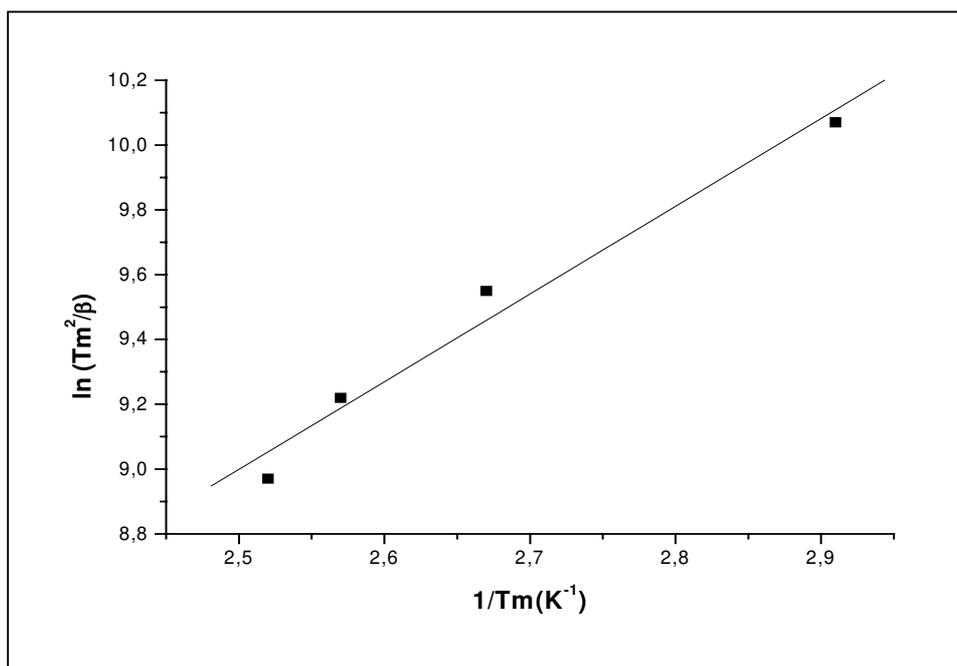


Figura IV.28 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC, T=25,00 °C-336,28 °C, Argila Tonsil Supeme 180 FF.

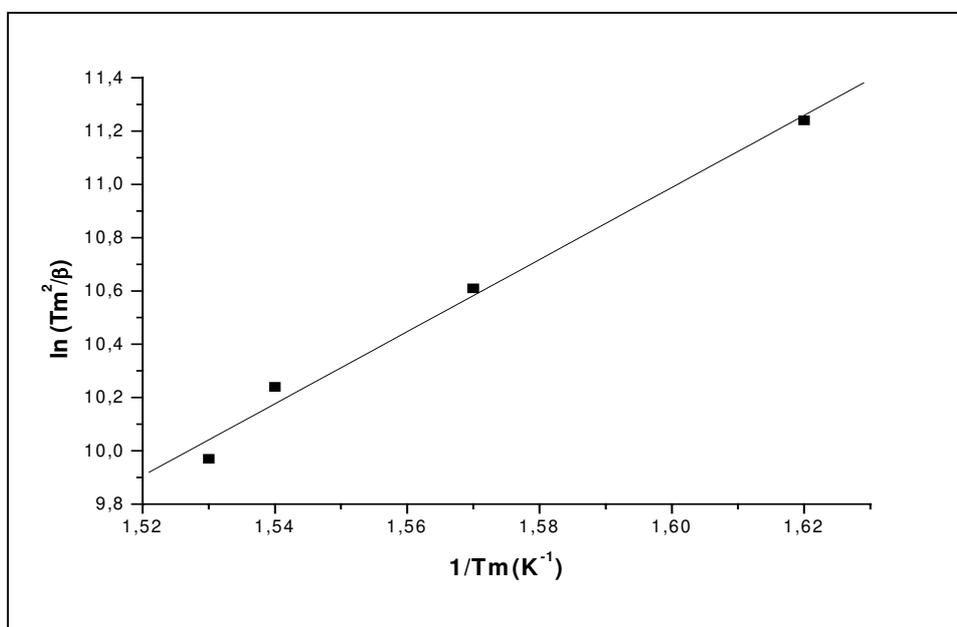


Figura IV.29 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC, T= 171,29 °C - 480,00 °C, Argila Tonsil Supreme 180 FF.

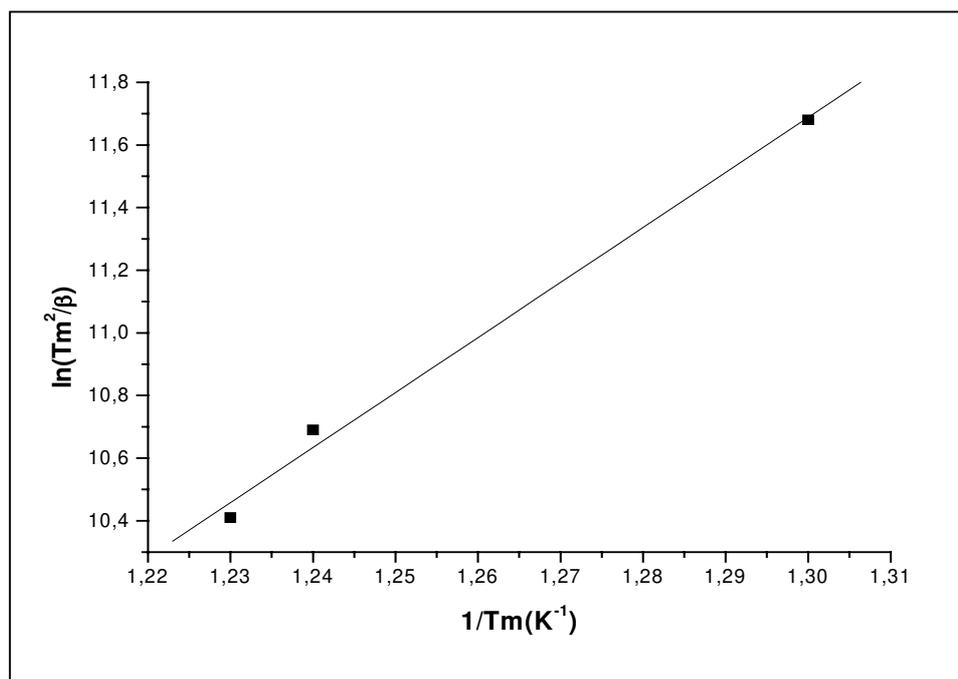


Figura IV.30 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da Equação de Cvetanovic & Amenomiya (1967). DSC, T = 380,00 °C - 600,00 °C, Argila Tonsil Supreme 180 FF.

Na Tabela IV.10 estão relacionados os valores das energias de ativação de dessorção para os dois adsorventes, segundo faixas de temperatura correspondentes às intensidades energéticas máximas de dessorção.

Tabela IV.10 - Energia de ativação de dessorção da n-butilamina ( $E_d$ ).

$\Delta T$ (°C)	$E_d$ (kcal/mol)			FAIXA DE ACIDEZ
	ARGILA LD-C-G		TONSIL SUPREME 180 FF	
	“ IN NATURA ”	ÁCIDO-ATIVADA		
25,00 - 336,28	4,91	6,93	6,14	Fraca
171,29 - 480,00	-	11,92	26,89	Média
380,00 - 600,00	-	51,78	38,66	Forte

A partir das ordens de grandeza das energias de dessorção os sítios ácidos dos adsorventes podem ser classificados na seguinte seqüência: sítios ácidos fracos (25,00 °C - 336,28 °C; Ed = 4,91 kcal/mol - 6,93 kcal/mol - 6,14 kcal/mol); sítios ácidos intermediários (171,29 °C - 480,00 °C; Ed = 11,92 kcal/mol - 26,89 kcal/mol) e sítios ácidos fortes (380,00 °C - 600,00 °C; Ed = 38,66 kcal/mol - 51,78 kcal/mol).

Segundo esta classificação foram obtidos os números de sítios ácidos ativos total e a correspondente identificação de faixas de acidez.

#### 4.9 - Determinação do Número de Sítios Ácidos ( $n_a$ )

$$n_a = \frac{\Delta m \cdot 6,02 \times 10^{23}}{PM} \quad (26)$$

$\Delta m$  = Perda de massa total média

PM = Peso molecular da n-butilamina

Na Tabela IV.11 estão apresentados os quantitativos dos citados números de sítios ativos ácidos presentes nos dois adsorventes.

Tabela IV.11 - Número de sítios ativos ácidos dos adsorventes.

ADSORVENTE	Nº DE SÍTIOS ATIVOS ÁCIDOS			
	FRACOS	INTERMEDIÁRIOS	FORTES	TOTAL
<b>ARGILA LD-C-G "IN NATURA"</b>	53,34 x 10 <sup>20</sup>	-	-	-
<b>ARGILA LD-C-G ÁCIDO ATIVADA</b>	79,90 x 10 <sup>20</sup>	145,70 x 10 <sup>20</sup>	183,90 x 10 <sup>20</sup>	409,50 x 10 <sup>20</sup>
<b>TONSIL SUPREME 180 FF</b>	147,44 x 10 <sup>20</sup>	153,50 x 10 <sup>20</sup>	201,52 x 10 <sup>20</sup>	502,46 x 10 <sup>20</sup>

#### 4.10 - Determinação da Acidez Total (AT)

A acidez total dos adsorventes foi calculada aplicando-se os valores respectivos do número de sítios ativos ácidos e da massa da amostra na fórmula (27). A quantificação da acidez assim obtida encontra-se sumarizada na Tabela IV.12.

$$AT = \frac{n_a}{m} \quad (27)$$

$m$  = massa da amostra

Tabela IV.12 - Quantificação da acidez dos adsorventes argila LD-C-G “in natura” e ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

ACIDEZ	ADSORVENTE		
	ARGILA LD-C-G “IN NATURA”	ARGILA LD-C-G ÁCIDO-ATIVADA	TONSIL SUPREME 180 FF
Fraca ( $n_a.g^{-1}$ )	$1,30 \times 10^{20}$	$1,99 \times 10^{20}$	$3,60 \times 10^{20}$
Média ( $n_a.g^{-1}$ )	-	$3,60 \times 10^{20}$	$3,80 \times 10^{20}$
Forte ( $n_a.g^{-1}$ )	-	$4,58 \times 10^{20}$	$5,00 \times 10^{20}$
Total ( $n_a.g^{-1}$ )	$1,30 \times 10^{20}$	$10,17 \times 10^{20}$	$12,40 \times 10^{20}$

As intensidades de máxima dessorção da n-butilamina são, de maneira geral, maiores para a argila Tonsil Supreme 180 FF, exceto quando a taxa de aquecimento correspondeu a 25 °C/min e nas faixas de temperatura 380,00 °C – 600,00 °C (Taxa de aquecimento de 5 °C) e 171,29 °C – 480,00 °C (Taxa de aquecimento de 15 °C/min). Esses resultados configuram uma relação de comportamento para as duas argilas em estudo, frente à energia de ativação de dessorção da n-butilamina, à quantificação de sítios ativos ácidos e à acidez de superfície, que favorece a argila Tonsil Supreme 180 FF como adsorvente mais ativo. Esse comportamento encontra relação no fato de que a acidez de superfície da esmectita está relacionada com o efeito do cátion trocável e decai na ordem  $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$ , conduzindo à interpretação de que, com base na CTC das duas argilas, o alto teor de magnésio e os relativos altos teores de sódio e alumínio

como cátions trocáveis (Tabela IV.2), presente na argila Tonsil Supreme 180 FF, pode ter repercutido no surgimento de sítios ativos mais numerosos e mais fortes comparativamente à argila LD-C-G ácido-ativada.

A Tabela IV.13 mostra que a energia de dessorção ( $E_d$ ), o número de sítios ativos ( $n_a$ ) e a acidez total, na faixa de temperatura 25,00 °C – 336,28 °C, são expressivamente maiores na argila LD-C-G ácido-ativada, tornando-se ainda mais significativos se comparados os seus valores totais relativos à faixa de temperatura 25,00 °C a 600 °C.

Tabela IV.13 - Acidez da argila LD-C-G “in natura” e ácido-ativada. Dessorção DSC da n-butilamina.

PARÂMETROS	FAIXA DE TEMPERATURA				
	25,00 °C – 336,28 °C			25,00 °C – 600 °C	
	ARGILA LD-C-G		INCREMENTO APÓS ATIVAÇÃO (%)	ARGILA LD - C - G ÁCIDO - ATIVADA	INCREMENTO APÓS ATIVAÇÃO (%)
	“IN NATURA”	ÁCIDO-ATIVADA			
ENERGIA DE DESSORÇÃO (kcal/mol)	4,91	6,93	41	68,89	1303
SÍTIOS ATIVOS ( $n_a$ )	$53,40 \times 10^{20}$	$79,9 \times 10^2$	50	$409,50 \times 10^{20}$	669
ACIDEZ TOTAL ( $n_a/g$ )	$1,30 \times 10^{20}$	$1,99 \times 10^{20}$	53	$10,17 \times 10^{20}$	682

**CAPÍTULO V**

**CONCLUSÕES E**  
**SUGESTÕES**

## CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O desenvolvimento do processo adsorptivo de descoloramento de óleos vegetais, caracterizado especificamente na presente pesquisa pelo óleo de soja e pelo adsorvente argila esmectita LD-C-G, foi realizado segundo a estratégia que incluiu: proposta, preparação e aplicação deste novo; avaliação comparativa da adsorção do pigmento clorofila-*a* através da capacidade adsorptiva, dos parâmetros de equilíbrio e cinético, e associação adsorção e características físicas e químicas superficiais.

A aplicação de um conjunto de métodos de preparação de adsorventes, suas caracterizações, seguidas das correspondentes avaliações adsorptivas, concomitantemente com aplicações comparativas feitas com um adsorvente comercial padrão (Tonsil Supreme 180 FF), deram origem aos resultados relatados, com base nos quais foram elaboradas as conclusões do presente trabalho.

A argila esmectítica LD-C-G de origem natural, preparada via pré-tratamento ácido, é composta por argilominerais, predominantemente do grupo das esmectitas, caracterizados pelo espaçamento basal ( $d=001$ ) de 14,96 Å ampliado para 18,01 Å, após tratamento com glicerina. Associados às esmectitas ocorrem argilominerais dos grupos das micas e das caulinitas com importância decrescente nessa ordem, e registra-se a participação acessória dos minerais quartzo, gipsita e calcita. Calcita e gipsita foram eliminadas da argila ativada LD-C-G pela ativação com ácido clorídrico. A argila Tonsil Supreme 180 FF contém a mesma assembléia de argilominerais da argila LD-C-G, no entanto a ativação ácida não foi capaz de eliminar o mineral gipsita provavelmente pela utilização, na ativação, de ácido incompatível para promover reação com o sulfato presente.

A ativação ácida conduziu a uma ampliação do espaçamento basal ( $d = 001$ ) dos argilominerais esmectíticos dos dois adsorventes estudados, por introdução na região intercamada do alumínio extraído da estrutura cristalina dos argilominerais.

A argila Tonsil Supreme 180 FF tem área superficial específica superior à da argila LD-C-G ácido ativada, com diferença pouco significativa. A área superficial específica da argila LD-C-G após ativação ácida foi desenvolvida a partir provavelmente de delaminação, considerando que a área superficial específica da argila LD-C-G “in natura” corresponde, praticamente, à área de microporos que não sofreu alteração após ativação ácida.

Magnésio, alumínio e sódio presentes na argila-padrão Tonsil Supreme 180 FF em forma de cátions trocáveis, com valores comparativamente elevados em relação aos teores respectivos revelados pela argila LD-C-G ácido ativada, provavelmente contribuíram para o desenvolvimento de um maior número de sítios ácidos e, conseqüentemente, maior acidez de superfície na argila-padrão.

A argila LD-C-G “in natura” contém poucos sítios ácidos considerados fracos. O tratamento ácido aplicado à argila promoveu um aumento de sítios ácidos da ordem de sete vezes.

As condições especiais e controladas de ensaio impostas ao descoramento conduziram a um processo em que não se verificou a degradação do óleo de soja, o que foi corroborado pelo fato de os ácidos graxos presentes permanecerem inalterados.

A capacidade máxima de adsorção ( $q_{Am} = 144,93$  mg/g) do material adsorvente proposto como substituto do adsorvente comercial Tonsil ( $q_{Am} = 166,67$ ), resultou em ordem de grandeza comparável àquela do referido material. O comportamento resultante do equilíbrio de adsorção indica claramente as características favoráveis das isotermas pigmento-adsorvente nos dois casos. As constantes de equilíbrio ( $q_{Am}K_A = 3333,4$ ) são de mesma ordem de grandeza. Tais resultados se associam às magnitudes da acidez de superfície desenvolvidas pelos adsorventes estudados no processo de ativação ácida. Em suma os valores de  $q_{Am}$  e de acidez são ligeiramente menores para argila LD-C-G ácido-ativada de que para a argila Tonsil Supreme 180 FF.

Os valores estimados das constantes cinéticas de adsorção garantem que a velocidade específica de adsorção do pigmento clorofila pela argila LD-C-G ( $k_{aA} = 0,2488 \pm 0,0913$ ) é três vezes maior do que aquela da argila Tonsil

Supreme 180 FF ( $k_{aA} = 0,0839 \pm 0,0219$ ), o que resulta na possibilidade real de redução de tempo de operação do processo adsorativo pela utilização da argila LD-C-G.

A aplicabilidade da argila esmectítica proveniente de Araripina-PE (mina Lagoa de Dentro) é factível no descoramento de óleo de soja, podendo contribuir na redução de custos com importação do material atualmente empregado nas indústrias oleíferas.

Tendo-se constatado a viabilidade de utilização da argila esmectítica do Araripe-PE, tratada por via ácida, como adsorvente substituto de argilas importadas para fins de remoção de pigmentos de óleos vegetais, propõem-se, a título de sugestões de continuação das pesquisas empreendidas durante a presente tese, as seguintes iniciativas:

- detalhar os aspectos cinéticos e de equilíbrio do processo de troca iônica envolvido no tratamento ácido de ativação da argila esmectítica, segundo modelagem específica, convergindo para o escalonamento das operações de preparação desta argila, fazendo face às possíveis demandas dos processos de descoloramentos industriais dos óleos vegetais;

- complementar estudos envolvendo quantificações de remoções dos teores de caroteno presentes no óleo de soja, observando suas interferências nos processos adsorativos da clorofila;

- verificar características e capacidades adsorativas de argilas esmectíticas de outras origens regionais;

- confirmar os resultados de descoloramento do óleo de soja em unidade piloto, que requer utilização de cargas de até 10 kg de argila, a serem preparados por ativação ácida.

**CAPÍTULO V**

**REFERÊNCIAS**  
**BIBLIOGRÁFICAS**

## CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS 2005. Disponível em: <http://noticias.aol.com.br/brasil/fornecedores/rts/2005/01/17/0010.adp>. Acesso em: 30/08/2005.
- ABOISSA Óleos Vegetais. 2005-a. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/soja/of4.htm>. Acesso em: 31/08/2005.
- ABOISSA Óleos Vegetais. Ácidos Graxos. 2005-b. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/agraxos/agraxos2.htm>. Acesso em: 31/08/2005.
- AITZETMÜLLER, K. Analysis of chlorophyll degradation products en facts an oil seeds, Fat Science Technology , v. 91, n.3, p. 99-106, 1989.
- ARAÚJO, A. P. R.; BARAÚNA, O. S.; MOTA, E. F. Estudo de argilas montmoriloníticas do Nordeste. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 23, Salvador, 1979. Resumo dos trabalhos técnicos p. 13.
- ARAÚJO, A. P. R.; ALMEIDA M. M.; SOUZA SANTOS, P. Estudos de propriedades de argilas de Campina Grande , Paraíba, II. O Ensaio de Greene-Kelly em esmectitas de deiversas cores das localidades de Bravo, Lajes e Juá. Cerâmica, v. 27, n. 137, p. 197-204, 1981.
- ARAÚJO, A. P. R.; BARAÚNA, O. S.; NASCIMENTO, A.C.; ALMEIDA, M. M.; TELLES, D. L. Estudos geológicos e tecnológicos de argilas esmectíticas da fazenda Campos Novos em Cubati, Estado da Paraíba. Rev. Cerâmica, v. 29, n.162, p.151-164, 1983.
- BARAÚNA, O. S.; NASCIMENTO, A. C. Aspectos geológicos das jazidas de argilas esmectíticas da fazenda Campos Novos (Cubati-PB). Rev. Pernambucana de Tecnologia, v. 3, n. 2, p. 1-30, 1982.
- BARAÚNA, O.S.; ARAÚJO, A. P. R.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Estudo de propriedades de argilas esmectíticas (montmoriloníticas) de Campina Grande-PB. Ocorrência de Paligorsquita (grupo da hormitas) no sítio Bravo, distrito de Boa Vista. Cerâmica, v. 32, n. 203, p.339-350, 1986.
- BARAÚNA, O. S. Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da bacia sedimentar do Araripe. Recife: Centro de Tecnologia, UFPE, 1991.172 p. Dissertação (Mestrado).
- BARAÚNA, O. S.; SOUZA SANTOS, P.; ARAÚJO, A. P. Caracterização de argilas da Formação Santana (bacia sedimentar do Araripe-PE), como agente descorante de óleo de soja. Cerâmica. v. 40, n.265 p. 57, 1994.
- BARAÚNA, O. S.; SOUZA SANTOS, P. Estudo do efeito de três fatores no poder descorante de uma argila esmectítica através de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. Cerâmica, v. 52, n..274, p. 49, 1996.
- BARAÚNA, O. S.; GOLÇALVES, A. N.; PIMENTEL, M.F.; ABREU, C.A.M.; SOUZA SANTOS, P. Otimização do Poder Descorante das Argilas Esmectíticas da Mina Lagoa de Dentro - Araripina – PE. In: 53º CONGRESSO ANUAL DA ABM. Anais. Belo Horizonte - MG, 1998.

- BARAÚNA, O. S.; SOUZA SANTOS, P.; MENESES JÚNIOR, V. P. Desenvolvimento de propriedades tixotrópicas em argilas esmectíticas da Formação Santana- mina São Jorge – Ouricuri-PE. In: 55º CONGRESSO BRASILEIRO DA ABM. Anais. Rio de Janeiro, 2000-a.
- BARAÚNA. O. S.; PIMENTEL, M. F.; ABREU C. A. M.; BRITO, J.H.P. ; SANTOS, P. S. Otimização do poder adsorptivo de argilas esmectíticas do Araripe. In: III ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. Resumo. Recife, Julho de 2000-b.
- BARAÚNA. O. S.; ABREU, C. A. M.; MENESE JÚNIOR, V. P.; SANTOS, P.S. Argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectíticas do Araripe. In: III ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. Resumo. Recife, Julho de 2000-c.
- BARRETO, W. O.; MORAIS, J. R. A. L.; DURIEZ, M. A. M. Parte 2. Análises químicas. In: EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. Manual de método de análise do solo. Rio de Janeiro, 1979, v. 1, (não paginado).
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: UNICAMP, 1995. 299 p.
- BART, J. C.; CARIATI, F.; ERRE, L.; GESSA, C.; MICERA, G.; PIU, P. 1979. Formation of polymeric species in the interlayer of bentonite. Clay and Clays Minerals, n. 27, p.429, 1979.
- BENESI, H. A. Acidity of catalyst surfaces: Acid strength from colors of adsorbed indicators: J. Am. Chem. Soc. n. 78, p. 5490-5494, 1956.
- BENESI, H. A. Acidity of catalyst surfaces: Amine titration using Hammett indicators: J. Phys. Chem. n. 61, p. 970-973, 1957.
- BERA, D.; LAHIRI, D.; NAG, A. Kinetic studies on bleaching of edible oil using charred sawdust as a new adsorbent. Journal of Food Engineering, v. 65, Issue 1, November 2004, pp. 33-36.
- BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A., Introdução à Química dos Alimentos, 2a ed., Editora e Livraria Varela LTDA, 1989.
- BOKI, K.; KUBO, M.; KAWASAKI, N.; MORI, H. Adsorption-isotherms of pigments from alkali-refined vegetable-oils with clay-minerals. Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 69, p.4, p. 372-378, apr. 1992.
- BOUKERROUI, A.; OUALI, M. Edible oil bleaching with a bentonite activated by micro wave irradiation. Annales de Chimie Science des Matériaux, v. 27, Issue 4, July-August 2002, pp. 73-81.
- BRINDLEY, G. W.; NAKABIRA, M. Kinetics of the dehydroxilation of kaolinite and halloysite. Journ. of Amer. Chemical Society, nº 40. p.346, 1957.
- BRINDLEY, G. W. Íons exchange in clay minerals. Cap. 1 do livro de Kingery - Ceramic Fabrication Processes, John Wiley, 1958.
- BRINDLEY, G. W., MACEVAN, D. M. C. The interpretation of the composite X-ray powder diagram. In: Brindley, G. W. X-ray identification and structures of clay minerals., Great Britain:

Mineralogical Society, 1951, p. 314-325.

BRINDLEY, G. W. Quantitative analysis of clay mixtures. In: Brow, G. The X-ray identification and crystal structures of clays minerals., Great Britain: Mineralogical Society, 1961, p. 489-493.

BRINDLEY, G. W., OUGLAND, R. M. Quantitative studies of high-temperature reactions of quartz kaolinite feldspar mixtures. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1962, nº 61, p. 599.

[CAN, E](#); [KUSEFOGLU, S](#); [WOOL, R. P](#). Rigid, thermosetting liquid molding resins from renewable resources. I. Synthesis and polymerization of soy oil monoglyceride maleates. Journal of Applied Polymer Science (USA). Vol. 81, no. 1, pp. 69-77. 5 July 2001

CVETANOVIC, R. J.; AMENOMIYA, Y. Application of temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies. Adv. Catal. 17, 1967, 103 pp.103-109.

COLTRO, L; BURATIN, A. E. P. Garrafas de PET para óleo comestível - avaliação da barreira à luz. Polímeros, vol.14, no.3, São Carlos Jul./Set. 2004.

DAVIS, C. W.; MESSER, L. R. Some properties of fuller's earth and acid bleaching earths as oil-refined adsorbents. Transactions of the American Institute Mining and Metallurgical Engineers, p. 288, 1929.

DELANEY, K, A. Effective adsorption bleaching. Conferência proferida na Harshaw/Filtrol Partnership, agosto de 1984.

DELLISANTI, F. ; VALDRÉ, G. Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite Applied Clay Science, v. 28, Issues 1-4, January 2005, pp. 233-244.

ENDO, Y., THORSTEINSON, C. T., DAUN, J. K., Characterization of Chlorophyll Pigments Present in Canola Seed, Meal and Oil, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 69, n. 6, p. 564-568, 1992.

FALARAS, P.; KOVANIS, I.; LEZOU, F.; SEIRAGAKIS, G. Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite. Clay Minerals. v. 34, n. 2, p. 221-232, jun. 1999.

FERRI, M. G., Fisiologia Vegetal, EPU, Ed. da Univ. de São Paulo, 1979.

[FOLETTTO, E. L](#); [VOLZONE, C](#).; MORGADO, A. F. [PORTO, L.M](#). Propriedades estruturais de duas bentonitas, após ativação com HCl – Clarificação de óleo de algodão. 45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. maio/junho de 2001. Florianópolis - Santa Catarina, 2001.

[FOLETTTO, E. L](#); [VOLZONE, C](#).; [PORTO L.M](#). Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil. Brazilian Journal of Chemical Engineering 20 (2): 139-145 APR-JUN 2003.

FRENKEL, M. Surface acidity of montmorillonites. Clay and Clay Minerals. nº. 22, p. 435-441, 1974

FROES DE ABREU, S. Argilas descorantes. Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, nº 14, Rio de Janeiro, 1935.

- FURIA, A. O emprego do colorímetro no controle do descoramento de óleos vegetais . Revista Brasileira de Química, jan. 1933.
- GANNOUNI, A.; BELLAGI, A.; BAGANE, M. Activation of a clay for bleaching olive oil. Annales de Chimie-science des Materiaux. v. 24, n.6, p. 407-416, Jun.1999.
- GRIM, R. E. Relation of the composition to the properties of clays. Jour. Amer. Ceram. n. 22, p. 141-151, 1939.
- GRIM, R. E.; BRADLEY, W. F. Investigation os the effect fheat on the clay minerals illite and montmorillonite. Jurn. of the Amer. Ceramic Society, nº. 23. p. 242, 1940.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. 2. ed. New York; McGraw Hill, 1968, 596 p.
- HAMMETTE, L. P.; DEYRUP, A. J. A series of simple base indicators I: studies of catalyst acids with water: J. Am. Chem. Soc. n.54, p. 2721- 2739, 1932.
- HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 171 p. São Paulo, 1989.
- HENDRICKS, S. B.; NELSON, R. L.; ALEXANRE, L. T. Hidratation mechanism of the clay mineral montmorilonite satures with various ions. Journal of the Amer. Chemical Society, n. 62, p. 1457, 1940.
- HIRSCLER, A. E.; SCHEIDER, A. Acid strength distribution studies of catalyst surfaces: J. Chem. Eng. Data, n. 6, p. 313-318,1961.
- HOFFMAN, U. Mercado para o gesso de Pernambuco no Estado de São Paulo. In: AS PERSPECTIVAS da gipsita para Pernambuco. Recife: Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, 1990. 69 p. p. 35-69.
- HOU, C. T. Oil and Fat Industry in the U.S.: Past, Present, and Future. Memoirs of the Faculty of Engineering, Osaka City University. Vol. 45, pp. 69-72. 2005.
- HWU, J. M. ; JIANG, G. J.; Z. M. GAO XIE, W.; PAN, W. P. The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite Journal of Applied Polymer Science, v. 83, Issue 8 , pp. 1702 – 1710, dec. 2002.
- HYMORE, F. K. Effects of some additives on the performance of acid-activated clays in the bleaching of pal oil. Applied Clay Science, v. 10, p. 379-385, 1996.
- JAKSON, M. L. Soyl chemical analysis . Advanced cours.University of Wisconsin, USA. Madison. Second printed, 991 p. 1956.
- KAYNAK, G.; ERSOZ , M.; KARA, H. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. Journal of Colloid and Interface Science, v. 280, Issue 1, 1 December 2004, pp. 131-138.
- KHEOK, S. C.; LIM, E. E. Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations. Journ Amer. Oil Chem. Society, v. 59, n. 3. March, 1982.

- KING, R. R. & WHARTON, F. W. Oxidation effects in adsorption bleaching of vegetable oils. The Journal of the American Oil Chemists' Society, p. 201-207, may, 1949
- KIRALI, E.G.; LAÇIN, O. Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite. Journal of Food Engineering, In Press, Corrected Proof, Available online 8 August 2005.
- KLINEFELTER, T. A. Methods used in evaluating adsorbent clays. U. S. Bureau of Mines Information Circular. Washington, 7475, 1948.
- KOJIMA, S.; DU, D.; SATO, M.; PARK, E.Y. Efficient production of fatty acid methyl ester from waste activated bleaching earth using diesel oil as organic solvent. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 98, Issue 6, 2004, pp. 420-424.
- KOMADEL, P. JANEK, M.; MADEJOVA, J.; WEEKES, A.; BREEN C. Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated mg-rich montmorillonite and hectorite. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions. v. 93, n. 23, p. 4207-4210, Dec. 1997.
- LABUZA, T. F. Critical Review Foods Tech., 2 (3), p. 355 (1971).
- LAHAV, N. Interaction between montmorillonite and benzidine in aqueous solutions. III: The color reaction in the air dry state: Israel J. Chem. n.10, p. 925-934, 1972.
- LALT, O. A. Estudo sobre as argilas absorventes de São Paulo. CONGRESSO SUL-AMERICANO DE QUÍMICA. Anais. Rio de Janeiro e São Paulo v. 9, p. 103, 1937.
- MA, M.; LIN, C. Adsorption kinetics of  $\beta$ -carotene from soy oil using regenerated clay. Separation and Purification Technology, v. 39, Issue 3, November 2004, Pages 201-209.
- MOKAYA, R.; JONES, W; WHITTLE, M. E. DAVIES, M. E. J. Am. Oil Chem. Soc. 70,241 (1993).
- MOKAYA, R.; JONES, W.; DAVIES, M. E.; WHITTLE, M. E. The mechanism of chlorophyll adsorption on acid-activated clays. Journal of Solid State Chemistry, v. 111, p.157-163, 1994.
- MORETTO, E., FETT, R., Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos, Editora e Livraria Varela LTDA, 1998.
- MORTLAND M. M.; RAMAN, K. V. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation structure. Clays and Clay Minerals n.16, p.393-398, 1968.
- MORGAN, D. A.; SHAW, D. B.; SIDEBOTTOM, M. J.; SOON, T. C.; TAYLOR, R. The function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel and coconut oils, J. Am. Oil Chem. Soc. v. 62, n. 2, pp. 292-299, 1985.
- NUTTING, P. G. Adsorbent clays, their distribution, properties, production and uses. U. S. Geol. Survey Bull., Washington, 929 E, p. 127, 1943.

- OLIVEIRA, C. G.; FOLETTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; MILANEZ, H.; PORTO, L. M. V. Influência da presença de umidade em um material adsorvente na cinética da clarificação do óleo de soja. 45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, maio/junho de 2001. Florianópolis - Santa Catarina, 2001.
- OMAR, S.; GIRGIS, B.; TAHA, F. Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils. Food Research International, v. 36, pp. 11-17, Issue 1, 2003.
- ONUKWULI, O.D.; UKWUOMA, O.; IGBOKWE, P.; ANEKE, L. E. Production of activated clay for bleaching of red palm oil. Discovery and Innovation, v.8, n. 4, p. 333-338, dec. 1996.
- PARK, E. Y.; MING, H. Oxidation of rapeseed oil in waste activated bleaching earth and its effect on riboflavin production in culture of *Ashbya gossypii*. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 97, Issue 1, 2004, pp. 59-64.
- PATTERSON, H.B.W., Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice, American Oil Chemists' Society Press, 1992.
- PESQUERA, C.; GONZÁLEZ, F.; BENITO, I.; BLANCO, C.; MENDIÓROZ, S.; PAJARES, J. Passivation of a montmorillonite by the silica created in acid activation. Journal of Materials Chemistry, v. 2, n. 9, p. 907-911, Sept. 1992.
- PIZARRO, A. V. L.; PARK, E. Y. Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth. Process Biochemistry, v. 38, Issue 7, 28 February 2003, pp. 1077-1082.
- QUEIROZ, A. B.; ARAÚJO, A. P. R.; AMORIM, S. P.; BARAÚNA, O. S. Estudo de uma argila refratária de Serrinha, município de Buíque-PE para fabricação de tijolos refratários antiácidos. Cerâmica, v.29, fasc. 160, p.115-119, 1983.
- QUINTEIRO, L. M. C; VIANNI, R. - Ciência Tecn. Alim., 15, p. 29 (1995).
- RICH, A. D. Some basic factors in the bleaching of fatty oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 41, p. 315-321, 1964
- ROCHA, J. M. B. Produção da gipsita e seus derivados na região do Araripe. In: AS PERSPECTIVAS da gipsita para Pernambuco. Recife: Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, 1990. 69 p. p. 7-34.
- RODRIGUEZ, M. A .V.; BARRIOS, M. S.; GONZALEZ, J. D. L.; MUNOZ, M. A. B. Acid activation of a ferrous saponite (griffithite) - physicochemical characterization and surface-area of the products obtained. Clays and Clay Minerals, v.42, n.6, p. 724-730, Dec. 1994.
- ROSSI, M.; GIANAZZA, M.; ALAMPRESE, C.; STANGA, F. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. Food Chemistry, v. 82, Number 2, August 2003, pp. 291-296(6).
- RUSSEL, J. D.; CRUZ, M. I.; WHITE, J. L. The adsorptions of 3-aminotriazole by montmorillonites: J. Agric. Food. Chem. v. 16, n.1, p. 21-24. 1968.
- RUIZ, J. A .C; MELO, D. M.A; SOUZA, J. R; ALCAZAR, L.O. Determination of total acid in palygorskite chemically modified by n-butylamine thermodesorption. Materials Research, v. 5, no. 2, pp. 173-178. 2002.

- SCHOEFS B. Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. Trends in Food Science & Technology, v.13, p.361-371, 2002.
- SEPARATION & PURIFICATION TECHNOLOGY. Kinetics of adsorption of free fatty acids from water--degummed and alkali--refined soy oil using "regenerated clay. Separation & Purification Technology, v. 44, pp. 258-265, Aug. 2005.
- SERIER, N.; GÜLER, C. The mechanism of  $\beta$ -carotene adsorption on activated montmorillonite. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 66, n. 7, p 45-49, 1989.
- SIDDIQUI, M. K. H. Bleaching Earths. p. 33. Pergamon, Elmsford, N.Y. , 1968.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; NORRIL, T. - "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos". Alencastro, R.B., Faria, R.B. (trad.), 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 203 (1987).
- [SINGH, A. P.](#); [BHATTACHARYA, M.](#) Viscoelastic Changes and Cell Opening of Reacting Polyurethane Foams From Soy Oil. Polymer Engineering and Science. v. 44, no. 10, pp. 1977-1986. Oct. 2004.
- SOLOMON, D. H.; SWIFT, J. D.; MYRRAY, H. H. 1971. The acidity of clay minerals in polymerization and related reaction: J. Macromol. Sci. Chem. v. 5, nº 3, p. 587-601, 1971.
- STOUT, L. E.; CHAMBERLAIN, D. F. ; McKELVEY, J. M. Factor influencing vegetable oil bleaching by adsorption. The Journal of the American Oil Chemists' Society, p. 120-126, march, 1949.
- SOUZA SANTOS, P.; SCOTT, W.; LUTZ, B. E.; SOUZA SANTOS, H. L. Características físico-químicas e tecnológicas de argilas descolorantes nacionais e estrangeiras. Anais da Associação Brasileira de Química, v. 18, p. 137-150, 1959.
- SOUZA SANTOS, P. Análise térmica diferencial de argilas descolorantes, Boletim Técnico da Petrobrás, v. 6, n. 2, p. 117, 1963.
- SOUZA SANTOS, P., BRINDLEY, G. W., SOUZA SANTOS, H. L. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. Part II. Some brazilian clays. Amer. Miner., v. 49, p. 543, 1964.
- SOUZA SANTOS, H.; CAMPOS, T. W. Microscopia eletrônica de argilominerais presentes nas argilas esmectíticas de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. Cerâmica, v. 25, n. 112, p. 87-92, 1979.
- SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA, P. K.; ZANDONADI, A. R.; SOUZA SANTOS, P. Estudos de propriedades de argilas esmectíticas (montmorilontas) de Campina Grande, Paraíba. I. Argilas de diferentes cores da localidade de Bravo. Cerâmica, v. 26, n. 131, p. 337-352, 1980.
- SOUZA SANTOS, H. WAGNER CAMPOS, T.; BARAÚNA, O. S.; ARAÚJO, A. P. R.; SOUZA SANTOS, P. Estudos de propriedades de argilas esmectíticas (montmorilontas) de Campina Grande, Paraíba. II. Morfologia de esmectitas

- de diversas cores da localidade de Bravo, Lajes e Juá. Cerâmica, v. 27, n. 134, p. 81-88, 1981.
- SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2. Ed. São Paulo: E. Blücher, 1992. v. 1. 594 p.
- STOURDZÉ, Y. S. As argila descorantes e sua ativação. Ministério do Trabalho Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, 1941.
- STRIET, N. M.; CANTERLE, K. P.; CANTO, M. W.; HECKTHEUER, L. H. H. As Clorofilas. Cienc. Rural, v.35, no.3, Santa Maria May/June 2005.
- TAIZ, L.; ZIEGLER, E. Fisiologia vegetal. 3.ed. Porto Alegre : Artmed, 2004. p.693. (Trad. SANTARÉM E.R. et al.).
- TAKAHASHI, M ; YASUHIRO, I ; OGASAWARA, S. J. of Catal., 45, pp. 15-24, 1976
- TAKAHASHI, M. Y.; NAZÁRIO, G. Monografias de corantes naturais para fins alimentícios. 2ª ed., Inst. Adolfo Lutz, FEA, UNICAMP, 1987.
- TANAKA, A. Chlorophyll a oxygenase (CAO) is involved in chlorophyll b formation from chlorophyll a. Plant Biology, v.95, p.12719-12723, 1998.
- TAVANI, E. L.; VOLZONE, C. Adsorption of sulfuric acid on smectite from acidic aqueous solutions. Cerâmica, v. 45, n. 295, p. 133-136, ago./set./out., 1999.
- TAYLOR, D. R.; JENKINS, D. B. UNGERMAN, C. D. J. Am. Oil Chem. Soc., 1989,
- TKAC, I.; KOMADEL, P.; MULLER, D. Acid-treated montmorillonites - a study by SI-29 and AL-27 MAS NMR. Clay Minerals, v. 29, n. 1, p. 11-19, mar. 1994.
- TOUILLAUX, R.; SALVADOR, P.; VANDERMEERSCH, C.; FRIPIAT J. J. Study of water layer adsorbed on Na- and Ca-montmorillonite by the pulsed n.m.r. technique: Israel. J. Chem. 6, p. 337-348. 1968.
- TSAI, W. T. ; CHEN, H. P. ; HSIEH, M. F. ; SUN, H. F. ; CHIE, S. F. Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 63, Issue 1, March 2002, pp.157-170
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Lipídios as biomoléculas hidrofóbicas. Revista Eletrônica do Departamento de Química – Florianópolis – Química – UFSC – QMCWEB – Ano 4 – 2005. Disponível em: <http://qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/lipidios/lipidios.html>. Acesso em 31/08/2005.
- USUKI, R., SUZUKI, T., ENDO, Y., KANEDA, T., Residual Amounts of Chlorophylls and Pheophytins in Refined Oils, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 61, n. 4, p. 785-788, 1984.
- USUKI, R., ENDO, Y., Reasons for the High Proportion of Pheophytin in Edible Plant Oils, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 36, n. 1, p. 21-25, 1987.
- VICENTE M., A.; SUAREZ, M.; LOPEZ GONZALEZ, J. D. D.; BANARES MUNOZ, M. A. Characterization, surface area, and porosity analyses of the solids obtained by acid bleaching of a saponite. Langmuir, v.12, n.2, p. 566-572, 1996.

- VOLZONE, C.; PORTO, J. M.; PEREIRA, E. Acid activation of Na-smectitic material. Lat. Am. Jour. Eng. Appl. Chem, nº 16, p 205-215, 1986.
- VOLZONE, C.; AGLIETTI, E. F.; SCIAN, A. N.; PORTO LÓPEZ, J. M. "Effect of induced structural modifications on the physicochemical behavior of bentonite", Applied Clay Science, n.2, p.97,1987.
- VON ELBE J.H. Colorantes. In: FENNEMA, O.W. Química de los alimentos. 2.ed. Zaragoza : Wisconsin - Madison, 2000. Cap.10, p.782-799.
- VYAZOVKIN, S.; DRANCA, I. A DSC study of  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxations in a PS-clay system. J. Phys. Chem. B, 108 (32), 11981 -11987, 2004.
- WALKER, G. F. Catalytic decomposition of glycerol by layer silicates: Clay Miner. 7, p.111-112, 1967.
- WENDHAUSEN, A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. Caracterização de materiais III. Dept. de Eng. Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>. Acesso em: fevereiro de 2005.
- XU, H. Chlorophyll b can serve as the major pigment in functional photosystem II complexes of cyanobacteria. Proceedings of the National Academy of Sciences, v.98, n.24, november, 2001.
- YARIV, S.; HELLER, L. Sorption of cyclohexylamine by montmorillonites: Israel J. Chemi. n. 8, p. 935-945, 1970.
- YARIV, S.; CROSS, H. Geochemistry of colloid systems, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- YARIV, S. The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface-acidity of the oxygen plane of clay-minerals. International Reviews In Physical Chemistry, v.11, nº 2, p.345-375, Sep. 1992.
- ZWIETERING, T. N., Suspending of solid particles in liquid by agitators, Chem. Eng. Sci., n. 8 , p. 244-253, 1959.

# ANEXOS

## ANEXO A

**REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA  
ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES  
ESTUDADOS**

As Figuras A.IV.1 a A.IV.6 representam as curvas termogravimétricas (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argilas LD-C-G “in natura” e ácido-ativada e Tonsil Supreme 180 FF.

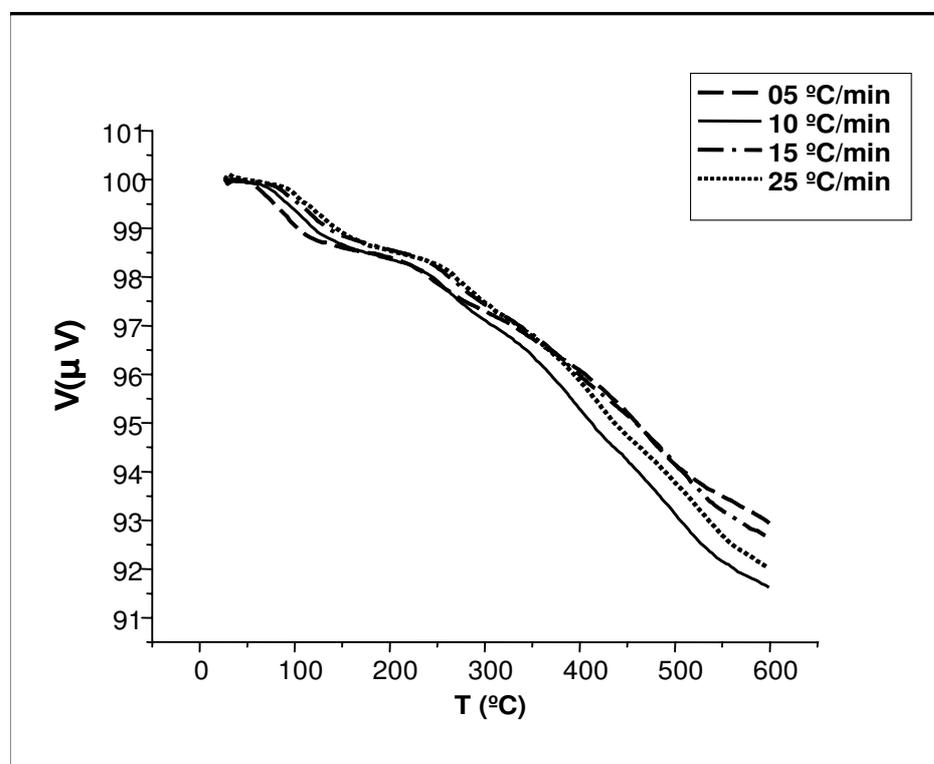


Figura A.IV.1 - Termograma da argila LD-C-D “in natura”.

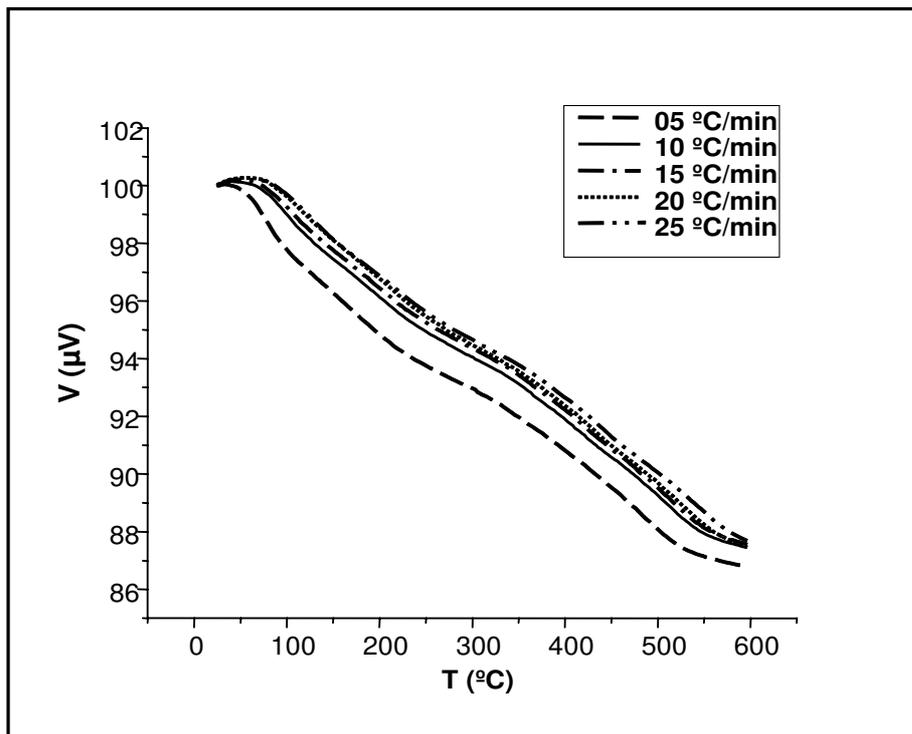


Figura A.IV.2 - Termograma da argila LD-C-G ácido-ativada.

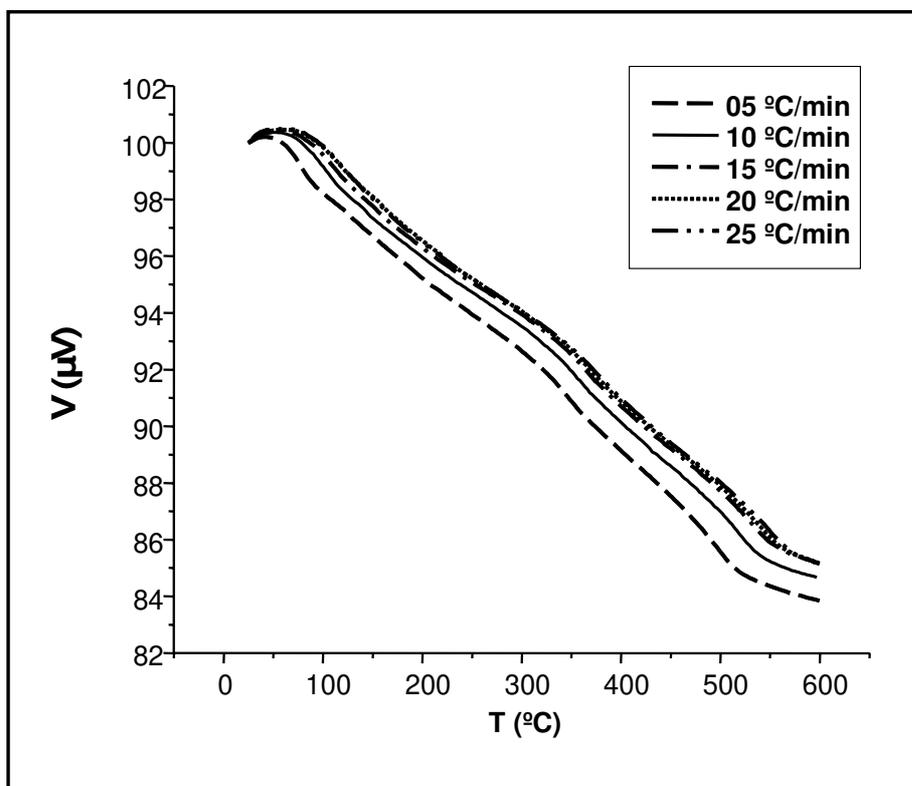


Figura A.IV.3 - Termograma da argila Tonsil Supreme 180 FF.

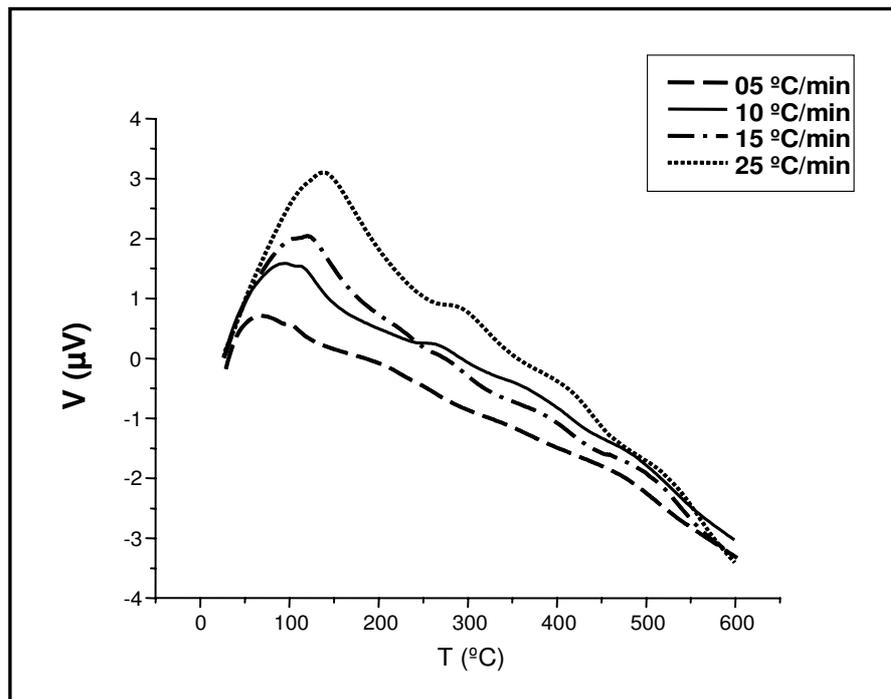


Figura A.IV.4 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila LD-C-G “in natura”.

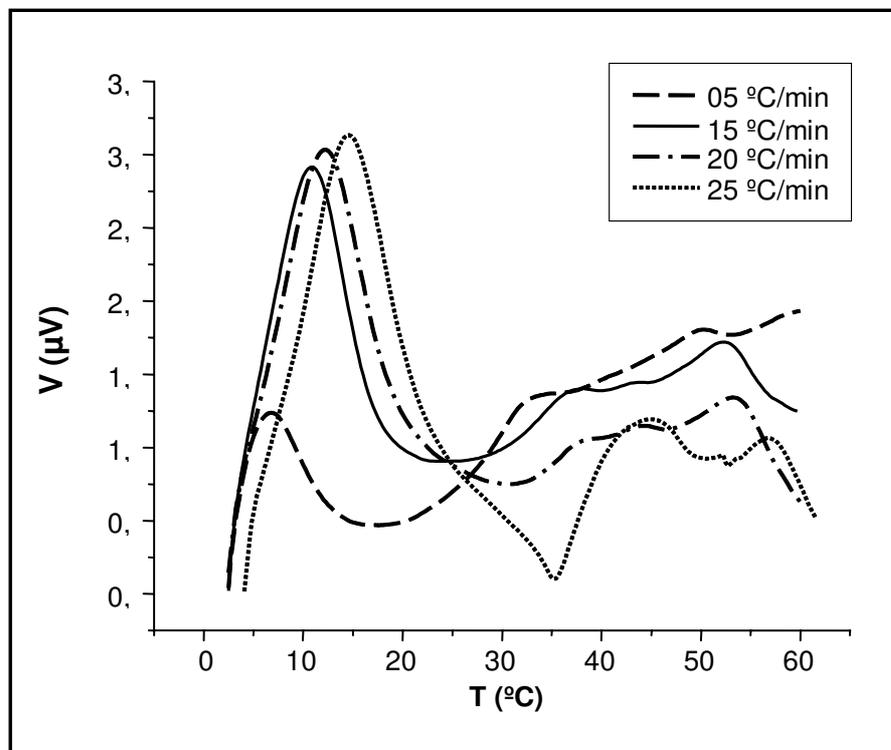


Figura A.IV.5 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila LD-C-G ácido-ativada.

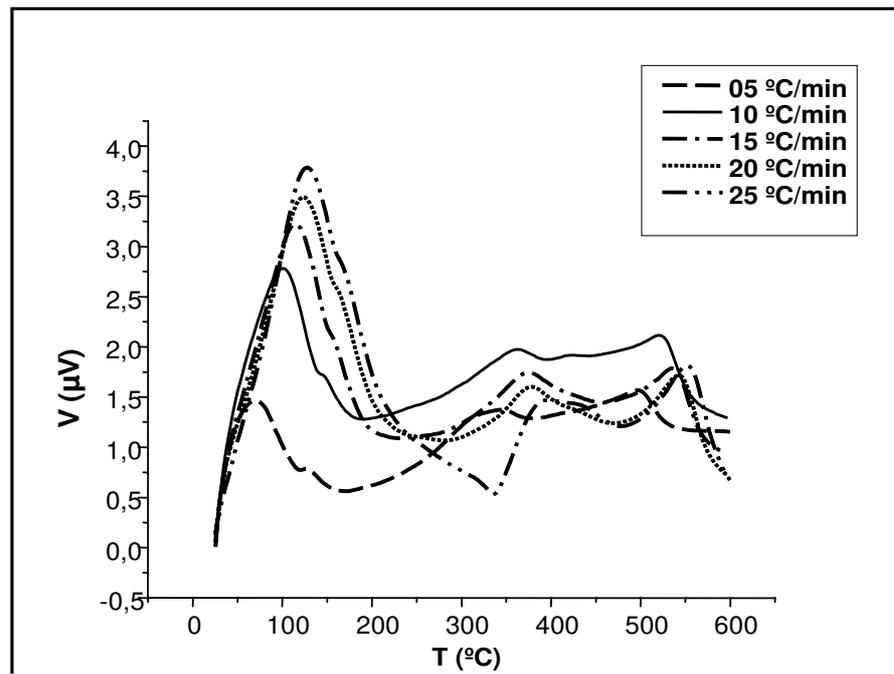


Figura A.IV.6 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da argila Tonsil Supreme 180 FF.

## ANEXO B

**AVALIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DESSORÇÃO , DO EQUILÍBRIO  
E DA CINÉTICA DO DESCORAMENTO DO ÓLEO DE SOJA.**

As Tabela B.IV.1 a B.IV.7 sumarizam os dados correspondentes à massa da n-butilamina perdida por dessorção a partir sítios ativos dos adsorventes estudados, por faixas de temperatura; aos ajustes lineares quantificados da cinética do descoramento do óleo de soja e da equação de Cevetanovic e Amenomiya (1967); e às correlações lineares do equilíbrio do processo de descoramento do óleo de soja

Tabela B.IV.1 - Perda de massa relativa à argila LD-C-G “in natura”.

ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA DA CURVA DSC (°C/ min)	MASSA INICIAL (mg)	PERDA DE MASSA POR FAIXA DE TEMPERATURA (°C)						PERDA DE MASSA POR CURVA (mg)	PERDA DE MASSA TOTAL MÉDIA ( $\Delta m$ ) (mg)
		25,00– 336,28		171,29 – 480,00		380,00 – 600,00			
		%	(mg)	%	(mg)	%	(mg)		
05	40,5000	1,3	0,5265	-	-	-	-	0,5265	<b>0,6484</b>
10	40,6000	1,6	0,6496	-	-	-	-	0,6496	
15	40,500	1,7	0,6885	-	-	-	-	0,6885	
20	-	-	-	-	-	-	-	-	
25	40,5000	1,8	0,7290	-	-	-	-	0,7290	
MÉDIAS	40,5000	1,6	0,6484	-	-	-	-	<b>0,6484</b>	

Tabela B. IV.2 - Perda de massa relativa à argila LD-C-G ácido-ativada.

ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA DA CURVA DSC (°C/ min)	MASSA INICIAL (mg)	PERDA DE MASSA POR FAIXA DE TEMPERATURA (°C)						PERDA DE MASSA POR CURVA (mg)	PERDA DE MASSA TOTAL MÉDIA ( $\Delta m$ ) (mg)
		25,00– 336,28		171,29 – 480,00		380,00 – 600,00			
		%	(mg)	%	(mg)	%	(mg)		
05	40,4000	2,5	1,010	4,7		4,8	1,9392	4,8480	<b>4,9661</b>
10	40,3000	3,3	1,329	-	-	9,3	3,7479	5,0778	
15	39,6000	4,6	1,821	3,2	1,2672	4,6	1,8216	4,9104	
20	40,6000	5,8	2,354	-	-	6,6	2,6796	5,0344	
25	40,0000	5,8	2,320	4,2	1,6800	2,4	0,9600	4,9600	
MÉDIAS	40,1800		1,7672		0,9692		2,2297	<b>4,9661</b>	

Tabela B.IV.3 - Perda de massa relativa à argila Tonsil Supreme 180 FF.

ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA DA CURVA DSC (°C/ min)	MASSA INICIAL (mg)	PERDA DE MASSA POR FAIXA DE TEMPERATURA (°C)						PERDA DE MASSA POR CURVA (mg)	PERDA DE MASSA TOTAL MÉDIA ( $\Delta m$ ) (mg)
		25,00– 336,28		171,29 – 480,00		380,00 – 600,00			
		%	(mg)	%	(mg)	%	(mg)		
05	40,4000	4,0	1,6160	6,2	2,5048	4,8	1,9392	6,0600	<b>6,0927</b>
10	40,4000	3,8	1,5352	6,0	2,4240	5,9	2,3836	6,3428	
15	40,6000	4,7	1,9082	6,2	2,5172	3,9	1,5834	6,0089	
20	40,5000	5,8	2,3490	5,6	2,2680	3,5	1,4175	6,0345	
25	40,4000	4,7	1,8988	6,2	2,5042	4,0	1,6140	6,0176	
MÉDIAS	40,4600	4,6	1,8614	6,0	2,4437	4,4	1,7879	<b>6,0927</b>	

Tabela B.IV.4 - Dados comparativos de perda de massa referentes à primeira faixa de temperatura da curva de DSC da argila LD-C-G “in natura” e ácido-ativada.

<b>ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA DA CURVA DSC (°C/min)</b>	<b>PERDA DE MASSA POR FAIXA DE TEMPERATURA</b>				
	<b>LD-C-G “IN NATURA”</b>		<b>LD-C-G ÁCIDO-ATIVADA</b>		<b>INCREMENTO DE PERDA DE MASSA (%)</b>
	<b>25,00 °C – 336,28 °C</b>		<b>25,00 °C – 336,28°C</b>		
	<b>(%)</b>	<b>(mg)</b>	<b>(%)</b>	<b>(mg)</b>	
05	1,31	0,5306	2,5	1,0100	90,35
10	1,64	0,6658	3,3	1,3299	99,75
15	1,66	0,6723	4,6	1,8216	170,95
20	-	-	5,8	2,3548*	-
25	1,79	0,7250	5,8	2,3200	220,00
<b>MÉDIA</b>	1,60	0,648425	4,4	1,620375	149,87

(\*) Valor desconsiderado para cálculo do incremento, considerando que não foi possível se obter a curva de TG com taxa de aquecimento de 20 °C/min na análise da argila LD-C-G “in natura” .

Tabela B.IV.5 - Ajustes lineares quantificados da cinética do descoramento do óleo de soja por adsorção tomando como base o pigmento clorofila *a*.

<b>ADSORVENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE EM RELAÇÃO AO ÓLEO (%)</b>	<b>Y</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
ARGILA LD-C-G ÁCIDO-ATIVADA	0,4	0,0101x - 0,1215	0,9708
	0,5	0,0087x - 0,0845	0,9673
	0,6	0,0079x - 0,0659	0,9531
	0,7	0,0109x - 0,0746	0,9860
	0,8	0,0060x - 0,0450	0,9952
TONSIL SUPREME 180 FF	0,4	0,0019x - 0,0281	0,9758
	0,5	0,0032x - 0,0414	0,9493
	0,6	0,0025x - 0,0236	0,9498
	0,7	0,0037x - 0,0354	0,9283
	0,8	0,0022x - 0,0152	0,9995

Tabela B.IV.6 - Correlações lineares do equilíbrio do processo de descoramento do óleo de soja. Condições: 100 °C; 1,01 bar; 800 rpm.

<b>ADSORVENTE</b>	<b>Y</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
ARGILA LD-C-G ÁCIDO-ATIVADA	0,0003x - 0,0069	0,9990
TONSIL SUPREME 180 FF	0,0003x + 0,0060	0,9848

Tabela B.IV.7 - Dessorção térmica da n-butilamina. Ajuste linear da equação de Cevetanovic &amp; Amenomiva (1967).

ADSOR- VENTE	DSC (T °C)		
	25,00 – 336,28	171,29 – 480,00	380,00 – 600,00
ARGILA LD-C-G "IN NATURA"	$y = 2464,3x + 2,8895$ $R^2 = 0,9984$	-	-
ARGILA LD-C-G ÁCIDO- ATIVADA	$y = 2,6153x + 2,4228$ $R^2 = 0,9876$	$y = 6,0000x + 1,3500$ $R^2 = 0,9356$	$y = 26,0580x - 21,9390$ $R^2 = 0,9878$
TONSIL SUPREME 180 FF	$y = 3,0891x + 1,1242$ $R^2 = 0,8332$	$y = 13,5310x - 10,6600$ $R^2 = 0,9887$	$y = 17,5700x - 11,1530$ $R^2 = 0,9939$

# APÊNDICE

**APÊNDICE A**  
**AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DE MATERIAIS SÓLIDOS**  
**(CVETANOVIC & AMENOMIYA, 1967)**

Considerando uma superfície sólida, energeticamente homogênea, define-se sua fração coberta por adsorvato,  $\theta$ , a uma determinada temperatura, como a fração de sítios de adsorção. A variação de  $\theta$  com o tempo, antes de atingido o equilíbrio de adsorção – dessorção é dada por:

$$-\frac{d\theta}{dt} = R_d - R_a \quad (1)$$

$R_d$  e  $R_a$  são, respectivamente, as velocidades de dessorção e adsorção. De forma mais geral

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_{dA} \cdot \theta^{n'} - k_{aA} C^p (1 - \theta)^{n'} \quad (2)$$

onde  $k_{dA}$  e  $k_{aA}$  são as constantes de dessorção e adsorção,  $n'$  e  $p$  ( $p = 1$ ) são as ordens destes processos e  $C$  a concentração do componente na fase gasosa.

Fazendo-se passar um gás de arraste com fluxo  $Q$  (mol/s) através da superfície coberta por moléculas de um adsorvato com concentração  $C$ , constante ao longo da mesma, o balanço material para uma amostra consistindo de um único componente é dado por:

$$QC = -m \frac{d\theta}{dt} = -m [k_{dA} \theta^{n'} - k_{aA} C (1 - \theta)^{n'}] \quad (3)$$

Sendo o aumento da temperatura uma função linear do tempo

$$T = T_0 + \beta t \quad (4)$$

e a fração coberta, uma função da temperatura,

$$\theta = \theta_0 + \gamma T \quad (5)$$

A equação (2) torna-se,

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{Q \cdot k_{dA} \cdot \theta^{n'}}{\beta [Q + m \cdot k_{aA} \cdot (1 - \theta)^{n'}]} \quad (6)$$

Para reabsorção desprezível,  $Q \gg [m \cdot k_{aA} \cdot (1 - \theta)^{n'}]$ , e as equações (3) e (6) tornam-se:

$$C = -\frac{m \cdot \beta}{Q} \cdot \frac{d\theta}{dT} \quad (7)$$

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{k_{dA} \cdot \theta^{n'}}{\beta} \quad (8)$$

O ponto de máximo da concentração do componente da fase gasosa será atingido em  $T_m$ , quando  $dC/dT = 0$ :

$$\left. \frac{dC}{dT} \right|_{T = T_m} = -\frac{m \cdot \beta}{Q} \cdot \left. \frac{d^2 \theta}{dT^2} \right|_{T = T_m} = 0 \quad (9)$$

Com

$$k_{dA} = A \exp(-E_d / RT) \quad (10)$$

E por substituição de (10) em (8) seguida da derivação com relação a T, resulta:

$$\left[ \frac{E_d}{AR} \right] = \frac{T_m^2}{\beta} \cdot \exp(-E_d / RT) \cdot n' \cdot \theta_m^{n'-1} \quad (11)$$

Que por rearranjo, torna-se:

$$\ln \left[ \frac{T_m^2}{\beta} \right] = \left[ \frac{E_d}{RT_m} \right] + \ln \left[ \frac{E_d}{A \cdot R \cdot n \cdot \theta_m^{n'-1}} \right] \quad (12)$$

O modelo desenvolvido apresenta algumas limitações quanto a sua aplicabilidade, visto que não se considerou as particularidades seguintes:

- As superfícies dos adsorventes reais são normalmente heterogêneas;
- Os adsorventes são geralmente porosos e o fluxo do adsorvato até a corrente gasosa é limitado pela difusão dentro das partículas;
- A readsorção das moléculas adsorvidas antes de chegar à corrente gasosa é praticamente impossível de ser eliminada em alguns sistemas.

Tais limitações provocam deslocamento dos picos nas curvas termogravimétricas para temperaturas altas, além de um alargamento em relação aos valores teóricos previstos pelos autores.

A grande vantagem em se utilizar os métodos de adsorção-dessorção de uma base está no fato de permitir que sejam efetuadas determinações nas temperaturas reais de trabalho do adsorvente.