

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM QUÍMICA AMBIENTAL

ANGÉLICA VIEIRA DA SILVA
MELISSA KERSCHER
PAMELA THAINNE DE LAZARI

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA RECUPERAÇÃO DE ARGILAS ADSORVENTES
UTILIZADAS NA PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA BRUTOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2011

ANGÉLICA VIEIRA DA SILVA
MELISSA KERSCHER
PAMELA THAINNE DE LAZARI

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA RECUPERAÇÃO DE ARGILAS ADSORVENTES
UTILIZADAS NA PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA BRUTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto

CURITIBA
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

**ANGÉLICA VIEIRA DA SILVA
MELISSA KERSCHER
PAMELA THAINNE DE LAZARI**

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA RECUPERAÇÃO DE ARGILAS ADSORVENTES UTILIZADAS NA PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA BRUTOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM QUÍMICA AMBIENTAL do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. MS. SONIA ZANELLO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF. DR. LUCIANO FERNANDO S. ROSSI
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC)

Orientador – PROF. DR. PEDRO RAMOS DA COSTA NETO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 30 de novembro de 2011.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao prezado Professor Doutor Pedro Ramos da Costa Neto pela orientação, pela ajuda no Laboratório de Pesquisa da UTFPR e pelo fornecimento das amostras necessárias.

Ao colega Giancarlo Tomazzoni pela preciosa ajuda no Laboratório de Pesquisa da UTFPR.

Aos colegas do Laboratório Central da Votorantim Cimentos, em especial à Célia Ehke Rieseberg, ao Guilherme de Moura Oliveira e ao Luiz Carlos Ferracin por gentilmente cederem as dependências dos laboratórios, equipamentos e corpo técnico.

Ao Éder, Eliel e Hermes pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

RESUMO

SILVA, Angélica Vieira da; KERSCHER, Melissa; LAZARI, Pamela Thainne de. Avaliação da eficiência da recuperação de argilas adsorventes utilizadas na purificação de óleos de soja. 2011. Trabalho de conclusão de curso de Graduação em Tecnologia em Química Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

Esta pesquisa apresenta um estudo experimental com o intuito de avaliar a eficiência da recuperação de argilas adsorventes atapulgitas *in natura* de origem brasileira e a ativada de origem americana, utilizadas na purificação de óleo de soja bruto. O estudo visa o uso sustentável da matéria-prima, ou seja, das argilas adsorventes, reduzindo a geração do passivo ambiental. Apresenta uma abordagem teórica aplicada na fase experimental. Foi verificado decaimento da eficiência de clarificação da primeira para a última purificação, evidenciando a perda de capacidade de adsorção das argilas caracterizada pela diminuição dos compostos minoritários presentes no óleo bruto, após a 1ª purificação, subindo gradativamente alcançando concentrações significativas após a 3ª purificação. As purificações dos óleos apresentaram resultados similares para as duas argilas, no entanto, as Atapulgitas Ativadas apresentaram melhor performance.

Palavras-chave: Atapulgita. Argilas adsorventes. Recuperação de argilas adsorventes. Purificação de óleo de soja bruto.

ABSTRACT

SILVA, Angélica Vieira da; KERSCHER, Melissa; LAZARI, Pamela Thainne de. Evaluation of recovery efficiency of adsorbents clays used in the purification of soybean oil. 2011. Trabalho de conclusão de curso de Graduação em Tecnologia em Química Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

This research presents an experimental study in order to evaluate the efficiency of recovery of *in natura* attapulgite adsorbent clays from Brazil and the activated form from United States of America, used in the purification of the crude soybean oil. The study aims the sustainable use of the raw material, in other words, the adsorbent clays, reducing the generation of environmental liabilities. It also presents a technical approach applied in the experimental phase. It was verified a decay in the clarification efficiency from the first to the last purification, what shows loss of the adsorption capability of the clays, which is characterized by the diminution of the minority compounds of the crude oil after the first purification, rising gradually and reaching significant concentrations after the third purification. The purification of the oils showed similar results for both clays, however, the activated attapulgite showed a best performance.

Key words: Attapulgite. Adsorbent clays. Recovery of adsorbent clays. Purification of the crude soybean oil.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV-VIS	Ultravioleta visível
PA	Para análise
M	Mol
PCS	Poder Calorífico Superior
ISSO	Organização Internacional para Padronização (<i>International Organization for Standardization</i>)
CO ₂	Gás carbônico
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Nm	Nanometro
Cm	Centímetro
°C	Graus Celsius
FRX	Fluorescência de Raios-X
PF	Perda ao Fogo
Λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotos comparativas das argilas, Ativada (esquerda) e <i>in natura</i> (direita)	19
Figura 2: Foto do sistema utilizado para purificação do óleo de soja bruto	20
Figura 3: Foto do sistema de filtração a vácuo do óleo de soja após purificação com as Argilas	21
Figura 4: Foto da aparelhagem <i>Soxhlet</i> para extração do óleo nas Atapulgitas	22
Figura 5: Fluxograma Purificação de óleo de soja bruto utilizando Atapulgitas	23
Figura 6: Foto do Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, <i>MagiX</i> - Pro PW2540 – <i>Phillips</i>	24
Figura 7: Foto das pastilhas das amostras de Atapulgita para análise em FRX	25
Figura 8: Foto do porta-amostras de óleo de soja para análise em FRX	25
Figura 9: Foto do Granulômetro Laser <i>Mastersizer 2000</i> da marca <i>Malvern</i>	27
Figura 10: Foto do Calorímetro modelo KV 600 digital do fabricante IKA	27
Figura 11: Foto do Viscosímetro Rotativo Microprocessado - Modelo Q860M – Marca <i>Quimis</i>	28
Figura 12: Foto do Espectrofluorímetro da <i>Quimis</i> - modelo Q-798FIL	29
Figura 13: Fórmula da Massa Específica, segundo NBR NM 23:2000	30
Figura 14: Foto dos Frascos de Le Chatelier para determinação da Massa Específica, Atapulgita Ativada (esquerda), Atapulgita <i>in natura</i> (direita)	30
Figura 15: Fórmula da Área Específica, segundo NBR NM 76:1998	31
Figura 16: Foto do Permeabilímetro de Blaine Semi-automático EN-E196-6 - <i>Toni Technik</i>	31
Figura 17: Fotos do aspecto visual dos óleos de soja e Argila <i>in natura</i> , após processos de purificação	32
Figura 18: Fotos do aspecto visual do óleo de soja e Argilas Ativadas, após processos de purificação	33
Figura 19: Gráfico da variação da Perda ao Fogo nas Atapulgitas <i>in natura</i>	35
Figura 20: Gráfico da variação do Óxido de Fósforo nas Atapulgitas <i>in natura</i>	35
Figura 21: Gráfico das concentrações dos óxidos nas amostras de óleo de soja purificados com Atapulgita <i>in natura</i>	36
Figura 22: Gráfico da variação da Perda ao Fogo nas Atapulgitas Ativadas	38
Figura 23: Gráfico da variação do P ₂ O ₅ nas Atapulgitas Ativadas	38
Figura 24: Gráfico das concentrações de óxidos por FRX nas amostras de óleo de soja purificados com Atapulgita Ativada	39
Figura 25: Gráfico da comparação por FRX da remoção de óxidos nas amostras de óleo de soja purificados com Atapulgita <i>in natura</i> e Ativada	40
Figura 26: Gráfico do comparativo da distribuição granulométrica das Atapulgitas pela Curva de Frequência	42
Figura 27: Gráfico da Varredura na região da Clorofila, óleos de soja purificados com Atapulgita <i>in natura</i>	43
Figura 28: Gráfico da Varredura na região da Clorofila, óleos de soja purificados com Atapulgita Ativada	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Resultados das determinações dos Óxidos por Fluorescência de Raios-X nas Atapulgitas <i>in natura</i>	34
Tabela 02: Resultados das determinações dos Óxidos por Fluorescência de Raios-X nas Atapulgitas Ativadas	37
Tabela 03: Resultados de Massa e Área Específica das Atapulgitas <i>in natura</i> e Ativada	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 ARGILAS	14
3.2 ATAPULGITA - ARGILA ADSORVENTE	15
3.3 ÓLEOS VEGETAIS	16
3.4 RECUPERAÇÃO E REGENERAÇÃO DE ARGILAS ADSORVENTES	17
3.5 DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS NÃO RECUPERÁVEIS DA ATAPULGITA	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR	19
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ATAPULGITAS E ÓLEO DE SOJA BRUTO	22
4.2.1. Ensaio por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	23
4.2.1.1. Preparo e Análise de FRX das amostras de Atapulgita	24
4.2.1.2. Preparo e análise de FRX das amostras de Óleo de Soja	25
4.2.2 Determinação da Perda ao Fogo	26
4.2.3. Ensaio de Granulometria Laser	26
4.2.4 Determinação de Poder Calorífico	27
4.2.5 Determinação da Viscosidade Dinâmica	28
4.2.6 Evidência de remoção da Clorofila nos óleos purificados	29
4.2.7 Determinação da Massa Específica	29
4.2.8 Determinação da Superfície Específica (Ensaio de Blaine)	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 MUDANÇA NO ASPECTO DOS MATERIAIS	32
5.2 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PERDA AO FOGO DAS ATAPULGITAS <i>IN NATURA</i>	33
5.3 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DOS ÓLEOS DE SOJA PURIFICADOS COM ATAPULGITAS <i>IN NATURA</i>	36
5.4 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PERDA AO FOGO DA ATAPULGITA ATIVADA	37
5.5 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DOS ÓLEOS DE SOJA PURIFICADOS COM ATAPULGITAS ATIVADAS	39
5.6 COMPARATIVOS DAS ARGILAS EM RELAÇÃO À EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS ÓXIDOS NO ÓLEO DE SOJA	40
5.7 RESULTADOS DE MASSA E ÁREA ESPECÍFICA DAS ARGILAS	41
5.8 RESULTADOS DE GRANULOMETRIA LASER DAS ATAPULGITAS	41
5.9 RESULTADOS VERIFICAÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA CLOROFILA NO ÓLEO ATRAVÉS DA ESPECTROFLUORÍMETRIA	42
6 CONCLUSÃO	44
7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1 INTRODUÇÃO

Segundo Mittelbach (1988), a utilização de óleos vegetais como combustível, *in natura* ou modificados, tem sido vastamente mencionado na literatura, principalmente depois da crise do petróleo na década de 70. Entretanto, devido aos preços dos produtos de origem fóssil no mercado mundial o uso de óleos vegetais como combustível tem sido reduzido. Assim, apenas países que contam com excesso de produção de óleos vegetais têm demonstrado um maior interesse neste assunto.

O uso de óleos vegetais como combustível é uma alternativa ambientalmente viável, pois estes apresentam alto poder calorífico possibilitando a sua utilização em motores de ciclo diesel, que consistem em motores de alta eficiência de conversão energética.

O óleo de soja bruto necessita ser submetido a uma purificação prévia antes da sua utilização em motor a diesel alterado. Esta purificação é realizada, geralmente, com argilas adsorventes que são amplamente utilizadas nas indústrias de óleos vegetais no processo de purificação, por serem capazes de adsorver os componentes minoritários dissolvidos como: clorofila, caroteno, cálcio, magnésio, fósforo e sódio, que poderiam afetar sua utilização como combustível.

Independente do uso de óleos vegetais em motores do ciclo diesel que deve atender a um determinado grau de purificação, principalmente na redução de cálcio e magnésio, as argilas são também utilizadas no refino de óleos vegetais destinados à indústria de alimentos, tanto em sistemas de purificação, como suporte de catalisadores em processos de hidrogenação para a obtenção de margarinas ou gordura vegetal hidrogenada.

Estes processos geram passivos ambientais, os quais necessitam de tratamento ou destino adequados. O principal resíduo gerado é a própria argila contaminada com óleo e outros componentes. Atualmente, o destino da maior parte deste resíduo são os aterros sanitários e lixões.

Diante dos fatos, fica notória a urgência de se encontrar alternativas de um uso sustentável da matéria-prima, e da redução na geração do passivo ambiental.

Para tanto, fica evidenciada a necessidade de se recuperar e regenerar a argila adsorvente para o reuso na purificação do óleo vegetal bruto.

Mesmo com a sua eficiência otimizada a argila terá um ponto máximo até a sua saturação, onde não terá mais o poder adsortivo necessário para a purificação. Neste ponto, há de se considerar o passivo gerado. Algumas alternativas podem ser seguidas, como o co-processamento em fornos de cimento, ou até mesmo a agregação à compostagem.

O adsorvente que terá sua eficiência e recuperação avaliada neste trabalho será a argila atapulgita *in natura* e atapulgita ativada, que é um adsorvente amplamente utilizado em diversos processos industriais.

A Atapulgita possui elevada superfície específica, alta capacidade de sorção, poder descorante, propriedades estas, que lhe conferem condições apropriadas para a purificação de óleos vegetais. (LUIZ, ALMEIDA E RAMOS, 1988 apud Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005).

O ocidente é o maior produtor de argila do tipo atapulgita, sendo cerca de 1 milhão de toneladas ao ano (COELHO; SANTOS, 2007). No Brasil, a produção está concentrada no município de Guadalupe no estado do Piauí, aonde a produção anual chega a 3.000 toneladas. Antes de ser comercializada a atapulgita é submetida a uma ativação com ácido sulfúrico para aumentar a sua capacidade adsortiva e descorante (LUZ; ALMEIDA, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da recuperação e reutilização de argilas atapulgitas de procedência nacional e dos Estados Unidos na purificação de óleo de soja bruto com finalidade de uso como combustível ou para a indústria de alimentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar e avaliar a purificação do óleo de soja bruto com as argilas atapulgita *in natura* de procedência nacional e ativada de procedência americana;
- Caracterizar e recuperar as argilas atapulgitas usadas;
- Avaliar a eficiência no reuso das argilas recuperadas, sob o ponto de vista técnico e econômico;
- Determinar os componentes minoritários do óleo de soja bruto e depois de purificado, bem como avaliar os mesmos componentes nas amostras de óleo tratadas com as argilas recuperadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARGILAS

“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” (SANTOS, 1989). Segundo Vieira (1988), “a argila constitui a fração granulométrica fina do solo, com diâmetro inferior a 0,002 mm”.

Nos termos citados, pode-se descrever a capacidade plástica da argila como a propriedade desta, quando umidificada, pode ser modelada por forças tensionais sem se romper, e também por manter a forma adquirida quando esta tensão é suprimida. É possível designar as argilas como materiais resultantes de intemperismo ou de ações hidrotérmicas ou, ainda, por deposições em sedimentos eólicos, lacustres, fluviais e marinhos. Sendo o termo “material argiloso” genérico para qualquer outro material natural com granulometria fina e textura terrosa, sem que necessariamente sua composição seja de argilominerais (SANTOS, 1989). Os argilominerais são aluminossilicatos, enquanto que as frações da argila são compostas de aluminossilicatos e óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos.

As estruturas das argilas são formadas, normalmente, em extratos complexos advindos de componentes com cátions de coordenação tetraédrica e octaédrica, sendo que a maioria ocorre em partículas lamelares em agregados de grão fino. Todos são silicatos hidratados, que ao sofrerem aquecimento elevado perdem a água absorvida e a de sua constituição, portanto são reconhecidamente materiais refratários (DEER, HOWIE E ZUSSMAN, 1992).

As utilizações das argilas são bastante abrangentes, podendo ser empregadas como componentes de fluídos de perfuração, como catalisadores em indústrias petrolíferas, como inertes em fábricas de papel e celulose, na produção de produtos cerâmicos e refratários (DEER, HOWIE E ZUSSMAN, 1992), além de usos como: eliminação de resíduos radiativos, atuarem como agentes ligantes, produção

de telhas e tijolos, dentre outros inúmeros usos (KELLER, 1949 apud SANTOS, 1989), como o refino de óleos vegetais comestíveis.

Na indústria de óleos vegetais são utilizadas no processo de branqueamento ou clarificação, as argilas que em seu estado natural ou após tratamento de ativação química ou térmica, possuem capacidade de adsorver as impurezas dissolvidas no óleo vegetal, são conhecidas como: terra fuller, argilas ativadas e bauxitas ativadas (RICH, 1960 apud SANTOS, 1992) que são hidróxidos.

3.2 ATAPULGITA - ARGILA ADSORVENTE

O tratamento com adsorventes ocorre quando o óleo é colocado em contato com materiais com características adsorventes adequadas, em temperatura ótima, este processo visa remover componentes minoritários específicos e não voláteis, tais como: clorofilas e carotenóides que afetam a coloração, íons metálicos (ferro e cobre) que podem catalisar a oxidação do óleo, cálcio, magnésio, fósforo, sódio, sabões (RITTNER, 2001) presentes neste óleo, que afetariam o seu uso em motores a óleo.

A atapulgita é constituída por uma cadeia dupla de tetraedros de silício que se estendem na direção do eixo c, ligados entre si pelos íons Mg e Al em arranjo octaedral.(...) A forma fibrosa é consequência desse arranjo estrutural (VIEIRA, 1988). A Atapulgita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados (Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005).

Sua identificação correta como argilomineral e argila é grupo palygorskita-sepiolita (“palygorskite”), e existem duas formas distintas desta argila, sendo que a atapulgita gelificante contém apenas atapulgita e forma um gel em água e em soluções salinas e a atapulgita não-gelificante, que é uma mistura natural de atapulgita e montmorilonita, que precipita quando colocada em água. As duas formas são utilizadas na adsorção de óleos vegetais (COELHO ; SANTOS, 2007).

Pode-se melhorar as propriedades adsorptivas e descolorantes das atapulgitas gelificantes através da sua desidratação em temperatura de 500 a 550 °C obtendo-se o produto chamado de LVM “*low volatile material*”, ou pela sua secagem a 110 °C produzindo o RVM “*regular volatile material*” (COELHO ; SANTOS, 2007).

As argilas bentonitas, que são provenientes do mineral montmorilonita, são argilas naturais que incham com água formando géis tixotrópicos (SANTOS, 1992). Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar até a sua célula unitária. O sódio provoca a expansão mais notável (Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008).

A cada ano são produzidas cerca de 1 milhão de toneladas de atapulgita no ocidente, sendo que aproximadamente 93% é proveniente dos Estados Unidos, e o restante advém da Austrália, Senegal, Espanha e África do Sul (COELHO; SANTOS, 2007). No Brasil, os principais depósitos de atapulgita estão localizados em uma área de aproximadamente 700 Km² em Guadalupe no estado do Piauí e a sua produção anual é de aproximadamente 3.000 toneladas. A atapulgita comercializada sofre ativação ácida com H₂SO₄, para aumentar a sua capacidade adsortiva (LUZ; ALMEIDA, 2008).

3.3 ÓLEOS VEGETAIS

Os ácidos graxos livres ou esterificados com glicerol como mono-, di-, ou triacilglicerídeos são os principais componentes das gorduras e óleos. Ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e ácido fosfórico, chamados fosfatídeos também podem estar presentes. Em menor proporção podem ser encontrados esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, o que contribui para a complexidade química dos óleos e gorduras (MORETTO, 1998 apud SUAREZ et al., 2009).

Os óleos vegetais tem sido foco de diversas pesquisas no intuito de viabilizar o seu uso como combustível, sendo na forma *in natura* ou transesterificado. As suas vantagens econômicas para o desenvolvimento da agricultura familiar são bastante atraentes, pois tendem a valorizar localidades carentes e incentivar o desenvolvimento e investimento nestas regiões.

O uso do óleo vegetal *in natura* em motores é viável, porém ainda apresenta pontos negativos a serem otimizados. Baseado em diversas pesquisas pode se concluir que algumas desvantagens ainda travam o seu uso, como o excessivo depósito de carbono no motor, a obstrução de bicos injetores e filtros, a diluição de parte do combustível no lubrificante, a redução da vida útil do motor com

conseqüente aumento de custos devido a manutenções mais freqüentes (LONGHI, 2004).

Pesquisas realizadas nos últimos anos têm demonstrado a real viabilidade do uso de óleos vegetais *in natura* em motores de ciclo a diesel. Porém há alguns requisitos para o bom desempenho do motor, como o aquecimento prévio do óleo vegetal a fim de reduzir a sua viscosidade. Além de que o ciclo de funcionamento do motor deve iniciar e finalizar com a injeção de diesel, para evitar a deposição de resíduos do óleo vegetal na bomba injetora e nos bicos injetores. Portanto, são mais indicados para este uso os motores com injeção indireta com pré-câmara (SOARES; VIEIRA; NASCIMENTO, 2003).

As principais vantagens apresentadas pelo uso de óleos vegetais *in natura* em motores são: a não emissão de dióxido de enxofre (SO₂) que é o fator determinante para a ocorrência de chuvas ácidas, o reflorestamento de áreas degradadas através do plantio de oleaginosas, a redução de erosões de terra e o seqüestro de carbono (FONSECA, 1981 apud COELHO, et al 2004).

3.4 RECUPERAÇÃO E REGENERAÇÃO DE ARGILAS ADSORVENTES

O Tratamento com adsorventes se constitui em um processo de adsorção, no qual a concentração de certa substância, dispersa ou dissolvida em um fluído, torna-se maior na superfície de um sólido disperso do que no fluído original (RITTNER, 2001).

Este processo é um fenômeno físico, que ocorre devido ao conjunto de forças de *van der Waals* e as forças de atração e repulsão, juntamente com outros fatores. A adsorção pode ser descrita como substâncias dissolvidas em um fluído, que se concentram em uma interface entre o fluído e o material adsorvente. No caso da purificação de óleos vegetais, a adsorção irá permitir a retenção parcial de produtos de reações de oxidações, íons de ferro e níquel e demais metais pesados, sabão, fosfatídeos, além de compostos poli-aromáticos (RITTNER, 2001).

A utilização de adsorventes na purificação de óleos dará origem a um resíduo constituído por sólidos, impurezas, corantes e óleos adsorvidos. Este resíduo é mais intenso quando decorre da utilização de argilas ativadas ácidas (RITTNER, 2001).

É notável a necessidade da recuperação do adsorvente utilizado em purificações de óleos vegetais, sob diversos pontos de vista: a não geração de um passivo ambiental, ou seja, o adsorvente, o material adsorvido e residuais de óleo; a questão econômica, reciclar pode ser mais viável do que a obtenção de adsorvente virgem.

O solvente apropriado para a extração dos resíduos de óleo que ficam adsorvidos na argila após a purificação do óleo de soja bruto é o hexano, por dissolvê-los facilmente devido a sua apolaridade. Outras vantagens no uso deste solvente, são a sua composição homogênea e a sua temperatura de ebulição, não é miscível em água (substância polar) e possui baixo calor latente de ebulição. Porém, é um reagente inflamável, tóxico e possui um elevado custo (MANDARINO; ROESSING, 2001).

3.5 DESTINAÇÃO FINAL DE RESÍDUOS NÃO RECUPERÁVEIS DA ATAPULGITA

O processo de recuperação e regeneração da atapulgita *in natura* e da atapulgita ativada gera resíduos que devem ser tratados e destinados corretamente. No processo de extração em *Soxhlet* é utilizada uma quantidade considerável de hexano, que após a extração contém diversos contaminantes. O hexano pode ser recuperado por destilação.

A argila atapulgita saturada em recuperações e purificações normalmente é descartada em aterros sanitários e muitas vezes em lixões. Uma alternativa de descarte é o co-processamento desta argila em fornos de cimento, porém gera altos custos de transporte. Segundo Barros (2004, p.09), uma alternativa é a compostagem deste passivo ambiental, mas não é viável para grandes volumes de argila, além da única fonte de carbono presente no mesmo após a purificação ser o próprio óleo vegetal, que é resistente à compostagem.

É necessário o desenvolvimento de pesquisas em busca de novas alternativas para o descarte mais adequado deste passivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR

Os ensaios realizados para o óleo e as argilas foram realizados nas dependências do Laboratório Central da Votorantim Cimentos, as análises cedidas para este estudo pela empresa foram: Fluorescência de Raios-X, Granulometria Laser, Determinação da Perda ao Fogo, Massa Específica, Área Específica e Poder Calorífico. Os demais ensaios foram realizados nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, mais precisamente no Laboratório de Pesquisa sob orientação do Professor Doutor Pedro Ramos da Costa Neto e apoio do aluno de mestrado Giancarlo Tomazzoni.

Os ensaios realizados para a caracterização das Atapulgitas *in natura* e ativada foram a Fluorescência de Raios-X, Determinação da Perda ao Fogo, Granulometria Laser, Área e Massa Específica e para a caracterização do óleo de soja bruto foram realizados ensaios de Fluorescência de Raios-X, Viscosidade Dinâmica, Poder Calorífico e Clorofila por Espectrofluorimetria.

Para realização da purificação do óleo de soja bruto foram utilizadas duas argilas: Atapulgita *in natura* e Atapulgita Ativada (Figura 1). A Atapulgita *in natura* não foi submetida a nenhum tipo de ativação e é oriunda do Estado do Piauí, já a Atapulgita Ativada foi submetida à ativação ácida e sua origem é norte-americana.



Figura 1: Fotos comparativas das argilas, Ativada (esquerda) e *in natura* (direita)

As condições utilizadas para a purificação foram definidas através de estudos anteriores (PAULA; Andréia J. A. *et al.*, 2011), onde foram constatados que para melhor clarificação do óleo de soja bruto eram necessários 5 % de argila, sob agitação (800 RPM) à temperatura de 90 ° C por 30 minutos.

A partir disso, como análises preliminares do óleo de soja bruto foram determinadas a Viscosidade Dinâmica de 23,8 mPa.s⁻¹, a massa específica de 0,915 g/cm³ e o Poder Calorífico Superior encontrado foi 9510 kcal/kg. Em seguida, foram feitas quatro purificações do óleo de soja bruto, retirando uma amostra para as análises de Fluorescência de Raios-X e Clorofila. E três recuperações das Atapulgitas, em cada etapa da recuperação as argilas foram analisadas por Fluorescência de Raios-X e Determinação de Perda ao fogo. Para realizar as purificações foi utilizado um misturador da marca *Quimis*, um agitador magnético com aquecimento e um termômetro para controlar a temperatura (Figura 2).

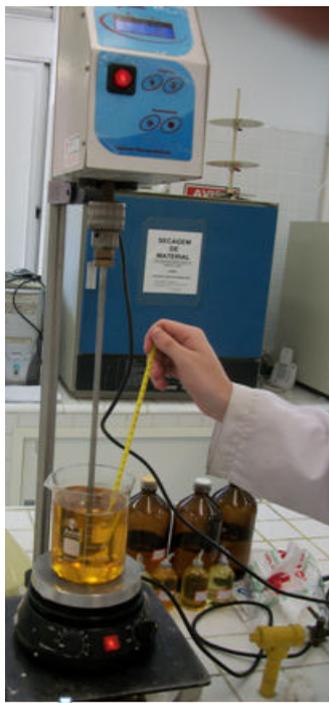


Figura 2: Foto do sistema utilizado para purificação do óleo de soja bruto

Após passar pelo processo de clarificação, o óleo com 5 % de Atapulgita, foi filtrado utilizando bomba a vácuo, *Kitassato*, funil de *Buchner* e papel de filtro faixa branca (Figura 3). Nesta etapa foram coletadas as amostras de óleo e o restante foi

descartado, já que o objetivo do trabalho era avaliar a eficiência da recuperação das argilas.



Figura 3: Foto do sistema de filtração a vácuo do óleo de soja após purificação com as Argilas

As três recuperações realizadas para as Atapulgitas *in natura* e Ativadas foram feitas através da técnica de extração com solventes orgânicos pelo aparelho *Soxhlet*, utilizando o Hexano P.A. O tempo de refluxo utilizado foi de 1 hora e 30 minutos a partir do primeiro refluxo (Figura 4). Após este processo as argilas foram secas em estufa a 100 °C por 1 hora e acondicionadas em dessecador para arrefecimento, após isso foram retiradas 5 gramas para análises de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Perda ao Fogo (PF) e pesada novamente uma quantidade suficiente de 5 % da argila em relação ao volume de óleo.



Figura 4: Foto da aparelhagem Soxhlet para extração do óleo nas Atapulgitas

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ATAPULGITAS E ÓLEO DE SOJA BRUTO

As amostras de argilas adsorventes foram submetidas à caracterização físico-química antes e depois dos experimentos de purificação do óleo de soja bruto para avaliação de mudanças no comportamento. Sendo avaliadas após a recuperação quanto a sua eficiência, conforme o Fluxograma da Figura 5.

O óleo soja bruto também foi analisado, por Fluorescência de Raios-X, antes e depois dos tratamentos, avaliando principalmente seus compostos minoritários (Cálcio, Magnésio, Fósforo, Silício e outros). Conforme resultados obtidos, os óleos poderão ser utilizados como componentes de biocombustíveis para motores a diesel ou na Indústria de alimentos.

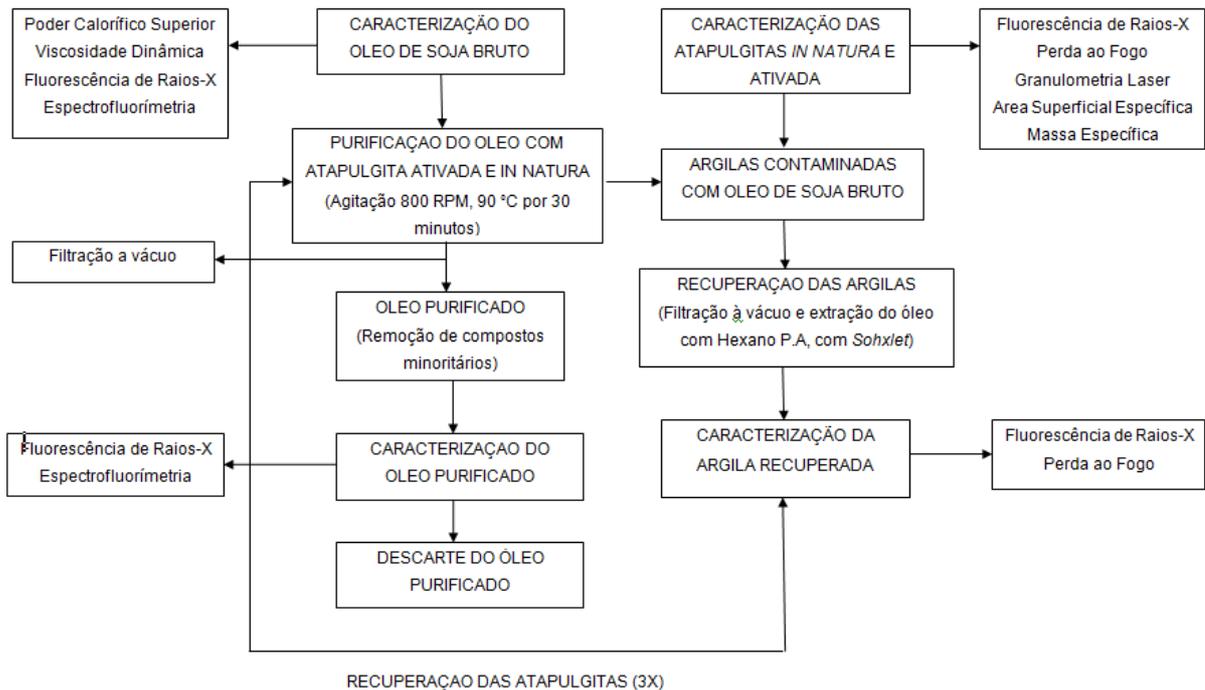


Figura 5: Fluxograma Purificação de óleo de soja bruto utilizando Atapulgitas

As argilas e o óleo de soja bruto foram caracterizados pelos métodos analíticos descritos a seguir:

4.2.1 Ensaios por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A análise elementar instrumental por Fluorescência de Raios-x é uma técnica instrumental não destrutivo de análises qualitativa e quantitativa de elementos químicos. Baseia-se na medida dos comprimentos de onda e da intensidade das radiações emitidas pela amostra depois de convenientemente excitadas por um feixe primário de raios-x. Esta técnica possui capacidade de varredura de Berílio à Urânio, dos elementos da tabela periódica, quando utilizado o método Semi-Quantitativo.

Em todas as fases do estudo, efetuou-se a avaliação da composição química das Atapulgitas e do óleo de soja bruto. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo *Magi'X* - Pro PW2540 da marca *Phillips* (Figura 6), os resultados foram tratados no Programa Analítico *SuperQ*.



Figura 6: Foto do Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, *Magi'X - Pro PW2540 – Phillips*

4.2.1.1 Preparo e análise de FRX das amostras de Atapulgita

As amostras de Atapulgita foram moídas em moinho oscilante da marca *Herzog* com Amido P.A (aglutinante inerte), 4,0 gramas de amostra para 10,8 gramas de Amido P.A. Após a moagem, foram prensadas em cápsulas de alumínio em prensa hidráulica usando 20 toneladas também da marca *Herzog*, dando origem a pastilhas próprias para a leitura no equipamento *Magix*. (Figura 7)

As pastilhas foram analisadas em atmosfera a vácuo, e os resultados interpretados no programa *Super Q*, com a técnica semi-quantitativa de varredura, não sendo necessárias curvas de calibração para cada tipo de material. Utilizou-se os resultados dos Ensaio de Perda ao Fogo para compor o resultado final, com o fechamento dos óxidos em 100 %, este procedimento é chamado de Normalização.



Figura 7: Foto das pastilhas das amostras de Atapulgita para análise em FRX

4.2.1.2 Preparo e análise de FRX das amostras de Óleo de Soja

Para as amostras de óleo de soja foi utilizado porta-amostra de plástico próprios para ensaios de amostras líquidas, montados com um filme polimérico (*Miller*), foram utilizados para cada amostra aproximadamente 10 gramas de óleo. (Figura 8).

Para analisar amostras líquidas o equipamento utiliza atmosfera de Hélio e os raios-x entram em contato com a amostra através de um filme polimérico ultrafino (*Miller*). Os resultados foram interpretados no programa Super Q, que usa a técnica semi-quantitativa de varredura, não sendo necessárias curvas de calibração para cada tipo de material, o resultado dos ensaios de líquidos de origem orgânica não é normalizado, ou seja, os resultados de Perda ao Fogo não são considerados.

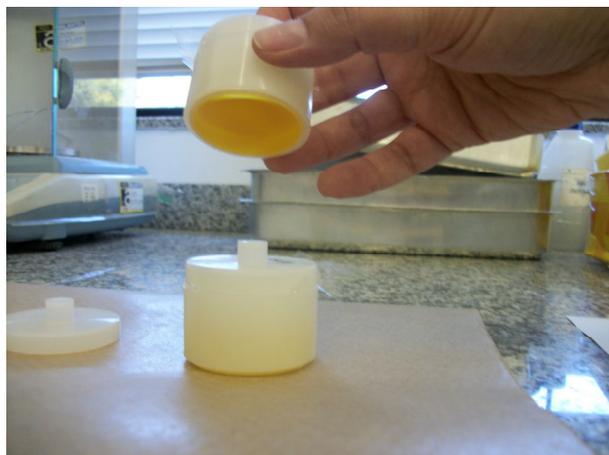


Figura 8: Foto do porta-amostra de óleo de soja para análise em FRX

4.2.2 Determinação da Perda ao Fogo

Os ensaios da perda ao fogo em argilas foram realizados segundo a NBR NM 18 - Determinação da Perda ao Fogo. É um ensaio gravimétrico que se baseia na perda de massa de um grama de amostra através de calcinação em mufla a $950 \pm 50^\circ \text{C}$, por 60 minutos, trata-se de um ensaio complementar ao de Fluorescência de Raios-X somando-se os valores de CO_2 liberados aos resultados.

Foram realizados ensaios de Perda ao Fogo das Atapulgitas para compor os resultados de FRX.

4.2.3 Ensaios de Granulometria Laser

Na caracterização das amostras de Atapulgita *in natura* e Ativada foi realizada a Granulometria Laser no intuito de verificar a distribuição granulométrica dos materiais, esperando explicar o desempenho diferenciado das duas Atapulgitas.

O Granulômetro Laser é um medidor de partículas, que permite avaliar a distribuição de seus diferentes tamanhos em uma amostra. O equipamento funciona a partir de um feixe de laser que é desviado pelas partículas da amostra, a luz é espalhada em determinados ângulos. Uma fração da luz é difratada aos detectores, sendo que, quanto menor a partícula, maior é o ângulo de difração.

O Granulômetro Laser utilizado foi o *Mastersizer 2000*, da marca *Malvern*, conforme Figura 9, com *range* de 0,20 a 2000 μm , regulamentado pela norma ISO 13320 - *Particle size analysis - Laser diffraction methods*.

Para os ensaios foi utilizada a unidade de dispersão a seco, chamada *Scirocco 2000*, por desconhecer os Índices de Refração das Atapulgitas, foi utilizado o método de *Fraunhofer*, que não utiliza este índice, a pressão do ar dispersivo foi de 3,5 bar, a taxa de vibração de 85 %, o tempo de medição 12 segundos.



Figura 9: Foto do Granulômetro Laser *Mastersizer 2000* da marca *Malvern*

4.2.4 Determinação de Poder Calorífico

O ensaio de poder calorífico para caracterização do óleo de soja bruto foi realizado no Calorímetro modelo KV 600 digital do fabricante *IKA* e avaliaram o potencial do óleo de fritura para utilização em motores a diesel (Figura 10).

O poder calorífico determina a quantidade de energia por unidade de massa (ou de volume no caso dos gases) liberada na oxidação de um determinado combustível. Poder Calorífico Superior (P.C.S) - É aquele em que a água formada é totalmente condensada.



Figura 10: Foto do Calorímetro modelo KV 600 digital do fabricante *IKA*;

4.2.5 Determinação da Viscosidade Dinâmica

Segundo Melo *et al.* (2006) a viscosidade trata-se de um parâmetro importante para preservar a característica lubrificante dos motores e os equipamentos auxiliares como sistemas de injeção e bombas de combustível. Os valores de viscosidade abaixo da faixa permitida podem levar ao desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção e vazamento na bomba de combustível, viscosidades acima da faixa podem ocasionar aumento do trabalho da bomba de combustível e maior desgaste, também pode proporcionar a atomização inadequada do combustível ocasionando combustão incompleta e maiores emissões de fumaça e materiais particulados.

Para o estudo realizado a viscosidade foi constatada a importância já que o óleo de soja bruto purificado poderia ser adicionado a motores a diesel, também é de suma importância para a eficiência e agilidade da purificação nas argilas. Foi utilizado para o trabalho um Viscosímetro Rotativo Microprocessado - modelo Q860M – Marca *Quimis* (Figura 11).



Figura 11: Foto do Viscosímetro Rotativo Microprocessado - Modelo Q860M – Marca *Quimis*

4.2.6 Evidência de remoção da Clorofila nos óleos purificados

Todas as amostras de óleo purificado foram submetidas ao ensaio de Clorofila pelo Espectrofluorímetro da *Quimis* - modelo Q-798FIL, (Figura 12), que permite fazer uma varredura dos comprimentos de onda, a remoção da Clorofila poderá ser evidenciada pela intensidade do pico na região do espectro entre 600 e 700 nm, no óleo mais precisamente em 675nm.

Este equipamento é um protótipo, ainda não comercial, apesar de já existirem três unidades instaladas, testadas e certificadas em três laboratórios brasileiros, dois na Universidade Federal da Bahia (Laboratório de Propriedades Óticas do Instituto de Física e Laboratório de Cinética e dinâmica molecular do Instituto de Química) e um na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Laboratório de Materiais energéticos).



Figura 12: Foto do Espectrofluorímetro da *Quimis* - modelo Q-798FIL

4.2.7 Determinação da Massa Específica

O ensaio de Massa Específica consiste em medir o deslocamento causado por uma quantidade conhecida de amostra num frasco de Le Chatelier inicialmente preenchido com líquido não reagente (Querosene P.A), segue a NBR NM 23:2000 -

Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica (Figura 14).

As amostras de Atapulgitas sem nenhum tratamento foram submetidas a este ensaio que é pré-requisito para o ensaio de Área Superficial Específica (*Blaine*);

A Determinação da massa contida em uma unidade de volume é expressa pela equação da (Figura 13):

$$\rho = \frac{m}{V_f - V_i}$$

Diagrama da equação com setas explicativas:

- Uma seta aponta de "Massa da amostra(g)" para o símbolo m .
- Uma seta aponta de "Massa específica (g/cm³)" para o símbolo ρ .
- Uma seta aponta de "Variação de volume (cm³)" para o denominador $V_f - V_i$.

Figura 13: Fórmula da Massa Específica, segundo NBR NM 23:2000



Figura 14: Foto dos Frascos de Le Chatelier para determinação da Massa Específica, Atapulgita Ativada (esquerda), Atapulgita *in natura* (direita)

4.2.8 Determinação da Superfície Específica (Ensaio de Blaine)

A superfície específica é definida em função da passagem de uma camada de ar por um volume definido de material (Figura 15). O ensaio foi realizado pela norma NBR NM 76:1998 Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine) e o equipamento utilizado foi o Permeabilímetro de Blaine - Semi-automático EN-E196-6 - Fabricante: *Toni Technik*, conforme Figura 16. Esse ensaio foi realizado para as amostras de Argila antes de realizar os ensaios:

$$S = K \frac{\sqrt{e^3 \cdot t}}{\rho \cdot (1 - e) \cdot \sqrt{0,1 \cdot \eta}}$$

Diagrama de fluxos para a fórmula da Área Específica:

- Área específica (cm²/g) → S
- Cte. de calibração do aparelho → K
- Porosidade → e
- Tempo (s) → t
- Massa específica (g/cm³) → ρ
- Viscosidade dinâmica do ar → η

Figura 15: Fórmula da Área Específica, segundo NBR NM 76:1998



Figura 16: Foto do Permeabilímetro de Blaine Semi-automático EN-E196-6 - *Toni Technik*;

5 RESULTADOS

5.1 MUDANÇAS NO ASPECTO DOS MATERIAIS

As Figuras 17 e 18 mostram a variação de coloração das Atapulgitas, a argila e o óleo original estão dispostos do lado esquerdo, e os materiais purificados do lado direito. Na primeira purificação foi identificada a maior clarificação em ambos os óleos, no entanto foi percebido escurecimento gradual das argilas com as purificações. A partir da terceira purificação não houve mais diferenças visuais significativas nos materiais.

No momento da pesagem das Atapulgitas após a extração com Hexano, verificou-se um aumento de massa, provavelmente devido à incorporação do óleo nas argilas, evidenciando falha no processo de recuperação.

Verificou-se que a Argila Ativada obteve maior eficácia de clarificação do que a Argila *in natura*. A argila ativada é específica para a purificação de óleos, enquanto a Argila *in natura*, segundo o fabricante, não é própria para este fim.

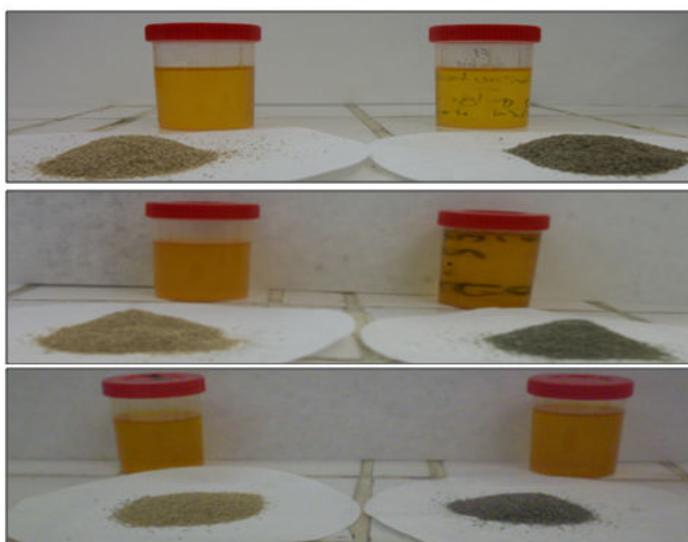


Figura 17: Fotos do aspecto visual dos óleos de soja e Argila *in natura*, após processos de purificação

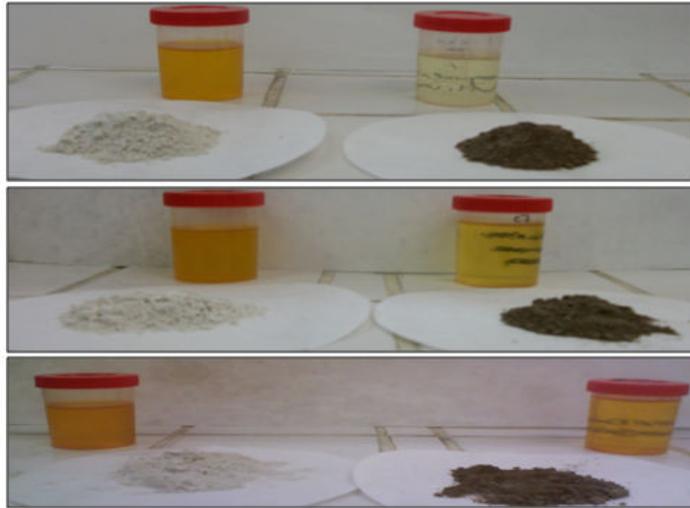


Figura 18: Fotos do aspecto visual do óleo de soja e Argilas Ativadas, após processos de purificação

5.2 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PERDA AO FOGO DAS ATAPULGITAS *IN NATURA*

Os resultados da análise química por Fluorescência de Raios-X das Atapulgitas *in natura* antes das purificações e após as três reutilizações, assim como os valores de Perda ao Fogo, estão discriminadas na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados das determinações dos Óxidos por Fluorescência de Raios-X nas Atapulgitas *in natura*:

AMOSTRA	Atapulgita In Natura (Sem uso)	Atapulgita In Natura 1 ^a Utilização	Atapulgita In Natura 1 ^a Recuperação	Atapulgita In Natura 2 ^a Recuperação	Atapulgita In Natura 3 ^a Recuperação	VALOR MÁXIMO
Na ₂ O (%)	0,23	0,19	0,21	0,19	0,12	0,23
MgO (%)	14,80	13,44	14,02	14,12	14,38	14,80
Al ₂ O ₃ (%)	7,17	6,29	6,30	6,99	6,90	7,17
SiO ₂ (%)	51,12	50,32	49,48	49,52	49,71	51,12
P ₂ O ₅ (%)	0,67	0,67	0,64	0,78	0,76	0,78
SO ₃ (%)	0,10	0,04	0,04	0,04	0,04	0,10
K ₂ O (%)	0,66	0,56	0,62	0,62	0,56	0,66
CaO (%)	6,62	6,61	6,42	6,19	5,58	6,62
TiO ₂ (%)	0,27	0,22	0,26	0,24	0,25	0,27
MnO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃ (%)	2,13	1,90	2,07	2,10	1,93	2,13
SrO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ZrO ₂ (%)	0,01	0,01	0,01	-	0,01	0,01
Cl (%)	0,13	0,10	0,11	0,12	0,10	0,13
PF (%)	16,08	19,65	19,80	19,08	19,67	19,80
Soma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Constatou-se que houve pequena degradação da maioria dos óxidos em relação á amostra original que pode estar relacionado ao processo realizado, porém sem variações significativas. Conforme a Tabela 1, apenas a Perda ao Fogo e o Óxido de Fósforo (principalmente nas últimas recuperações) apresentaram valores maiores que a amostra original. Os valores encontrados podem estar relacionados a presença de óleo de soja residual, ou retenção do P₂O₅ na Argila, mesmo após a extração com o Hexano. Essas variações podem ser mais bem visualizadas nas Figuras 19 e 20.

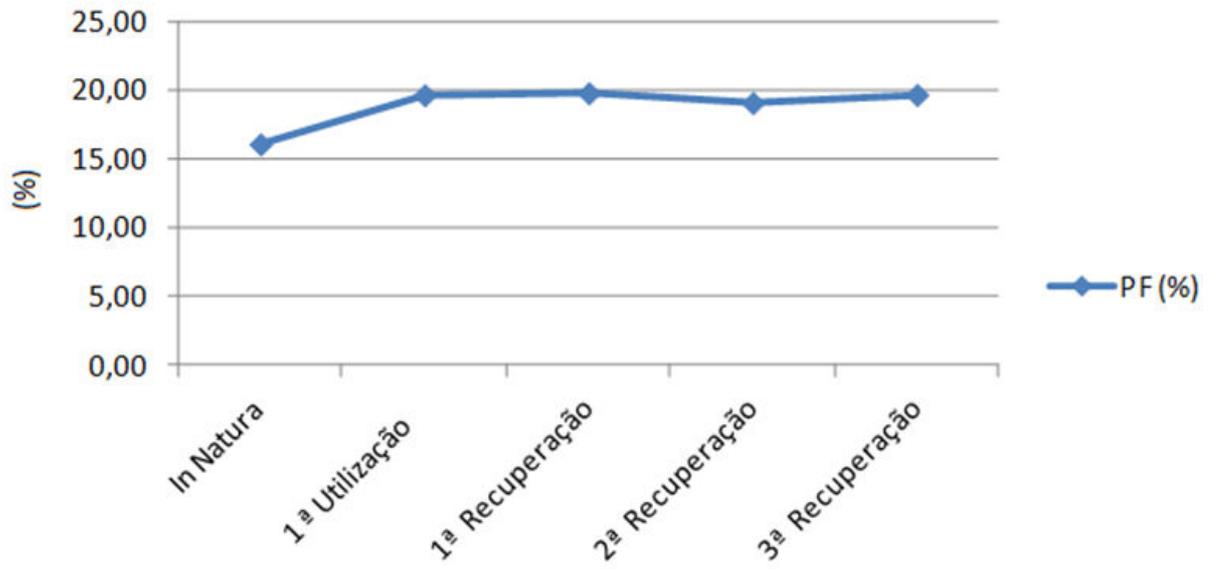


Figura 19: Gráfico da variação da Perda ao Fogo nas Atapulgitas *in natura*

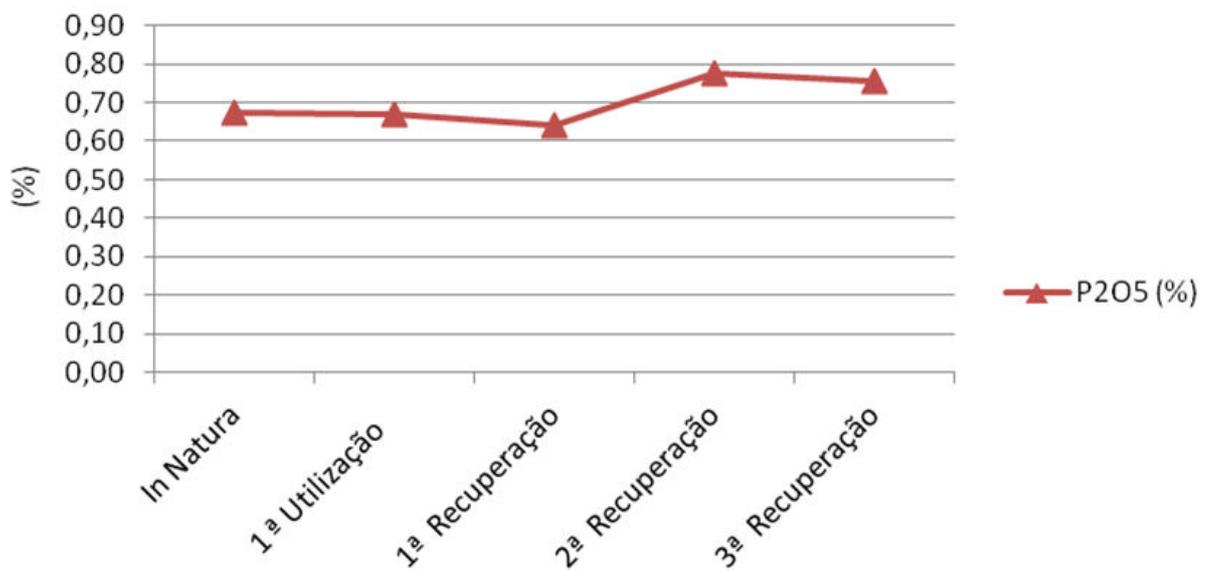


Figura 20: Gráfico da variação do Óxido de Fósforo nas Atapulgitas *in natura*

5.3 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DOS ÓLEOS DE SOJA PURIFICADOS COM ATAPULGITAS *IN NATURA*

A Figura 21 mostra as concentrações dos óxidos contidos nas amostras de óleo de soja utilizando *Atapulgitas in natura* no processo de purificação, obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios-X:

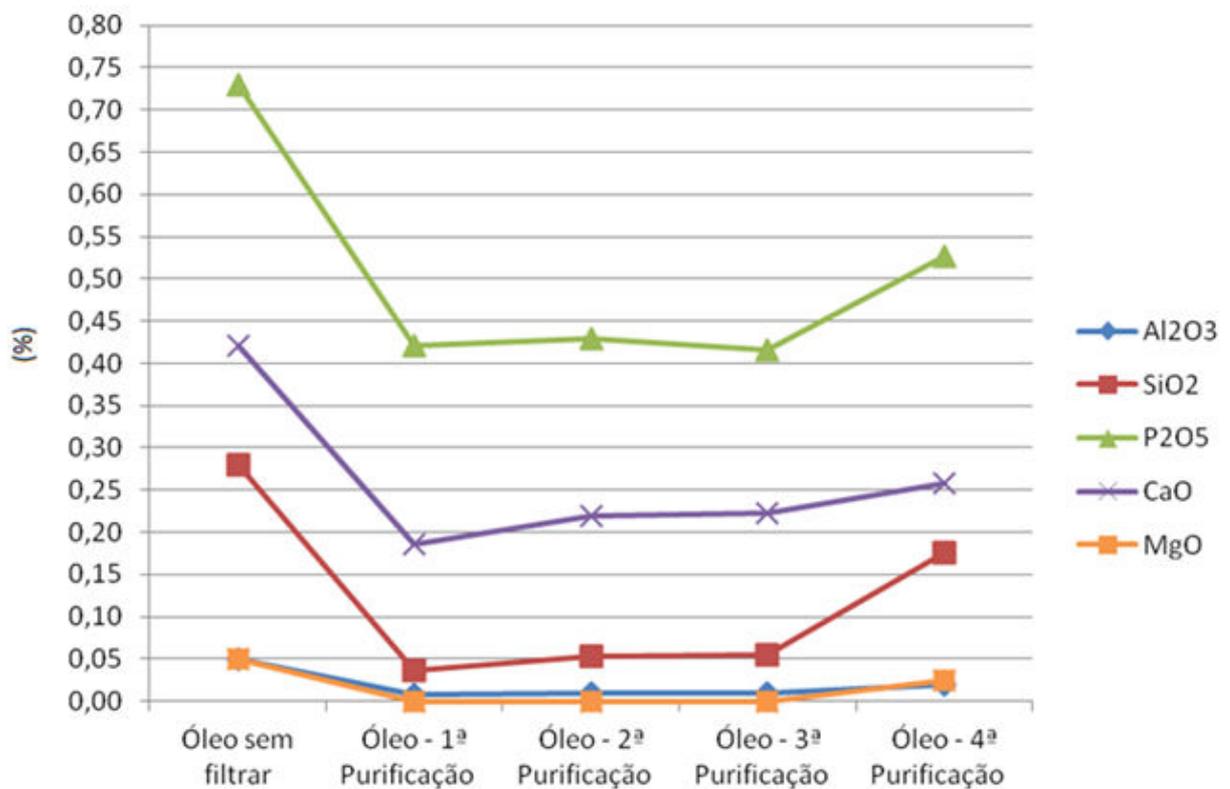


Figura 21: Gráfico das concentrações dos óxidos nas amostras de óleo de soja purificados com *Atapulgitas in natura*

Os óleos de soja foram analisados em Fluorescência de Raios-X e foram verificadas reduções significativas dos óxidos dos óleos purificados em relação ao óleo sem purificação, comprovando a eficácia do experimento. No entanto, verifica-se que a partir da 2ª purificação as concentrações dos óxidos aumentaram, possivelmente pela perda da eficiência de purificação da *Atapulgitas in natura*. Esse aumento foi verificado com maior intensidade na quarta purificação.

5.4 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PERDA AO FOGO DA ATAPULGITA ATIVADA

Os resultados da análise química por Fluorescência de Raios-X das Atapulgita Ativada antes das purificações e após as três reutilizações, assim como os valores de Perda ao Fogo, estão discriminadas na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das determinações dos Óxidos por Fluorescência de Raios-X nas Atapulgitas Ativadas.

AMOSTRA	Atapulgita Ativada (Sem uso)	Atapulgita Ativada 1ª Utilização	Atapulgita Ativada 1ª Recuperação	Atapulgita Ativada 2ª Recuperação	Atapulgita Ativada 3ª Recuperação	VALOR MÁXIMO
Na ₂ O	0,56	0,43	0,49	0,36	0,31	0,56
MgO	2,12	2,06	1,67	1,75	1,60	2,12
Al ₂ O ₃	5,84	5,01	4,58	4,39	4,37	5,84
SiO ₂	60,57	50,60	45,73	43,93	43,64	60,57
P ₂ O ₅	0,22	0,20	0,25	0,31	0,38	0,38
SO ₃	4,26	3,44	3,00	2,70	2,21	4,26
K ₂ O	0,35	0,31	0,31	0,30	0,33	0,35
CaO	3,77	2,89	2,61	2,54	2,03	3,77
TiO ₂	0,37	0,32	0,29	0,28	0,25	0,37
Fe ₂ O ₃	1,44	1,17	1,12	1,05	1,06	1,44
SrO	0,12	0,09	0,08	0,08	0,06	0,12
ZrO ₂	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05
Nb ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cl	0,11	0,09	0,11	0,11	0,09	0,11
PF	20,21	33,36	39,75	42,18	43,64	43,64
Soma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A Atapulgita Ativada apresentou comportamento semelhante às Atapulgitas *in natura*, com maior degradação da maioria dos óxidos em relação à amostra original podendo ter relação com o processo ao qual foram expostas, embora as variações são pouco significativas. Conforme a Tabela 2, apenas a Perda ao Fogo e o Óxido de Fósforo (principalmente nas últimas recuperações), apresentaram valores maiores que a amostra original. Os valores encontrados podem estar relacionados à presença de óleo de soja residual, ou retenção do P₂O₅ na Argila, mesmo após a

extração com o Hexano. Essas variações podem ser mais bem visualizadas nas Figuras 22 e 23.

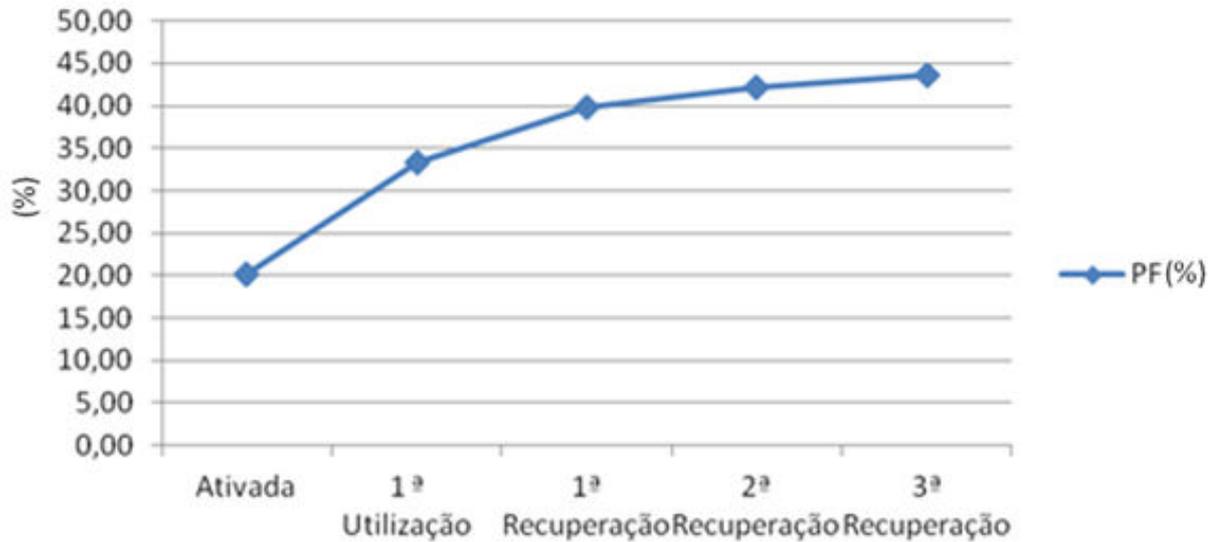


Figura 22: Gráfico da variação da Perda ao Fogo nas Atapulgitas Ativadas



Figura 23: Gráfico da variação do P₂O₅ nas Atapulgitas Ativadas

5.5 RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DOS ÓLEOS DE SOJA PURIFICADOS COM ATAPULGITAS ATIVADAS

A Figura 24 mostra as concentrações dos óxidos contidos nas amostras de óleo de soja utilizando Atapulgitas Ativadas no processo de purificação, obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios-X.

A redução dos teores de Alumínio, Silício, Fósforo, Cálcio e Magnésio não diferiram significativamente nos óleos tratados até a 3ª purificação, mostrando que o processo de recuperação da argila pelas lavagens com Hexano, foi eficiente apenas para duas reutilizações, a partir desta, os teores aumentaram muito, principalmente o Silício que ficou próximo do valor encontrado no óleo bruto (antes da purificação).

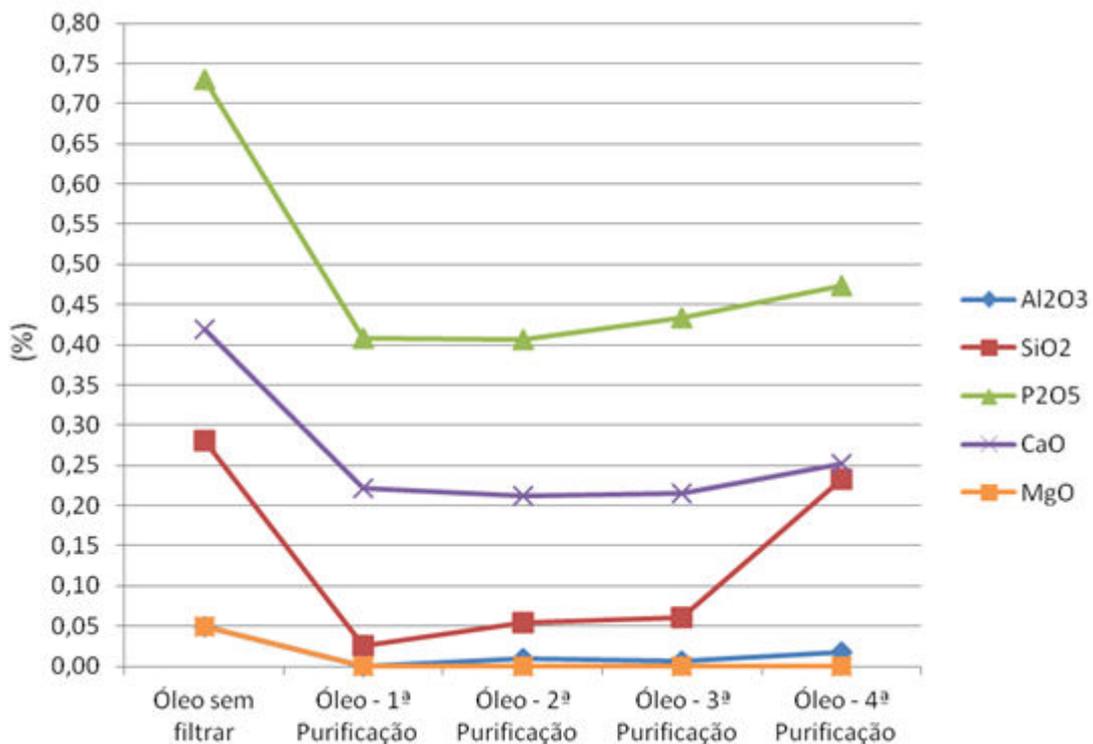


Figura 24: Gráfico das concentrações de óxidos por FRX nas amostras de óleo de soja purificados com Atapulgitas Ativada

5.6 COMPARATIVOS DAS ARGILAS EM RELAÇÃO À EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS ÓXIDOS NO ÓLEO DE SOJA

Segundo a Figura 25 a eficiência demonstrada pela técnica de Fluorescência de Raios-X em relação à purificação do óleo de soja com as duas Atapulgitas, demonstra eficácia similar, com variação pouco significativa. No entanto, o óleo tratado com a Argila Ativada ficou bem mais claro que o tratado com Argila *in natura*.

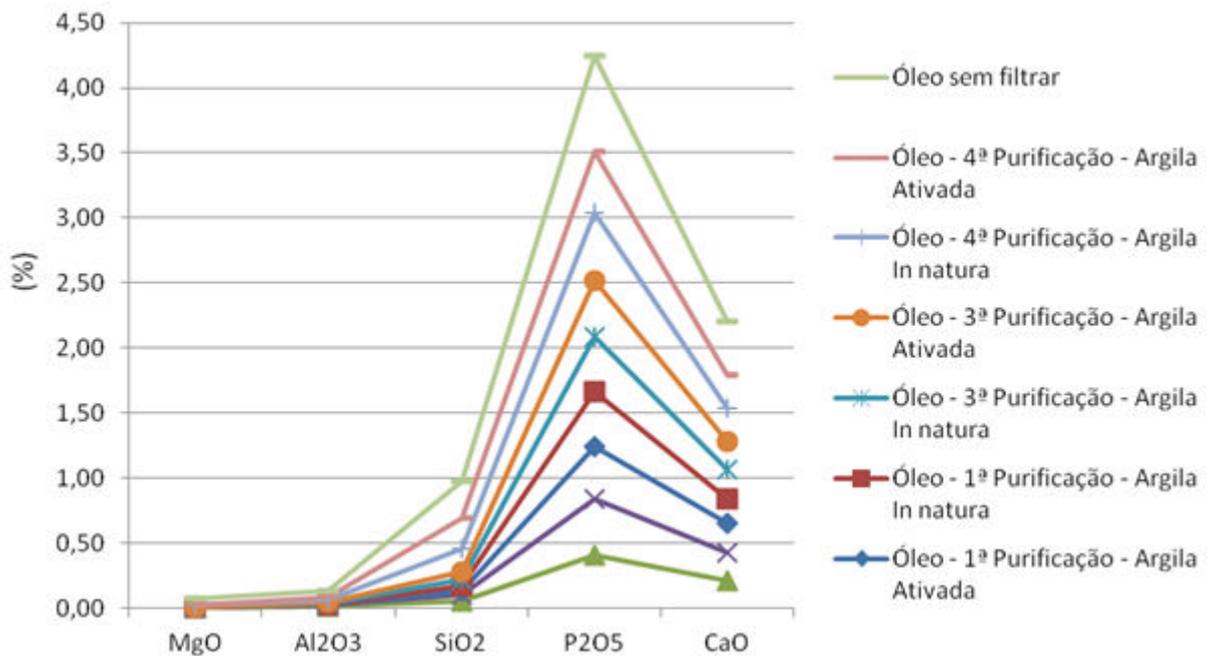


Figura 25: Gráfico da comparação por FRX da remoção de óxidos nas amostras de óleo de soja purificados com Atapulgita *in natura* e Ativada

5.7 RESULTADOS DE MASSA E ÁREA ESPECÍFICA DAS ARGILAS

Conforme a Tabela 3, os resultados de massa específica e área superficial específica da amostra de Atapulgita ativada ficaram muito superiores à *in natura*, isso pode ter sido o fator determinante para a maior clarificação que obteve em relação a *in natura*, no entanto, as duas argilas obtiveram resultados semelhantes em relação à remoção dos óxidos, como demonstrado na Figura 25.

Tabela 3. Resultados de Massa e Área Específica das Atapulgitas *in natura* e Ativada

Amostra	Atapulgita <i>in natura</i>	Atapulgita Ativada
Massa Específica (g/cm³)	2,49	2,08
Área Específica (cm²/g)	1.756	19.414

5.8 RESULTADOS DE GRANULOMETRIA LASER DAS ATAPULGITAS

A Figura 26 referente ao Gráfico de Granulometria Laser, mostra que a distribuição granulométrica da Atapulgita Ativada está concentrada em partículas de menor diâmetro, no entanto, esperava-se, pela alta área superficial específica, que houvesse uma diferença maior em relação à Atapulgita *in natura*, isso se deve à tendência de partículas mais finas em se aglomerarem, devido alta carga eletrostática, afetando a qualidade de detecção do equipamento. Esse comportamento pôde ser verificado através da dificuldade de filtração da Atapulgita Ativada no processo de purificação, havendo entupimento do papel filtro e passagem de micro-finos para o óleo.

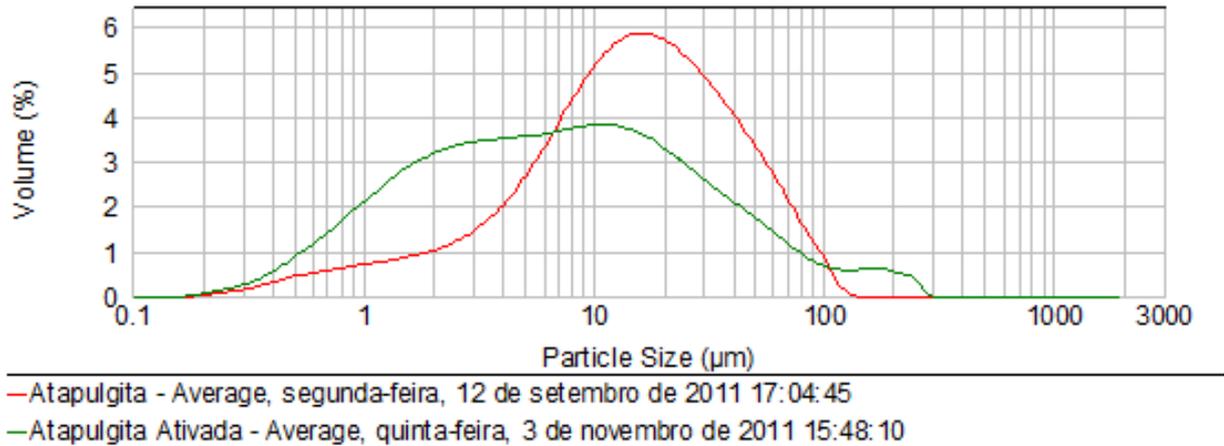


Figura 26. Gráfico do comparativo da distribuição granulométrica das Atapulgitas pela Curva de Frequência

5.9 RESULTADOS VERIFICAÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA CLOROFILA NO ÓLEO ATRAVÉS DA ESPECTROFLUORÍMETRIA

As amostras de óleo original e purificado foram submetidas ao ensaio de Clorofila pelo Espectrofluorímetro que fornece uma varredura de diversos comprimentos de onda, para o óleo de soja apresenta λ de 675 nm como sinal da Clorofila, no entanto houve sensível deslocamento devido aos processos de purificação.

Essa verificação é um parâmetro importante, considerando que impurezas provenientes de compostos minoritários, geralmente estão presentes na Clorofila. As Figuras 27 e 28 mostram a análise qualitativa da Clorofila, verificou-se que a primeira purificação da Atapulgita *in natura* removeu menos clorofila que a quarta purificação com Atapulgita Ativada.

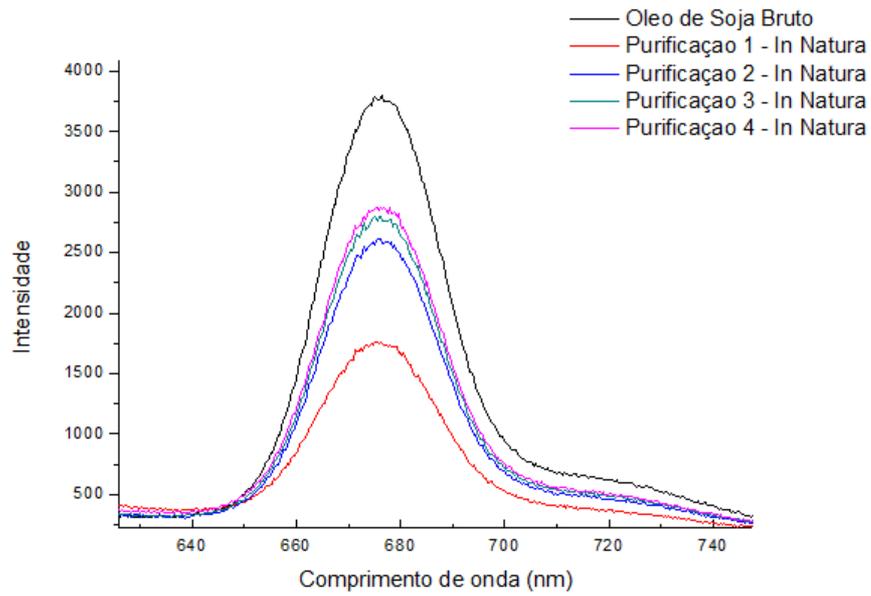


Figura 27: Gráfico da Varredura na região da Clorofila, óleos de soja purificados com Atapulgita *in natura*

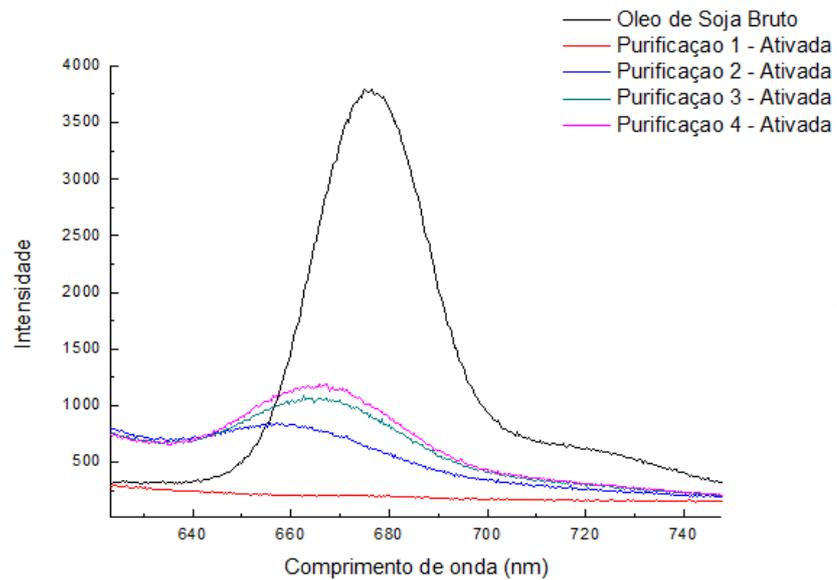


Figura 28: Gráfico da Varredura na região da Clorofila, óleos de soja purificados com Atapulgita Ativada

6 CONCLUSÃO

Na análise química das Atapulgitas, foram evidenciadas degradações discretas da maioria dos óxidos, possivelmente devido às interações a que foram submetidas nos processos ensaiados. Apenas a Perda ao Fogo e o Óxido de Fósforo (principalmente nas últimas recuperações) apresentaram valores maiores que a amostra original, esse fator pode estar relacionado a presença de óleo de soja residual, ou retenção do P_2O_5 na Argila, mesmo após a extração com o Hexano. Tal comportamento foi evidenciado para as duas argilas.

Comparando-se as duas Atapulgitas, foi evidenciado que a Atapulgita ativada, possui menor massa específica, maior área superficial específica e distribuição granulométrica predominante na região de partículas mais finas, explicando maior poder adsorptivo e clarificante em relação à Atapulgita *in natura*.

Foi verificado decaimento da eficiência de clarificação da primeira para a última purificação, evidenciando a perda de capacidade de adsorção das Argilas. Este aspecto foi confirmado com os resultados das análises de óleo de soja por Fluorescência de Raios-X, que demonstraram diminuição dos compostos minoritários presentes no óleo bruto, após a 1ª purificação, subindo gradativamente alcançando concentrações significativas após a 3ª purificação. As purificações dos óleos apresentaram resultados similares para as duas argilas, no entanto, as Atapulgitas Ativadas apresentaram melhor performance.

A perda de eficiência das Atapulgitas *in natura* e Ativada também foi confirmada pelos resultados das análises de Clorofila nas amostras de óleo, seguindo o mesmo perfil de resultados dos parâmetros acima citados.

Na fase de caracterização foi constatado que o óleo de soja bruto apresenta PCS muito próximo ao do Óleo Diesel, justificando a sugestão como combustível alternativo para uso em motores de combustão de ciclo Diesel.

Conforme os estudos realizados, a recuperação das argilas adsorventes através de lavagem com hexano, não é uma opção economicamente viável. Devido a recuperação da Atapulgita ativada possuir um custo de até vinte vezes o valor da argila Atapulgita sem uso. A inviabilidade econômica é ainda mais evidente quando se recupera a argila *in natura*, podendo chegar a quarenta vezes o valor da porção sem uso. Em contrapartida a viabilidade ambiental é confirmada, pois o volume de

resíduos gerados na purificação do óleo bruto com a argila recuperada é três vezes menor quando comparada ao uso da argila virgem.

Para dar continuidade aos estudos realizados, sugere-se que sejam feitos testes de aplicação do óleo purificado com o intuito de melhor avaliar o potencial combustível do material estudado, bem como utilizar outros óleos vegetais como alternativa, avaliando em paralelo a concentração de Caroteno (outro composto minoritário contido no óleo bruto).

Sugere-se também a reativação ácida da argila ativada após a sua recuperação por extração com solvente hexano.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005
Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-113-00.pdf>>.
Acesso em: 17 out.2010

²Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008
Disponível em:<<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-163-00.pdf>>.
Acesso em: 17 out.2010

ALMEIDA, S. L. M.; CHAVES, A. P. (1995). **Usos Industriais da Atapulgita de Gaudalupe-PI. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP:BT/PMI/032**, Departamento de Engenharia de Minas, 16 p.

AMBIENTE BRASIL. **Gerenciamento de resíduos**. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **Determinação da Perda ao Fogo**. Norma Brasileira ABNT NBR NM 18, Errata 09/2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR NM 23:2000 - **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR NM 76:1998 Cimento Portland – **Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **Particle size analysis - Laser diffraction methods** ISO 13320, 2009.

BARROS, Bianca Porto. **Avaliação de um Processo de Compostagem de Argila de Branqueamento de Óleo Vegetal**. Dissertação de Graduação em Tecnologia em Química Ambiental, CEFET, Curitiba-PR, 2004.

CAVALCANTI, V. M. M.; BEZERRA, A. T. (1992). **Atapulgita de Guadalupe-PI**. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia Rio de Janeiro-RJ, 2004

COELHO, Antônio C. Vieira; SANTOS, Pêrsio de Souza. **Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades**, publicado na web em 30/8/06 *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 146-152, 2007

COELHO, Suani Teixeira et al. **A utilização de óleo de palma “in natura” como combustível em grupos geradores a diesel** publicado na web em 21/10/2004 no I Congresso Internacional de Bioenergia, Campo Grande-MS, 2004

DEER, William A.; HOWIE, Robert A.; ZUSSMAN, Jack. **Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução**. 2ª edição. Lisboa-Portugal: Ed. Calouste Gulbenkian, 1992.

MELO, G.O.; ALMEIDA, L.M.; MELO, J.A.; DRUMMOND, A.R.F.; **Análises físico-químicas de óleos vegetais misturados ao diesel estão conforme o regulamento da ANP: adulteração ou possibilidade de uso como combustível?** Anais do III Congresso Brasileiro de Mamona Energia e Ricinoquímica. Salvador-BA, 2008.

ELEMENTAR Analysensysteme GmbH. **Manual de Operação CNHS – CHNOS – Elemental Analyser**, 2001.
Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em 20 out. 2010.

FOLLETO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. **Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal**, Revista Química Nova, pg 211-215, Vol 4; 2001.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, São Paulo 2003.

GODOY, O. A.; PIVELI, R. P. **Avaliação da presença de cianobactérias em efluentes e sistema de tratamento de esgotos sanitários por lagoas de estabilização associadas a tratamento físico-químico**. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, São Paulo, 2007.

JENKINS, Ron; SNYDER, Robert L. **Introduction to x-ray powder diffractometry**: Vol. 138 *United States of America*, 1996.

LONGHI, César. **Biocombustíveis – Desempenho de Misturas de Combustíveis Fósseis e Renováveis para Motores de Ignição por Compressão**. Dissertação de Graduação em Engenharia Mecânica, CEFET . Curitiba, PR 2004.

LUZ, Adão B; BALTAR, Carlos A.M; OLIVEIRA, Cristiano H; BALTARI, Leila M. **Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Atapulgitas do Piauí. CETEM**

LUZ, Adão Benvindo; ALMEIDA, Salvador Luiz M. **Argila – Atapulgita e Sepiolita: Comunicação Técnica elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações Capítulo 10 – pág. 223 – 238. 2ª edição. Rio de Janeiro-RJ: Ed. CETEM, 2008.**

MALVERN Instruments Ltd. **Manual de Operação Mastersizer 2000**, 1998.

MANDARINO, José Marcos Gontijo; ROESSING, Antônio Carlos. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos** publicado na web em 2001. Embrapa Soja, ISSN 1516-781X; n. 171 Londrina-PR, 2001

Ministério da Indústria e do Comércio, MIC; **Óleos Vegetais ¾ Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa OVEG I**; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MITTELBACH, M. & P. TRITTHART: **Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil**. JAOCS, Vol. 65, nº 7, Julho 1988, p. 1185-1187.

NETO, Pedro R. da Costa; ROSSI, Luciano F. S.; **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**, Revista Química Nova, pg 531-537, Vol 23 ; 2000

NEUMANN, M. G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, R A.; Cavalheiro, C. C. S. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**, Revista Química Nova, pg 818-824, Vol 23; 2000.

PAULA, Andréia J. A; KRUGEL, Marlus; MIRANDA, João P; ROSSI, Luciano, F.S; NETO, Pedro R. da Costa. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel**, Revista Química Nova, Vol 34; 2011.
PILUSKI, Josélia E. A.; HOTZA, Dachamir. **Caracterização de Bauxita Antes e Depois da Saturação com Óleo Mineral Isolante**, publicado na web em 8/7/08 - *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 5, 1165-1169, 2008

PRADO, C. M. R.; **Produção e Caracterização de Biocombustíveis por Craqueamento de Óleos Vegetais via Catálise com Bauxita**. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás, 2009.

RAWLE, Alan. **Basic principles of particle size analysis**: Malvern Instruments Limited, 2003.

Revista de Geologia 1992, vol. 5, p. 99-114.

RITTNER, Herman. **Tecnologias das Matérias Graxas: Purificação e Refinação de Óleos Volume 2**. 1ª Edição. São Paulo-SP: Ed. Triângulo, 2001.

SANTOS, Pécisio de Souza. **Ciência e Tecnologia de Argilas Volume 1**. 2ª edição. São Paulo-SP: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1989.

SANTOS, Pécisio de Souza. **Ciência e Tecnologia de Argilas Volume 2**. 2ª edição. São Paulo-SP: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1992.

SCHWARTZAUPT, Bianca. **Tratamento da Argila Descartada do Processo de Refino de Óleos Vegetais, Visando sua Reutilização como Adsorvente**. Dissertação de Graduação em Tecnologia em Química Ambiental, UTFPR, Curitiba-PR, 2006.

SOARES, Guilherme F.W.; VIEIRA, Leonardo S.R.; NASCIMENTO, Marcos V.G. **Operação de um grupo gerador diesel utilizando óleo vegetal bruto como combustível** publicado na web em 2003 *Quim. Nova, Ano 3 Enc. Energia e Meio Rural, 2003*

SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, André L.F.; RODRIGUES, Juliana P.; ALVES, Melquizedeque B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los** publicado na web em 17/3/09 - *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 768-775, 2009.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Laboratório de Caracterização Mineralógica**: Apostila do X Curso de Fluorescência de Raios-X. São Paulo: USP, 2006.

VIEIRA, Lúcio Salgado. **Manual da Ciência do Solo: Com ênfase aos Solos Tropicais**. 2ª edição. São Paulo-SP: Ed. Agronômica Ceres, 1988