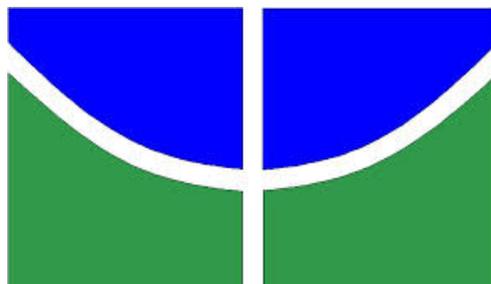


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



MARK SHANNON LE PETIT COSTA

**Desenvolvimento de um compósito adsorvente argila/carbono
a partir do resíduo da clarificação do óleo de soja.**

-Dissertação de Mestrado-

**Brasília-DF
2017**

MARK SHANNON LE PETIT COSTA

Desenvolvimento de um compósito adsorvente argila/carbono a partir do resíduo da clarificação do óleo de soja.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sarah Silva Brum

Brasília-DF
2017

FICHA CATALOGRÁFICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Mark Shannon Le Petit Costa**, matrícula nº **15/0102585**, intitulada "***Desenvolvimento de um compósito adsorvente argila/carbono a partir do resíduo de clarificação do óleo de soja***", apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 22 de fevereiro de 2017.

Prof.^a Dra. Sarah Silva Brum
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino
Membro Titular (DEQUI/UFOP)

Prof.^a Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 22 de fevereiro de 2017.

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho a todos que de certa maneira me incentivaram a continuar me dedicando na busca do conhecimento.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer a minha família, Vânia, Caio e Jaime, pelo apoio, carinho e dedicação, pois sem esta minha caminhada seria muito mais árdua e as conquistas não teriam o valor que tem.

A minha namorada Talita e a sua família, que durante esses dois anos me auxiliaram e me apoiaram com grande entusiasmo e boa vontade, além da paciência e dedicação, meu muito obrigado.

A minha orientadora Sarah, pela paciência e dedicação cedidas ao longo dessa trajetória, além de orientações e conhecimentos tão necessários para a minha formação.

As alunas de IC, Lorryne, Meire e Sophia, pelas diversas análises realizadas, pôsteres e meses de dedicação a este projeto, fico muito agradecido por todo o esforço e dedicação de vocês neste período. Acredito que vocês ainda têm muitas conquistas pela frente, parabéns pelo seu trabalho e obrigado pela ajuda.

A empresa CAMPO – Centro de Tecnologia Agrícola e Ambiental, por ceder tal oportunidade, estrutura e tempo para que esse projeto fosse concretizado. Aos funcionários e amigos Fernando, Juliene, Jéssica, Fábio, Geraldo e técnicos dos laboratórios LAEF e LSOL.

Aos professores, alunos e funcionários do LMC, Central Analítica e Instituto de Química, pelo auxílio, boa vontade e dedicação.

RESUMO

A clarificação de óleos vegetais é uma das etapas mais importantes para atingir os requisitos estéticos e organolépticos exigido pelo consumidor. Neste processo de clarificação são utilizadas argilas clarificantes que adsorvem grupos indesejáveis aos óleos comestíveis, como clorofilas e carotenos. Nesta etapa é gerada uma argila contaminada com óleo como resíduo final. Este resíduo, atualmente segue para aterros sanitários e pode entrar em combustão espontânea, apresentando riscos em seu transporte e disposição. Uma alternativa à disposição desses resíduos, seria a realização de tratamentos que possibilitassem o retorno parcial ou total deste resíduo ao processo ou a utilização destes materiais em novas rotas de aplicação, reduzindo o impacto ambiental e gerando um material com valor agregado. Desta forma, este trabalho teve como objetivo desenvolver materiais compósitos argila/carbono com propriedades adsorventes, a partir do resíduo dos processos de clarificação de óleos vegetais. Foram aplicados tratamentos térmicos, com e sem agentes ativantes, resultando em diversos materiais que foram caracterizados por: Análise Elementar (CHN), Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), Espectroscopia na região do Infravermelho, Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Área Superficial (BET) e Diâmetro de Poro. Além de análises de grupos superficiais (Teste de Boehm), ponto de carga zero (PCZ) e avaliações de capacidade adsorptiva de azul de metileno e poder clarificante de óleos. Os materiais que apresentaram melhores resultados para os testes de azul de metileno foram as amostras submetidas a ativação alcalina seguida de tratamento térmico a 300 °C ($b = 164,17 \text{ mg g}^{-1}$) e 400 °C ($b = 146,72 \text{ mg g}^{-1}$). Em se tratando da verificação de poder clarificante de óleos, o melhor material obtido foi a amostra submetida a ativação alcalina, seguida de tratamento térmico à 500 °C e ativação com ácido sulfúrico (97,8%). Os resultados obtidos a partir dos testes adsorptivos indicam que dentre os materiais obtidos, o material resultante do tratamento alcalino e térmico a 300 °C, apresentou melhores características para ser aplicado na adsorção de corantes catiônicos, como o azul de metileno e o material resultante da ativação alcalina, seguida de tratamento térmico a 500 °C e ativação ácida, apresentou um ótimo desempenho na clarificação de óleos vegetais. Desta forma, neste estudo foram desenvolvidos materiais com potencial desejável à indústria de óleos vegetais e aos processos de remoção de corantes em águas, apresentando possíveis soluções à disposição de argilas contaminadas em aterros sanitários.

Palavras-chave: compósito argila/carbono, adsorção de azul de metileno, clarificação de óleos vegetais, argilas residuais.

ABSTRACT

The clarification of vegetable oils is one of the most important steps to achieve the aesthetic and organoleptic requirements demanded by the consumer. In this clarification process, bleaching clays are used to adsorb undesirable groups present on edible oils, such as chlorophylls and carotenes. At this stage, an oil-contaminated clay is generated as the final residue. This residue, currently goes to landfills and can enter in spontaneous combustion, presenting risks in its transportation and disposal. An alternative to the disposal of these wastes would be the realization of treatments that would allow the partial or total return of this waste to the process or the utilization of these materials in new application routes, reducing the environmental impact and generating a material with added value. In this way, this work had as objective to develop clay/carbon composites with adsorbent properties, from the residue of the processes of clarification of vegetal oils. Thermal treatments were applied with and without activating agents, resulting in several materials that were characterized by: Elementary Analysis (CHN), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Derivative Thermogravimetric (DTG), Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Surface Area Analysis (BET) and Pore Diameter. In addition to analyzes of surface groups (Boehm test), point of zero charge (PZC) and assessments of adsorptive capacity of methylene blue and clarifying power of oils. The materials that showed the best results for the methylene blue tests were the samples submitted to alkaline activation followed by heat treatment at 300 °C ($b = 164.17 \text{ mg g}^{-1}$) and 400 °C ($b = 146.72 \text{ mg g}^{-1}$). For oil bleaching power, the best material obtained was submitted to alkaline activation, followed by heat treatment at 500 °C and activation with sulfuric acid (97,8%). The results obtained from the adsorption tests indicate that the composite obtained after alkaline activation and heat treatment at 300 °C had better characteristics to be applied in the adsorption of cationic dyes, such as methylene blue. And the material obtained after alkaline activation, heat treatment and acid activation, presented a good performance in the clarification of vegetable oils. Thus, in this study, materials with desirable potential were developed for the vegetable oils industry and the dye removal, presenting possible solutions to the disposal of spent bleaching clays in sanitary landfills.

Keywords: clay/carbon composite, methylene blue adsorption, bleaching oils, spent bleaching clays.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais fosfatídeos da lecitina, a) Fosfatidilcolina, b) Fosfatidiletanolamina e c) Fosfatidilinositol.....	15
Figura 2: Representação estrutural tetraédrica e octaédrica de filossilicatos, onde a) grupo tetraédrico; b) folha tetraédrica; c) grupo octaédrico; d) folha octaédrica	18
Figura 3: Estruturas básicas dos minerais montmorilonita (esquerda) e paligorsquita (direita).....	21
Figura 4: Estrutura da Montmorilonita.	22
Figura 5: Representação esquemática dos processos de ativação ácida de bentonita.	23
Figura 6: Mecanismos de adsorção de moléculas de β -caroteno em argilas clarificantes.	24
Figura 7: Estrutura esquemática das clorofilas a e b.....	25
Figura 8: Principais carotenoides.	27
Figura 9: Estrutura do Azul de Metileno.	28
Figura 10: Os principais tipos de isotermas de fisissorção, de acordo com a IUPAC.	30
Figura 11: Fluxograma das etapas aplicadas e amostras obtidas.....	38
Figura 12: Isoterma de Adsorção de azul de metileno, referente aos materiais BA, B-300°C, B-400°C e B-500°C.....	47
Figura 13: Exemplos das quatro classes de isotermas de adsorção.....	50
Figura 14: Isotermas de Adsorção de azul de metileno referente aos materiais BAC-300 °C, BAC-400 °C e BAC-500 °C.....	50
Figura 15: Isotermas de Adsorção de azul de metileno, referente as amostras ativadas com ácido fosfórico.	52
Figura 16: Análise termogravimétrica em nitrogênio referente a BC, BA, B-300 °C, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C.....	56
Figura 17: TG/DTG referente a amostra BC.....	56
Figura 18: TG/DTG referente a amostra BA.....	57
Figura 19: TG/DTG referente aos materiais B-400 °C e BAC-400 °C, respectivamente.	58
Figura 20: TG/DTG referente aos materiais B-300 °C e BAC-300 °C.	59
Figura 21: Espectro da Região do infravermelho das amostras BC, BA, B-300 °C, B-400 °C e B-500 °C.....	60

Figura 22: Espectros de Infravermelho referentes as amostras da série BAC.	61
Figura 23: Análise de difração de raios-x referentes as amostras BA, B-300 °C, B-400 °C, B-500 °C.(M = montmorilonita, I = illita, C = caulinita, F = feldspato).	62
Figura 24: Análise de difração de raios-x referentes as amostras BA, BAC-300 °C, BAC-400 °C, BAC-500 °C.(M = montmorilonita, I = illita, C = caulinita, F = feldspato).	63
Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os materiais: BA, B-400 °C e BAC-300 °C.....	64
Figura 26: Distribuição de tamanho de poro para BA, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C.	65
Figura 27: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra BC, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.	66
Figura 28: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra BA, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.	66
Figura 29: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra B-400 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.	66
Figura 30: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra BAC-300 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.	67
Figura 31: Ampliação da imagem referente a microscopia da amostra B-400 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.....	67
Figura 32: Ampliação da imagem referente a microscopia da amostra BAC-300 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.	67
Figura 33: Gráficos referentes a interpolação dos dados de pH _{inicial} e pH _{final} , obtidos nas análises de ponto de carga zero das amostras BA, B-300°C, B-400°C, B-500°C, BAC-300°C, BAC-400°C e BAC-500°C, respectivamente.....	69
Figura 34: Processo de saponificação nas amostras observado na amostra BAC-300°C.	73
Figura 35: Amostras de óleo clarificado, sendo óleo degomado/neutralizado (Branco), BA, BAC-300°C + H ₂ SO ₄ , BAC-400°C + H ₂ SO ₄ e BAC-500°C + H ₂ SO ₄ , respectivamente.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Esquema de classificação dos principais filossilicatos.	19
Tabela 2: Informações gerais sobre os processos aplicados e os materiais obtidos.	39
Tabela 3: Identificações das amostras submetidas aos Testes de Adsorção com Azul de Metileno.....	42
Tabela 4: Parâmetros de Lagmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos nos testes adsorção com o azul de metileno das amostras BC, BA, B-300 °C, B-400 °C e B-500 °C.....	48
Tabela 5: Parâmetros de Lagmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos nos testes adsorção com o azul de metileno dos materiais BAC-300 °C, BAC-400 °C e BAC-500 °C.....	51
Tabela 6: Parâmetros de Lagmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos nos testes adsorção com o azul de metileno para as amostras submetidas a ativação com ácido fosfórico.	53
Tabela 7: Análise Elementar CHN dos materiais obtidos após os diferentes tratamentos.	54
Tabela 8: Ponto de carga zero, referente as amostras BA, B-300 °C, B-400 °C, B-500 °C, BCA-300 °C, BCA-400 °C e BCA-500 °C.	68
Tabela 9: Valores de acidez e basicidade total de grupos superficiais, referente as amostras BA, B-300 °C, B-400 °C, B-500 °C, BAC-300 °C, BAC-400 °C e BAC-500 °C.	71
Tabela 10: Poder clarificante dos materiais obtidos durante o experimento.	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos Específicos	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1. INDUSTRIA DE ÓLEO VEGETAL	14
3.1.1. Extração do óleo bruto	14
3.1.2. Degomagem	14
3.1.3. Neutralização	15
3.1.4. Secagem	16
3.1.5. Clarificação ou branqueamento	16
3.1.6. Desodorização	17
3.2. ARGILA.....	17
3.2.1. Minerais argilosos ou argilominerais.....	18
3.2.2. Argilas Clarificantes.....	20
3.2.3. Grupos de superfície.....	21
3.2.4. Pigmentos e Corantes	23
3.2.4.1. Clorofila	24
3.2.4.2. Carotenoides	26
3.2.4.3. Azul de Metileno.....	27
3.3. ADSORÇÃO.....	28
3.3.1. Área superficial e porosidade.....	28
3.3.2. Isotermas de adsorção	29

3.3.2.1. Modelo de Langmuir.....	31
3.4.2.2. Modelo de Freundlich.....	32
3.4. GERAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA .	32
3.4.1. Disposição Direta -----	33
3.4.2. Transformação e Reutilização -----	34
3.4.3. Regeneração-----	34
3.4.3.1 Regeneração via Extração com Solvente	35
3.4.3.2. Regeneração Térmica.....	35
3.5.3.3. Regeneração com Ativação Química/Térmica	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1. REAGENTES	37
4.2. PREPARO DA ARGILA.....	37
4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37
4.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	39
4.4. REAÇÕES DE ATIVAÇÃO QUÍMICA	40
4.4.1. Ativação Química em Solução de Ácido Fosfórico -----	40
4.2. Ativação Química Direta com Carbonato de Sódio-----	41
4.5. ATIVAÇÃO ÁCIDA COM ÁCIDO SULFÚRICO	41
4.6. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO	41
4.7. CAPACIDADE CLARIFICANTE.....	43
4.9. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	43
4.10. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE SUPERFÍCIE	44
4.11. ANÁLISES INSTRUMENTAIS.....	45
4.11.1. Análises elementares CHN -----	45
4.11.2. Espectroscopia na região do infravermelho -----	45
4.11.3. Difração de Raios-X-----	45

4.11.4. Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)-----	46
4.11.5. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura -----	46
4.11.6. Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio-----	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO	47
5.2. ANÁLISE ELEMENTAR – CHN	54
5.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	55
5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – FT-IR.....	59
5.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	62
5.6. DETERMINAÇÃO DE DIÂMETRO DE PORO E ÁREA SUPERFICIAL BET	63
5.7. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	65
5.8. AVALIAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO – PCZ	68
5.9. AVALIAÇÃO DE GRUPOS SUPERFICIAIS – TESTE DE BOEHM.....	70
5.10. AVALIAÇÃO PODER CLARIFICANTE	71
6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	74
7. CONCLUSÃO	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

O grão de soja é um importante produto agrícola, que pode ser utilizado para consumo direto ou pode ser processado para obtenção de produtos derivados de maior valor agregado, como o óleo e o farelo de soja. Estes derivados são importantes *commodities* produzidos e consumidos em larga escala no Brasil e no mundo, podendo ser usados diretamente para consumo humano ou na alimentação animal (DALL´AGNOL, 2016; PINAZZA, 2007).

De acordo com o relatório anual da *World agricultural supply and demand estimates* (WASDE), estima-se que no ano de 2016 foram colhidas 338,0 milhões de toneladas de grãos de soja. Desta colheita, estima-se que 53,95 milhões de toneladas de óleo de soja foram produzidos, dos quais o Brasil contribuiu com uma produção de 7,75 milhões de toneladas (WASDE, 2017).

O processo de obtenção do óleo de soja é baseado em duas etapas principais, sendo elas: a extração e o refino do óleo. A extração pode ser realizada por via mecânica ou por intermédio de solventes orgânicos. Já o refino é dividido em cinco etapas principais: degomagem, neutralização, secagem, clarificação e desodorização (RAMALHO & SUAREZ, 2013).

Uma estimativa feita por Ng. *et. al.* (1996) propõe que durante as etapas de refino de óleo vegetal, no processo de clarificação sejam utilizadas massas de argila clarificante, de cerca de 0,5 a 1 % da massa de óleo a ser clarificado. Desta forma, no ano de 2016, o Brasil pode ter gerado aproximadamente 38,75 mil toneladas de resíduo de clarificação de óleos vegetais. Este resíduo é composto por 20-40% de óleo vegetal e o restante de argila clarificante, e sua disposição geralmente é realizada em aterros sanitários (NG *et. al.* 1996).

Apesar das grandes quantidades de argila residual geradas anualmente e das diversas propostas de reutilização e regeneração, não existem processos em larga escala sendo aplicados para o tratamento deste resíduo. Todavia, uma das principais propostas visa a regeneração das argilas por extração do óleo residual com solventes orgânicos, como o hexano, etanol, cetonas, entre outros. Neste processo existe a geração de um outro resíduo líquido de difícil manuseio, que pode apresentar características como perda por volatilidade e risco de combustão. As propostas de via térmica, como a pirólise do material, apresentam dificuldades em sua aplicação. A utilização de elevadas temperaturas por períodos moderados causa uma elevação

nos custos do processo, o que muitas vezes inviabiliza a aplicação deste (SHAHIDI, 2005).

Nos últimos anos, um pequeno conjunto de pesquisas têm apresentado algumas propostas de aplicação de tratamentos térmicos a temperaturas mais brandas, em conjunto com a ativação química do material. Este tipo de processo visa a formação de materiais carbonáceos, com características adsorptivas desejáveis para a clarificação de óleos, uma vez que os carbonos ativados são materiais utilizados como agentes clarificantes nos processos de refinados de óleo. Entretanto, a utilização de carbonos ativados na indústria de óleos é pouco representativa se comparado com as argilas clarificantes, devido ao seu alto custo de obtenção. (MANA, 2007; SHAHIDI, 2005; TANG *et. al.* 2015)

Desta forma, um processo de regeneração que resultasse na produção de um material, com características híbridas de um carvão ativado e de uma argila clarificante, levaria os processos de regeneração a um novo patamar de importância, podendo oferecer as características e vantagens necessárias a utilização em larga escala de processos regenerativos.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver materiais compósitos adsorventes a partir da argila contaminada que foi utilizada nas etapas de clarificação das indústrias de óleo de soja.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a utilização de tratamentos térmicos e de ativação química aplicados a argila residual dos processos de clarificação de óleos, por meio de agentes ativantes alcalinos e ácidos.
- Avaliar a capacidade de adsorção dos compósitos desenvolvidos utilizando azul de metileno.
- Avaliação do potencial clarificante de óleos dos compósitos desenvolvidos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. INDUSTRIA DE ÓLEO VEGETAL

Os grãos de soja contêm cerca de 18-21 % de óleo e 38-44% de proteínas, diferentes de outros grãos, a soja possui um elevado teor proteico, apresentando-se como um atrativo econômico, não apenas para o óleo obtido, mas também para o farelo resultante da extração do óleo. Durante o processamento do grão de soja, tem-se a obtenção de dois produtos principais, o óleo bruto e o farelo da soja, que são a matéria prima para uma série de outros produtos, como o óleo de soja, a lecitina, a farinha de soja, entre outros (DIJKSTRA, 2016).

3.1.1. Extração do óleo bruto

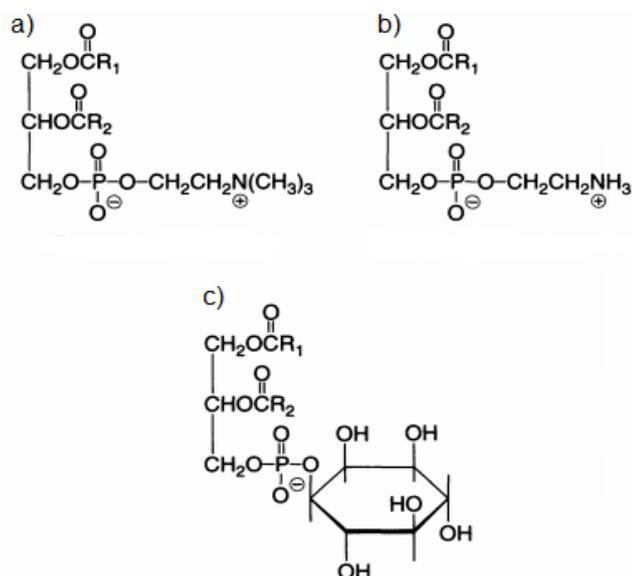
De maneira geral a obtenção do óleo bruto pode ser realizada por prensagem mecânica ou por extração com solventes orgânicos, esta última tem sido utilizada em plantas de extração mais modernas, devido a elevadas taxas de recuperação do solvente orgânico utilizado e melhor eficiência na extração do óleo. Um dos solventes orgânicos que tem maior empregabilidade na extração do óleo bruto é o hexano, que possui características favoráveis a este processo, como a imiscibilidade em água, baixo ponto de ebulição e baixa interação com os componentes estruturais do grão de soja (RAMALHO & SUAREZ, 2013).

O óleo bruto obtido possui uma série de compostos com características pouco aceitáveis para o consumo humano, como ácidos graxos livres, tocoferóis e fosfolípidios. Essas substâncias são responsáveis por características tanto químicas quanto organolépticas indesejáveis para este tipo de alimento, portanto devem ser removidas em um processo conhecido como refino do óleo de soja. Este processo pode ser dividido em cinco etapas principais, degomagem, neutralização, secagem, clarificação e desodorização (RAMALHO & SUAREZ, 2013; MANDARINO & ROESSING, 2001).

3.1.2. Degomagem

O processo de degomagem é uma etapa crucial para a produção de surfactantes para a indústria alimentícia e farmacêutica, uma vez que a fração removida nesta etapa, é rica em fosfatídeos, uma das misturas mais importantes de

fosfatídeos é conhecida como lecitina. Os principais fosfatídeos da lecitina podem ser observados na Figura 1.



Fonte: ERICKSON, 1995

Figura 1: Principais fosfatídeos da lecitina, a) Fosfatidilcolina, b) Fosfatidiletanolamina e c) Fosfatidilinositol

Além dos fosfatídeos, o processo de degomagem também remove a fração oleosa de compostos coloidais higroscópicos, que podem ser prejudiciais ao óleo. Esta fração pode ser indesejável tanto pelos compostos formados a partir de sua degradação, quanto pela sua afinidade com a água, formando borras, que se depositam no fundo de tanques de estocagem (ERICKSON, 1995).

De maneira geral, a degomagem baseia-se na mistura de água ao óleo bruto aquecido, mantendo o sistema sob agitação por períodos de 20 a 30 minutos. Uma vez que a goma é hidratada, está se torna mais densa que o óleo bruto e forma um precipitado, que usualmente é removido por centrifugação. O óleo obtido é conhecido como óleo bruto degomado e a fração hidratada segue para outros procedimentos de secagem e refino (MANDARINO & ROESSING, 2001).

3.1.3. Neutralização

A etapa de neutralização é realizada com a finalidade de remover grupos de ácidos graxos livres, reduzindo a acidez do óleo bruto. Este procedimento pode seguir duas rotas principais, uma química e outra física. A rota química é largamente utilizada

e apresenta resultados satisfatórios de neutralização de óleos vegetais, entretanto a perda de óleo neutralizado nas etapas de remoção de sabões, eleva os custos de produção (MANDARINO & ROESSING, 2001; BOCKISCH, 1998; ERICKSON, 1996; DIJKSTRA, 2016).

A neutralização química é realizada utilizando-se uma solução diluída de um álcali, podendo ser hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, entre outros. No entanto devido ao custo e disponibilidade, o álcali mais utilizado é o hidróxido de sódio. Após a mistura do óleo e da solução alcalina, ocorre o processo de saponificação dos ácidos graxos livres e, portanto, a formação de uma emulsão. O posterior aquecimento ajuda a desestabilizar a emulsão formada, levando a uma precipitação dos compostos formados na saponificação. Logo após a precipitação, a mistura é submetida ao processo de centrifugação, que realiza a separação do óleo degomado/neutralizado do sabão ou borra. Depois da primeira centrifugação, o óleo degomado/neutralizado é submetido a uma etapa de lavagem com água quente (60-70 °C) e posterior centrifugação. A etapa de lavagem pode ser repetida mais de uma vez, de acordo com a eficiência da remoção dos sabões (ERICKSON 1996. SHAHIDI 2005).

3.1.4. Secagem

O óleo neutralizado possui teores residuais de água em sua composição devido as etapas finais de lavagem. Esta água residual pode diminuir a eficiência dos processos de branqueamento, desta forma o processo de secagem posterior a neutralização faz-se necessário. Este processo ocorre a temperaturas de 60-70 °C em regime de pressão reduzida, o produto obtido deste processo é o Óleo Neutro Seco.

3.1.5. Clarificação ou branqueamento

O processo de clarificação ou branqueamento tem como principal objetivo, remover por adsorção substâncias como, pigmentos (Clorofilas e carotenóides, principalmente), produtos de oxidação, fosfatídeos, sabões e metais traços. Este processo é realizado utilizando materiais adsorventes ativados ou naturais. Dentre estes materiais pode-se citar como os mais utilizados:

- Terras neutras.
- Terras ativadas.
- Carvão ativado.

Os termos terras neutras e terras ativadas abrangem uma grande gama de argilominerais empregados para o processo de clarificação. No Brasil as terras clarificantes utilizadas são conhecidas como bentonitas, que em seu estado ativado, apresentam os melhores resultados de clareamento de óleos, quando comparados com as bentonitas naturais ou sem ativação. Estes resultados são ocorrem devido a diversos fatores, dentre eles estão, a elevada área superficial das amostras ativadas e os grupos superficiais presentes. Além disso, verifica-se que o carvão ativado apresenta melhores resultados na clarificação de óleos, entretanto o seu elevado custo de obtenção limita ou impede o seu uso nos processos de clarificação (LIST, 2009).

De maneira geral o processo de clarificação, é realizado pelo aquecimento do Óleo Neutro Seco até temperaturas que podem variar de 80 a 90 °C, seguido da adição de uma quantidade de agente clarificante equivalente a 0,5 – 2 % da massa de óleo utilizada no processo. Esses valores podem variar, de acordo com o agente clarificante utilizado, usualmente as bentonitas ativadas são utilizadas na proporção de até 1% m/m. Após a adição do clarificante, a mistura segue sob agitação durante um período que pode variar de 20 a 30 minutos, seguido de uma etapa de filtração. Posterior a etapa de filtração, obtem-se o Óleo Branqueado ou Óleo Clarificado.

3.1.6. Desodorização

Os processos de desodorização são os processos finais do refino convencional de óleo de soja, de forma que esta etapa é necessária para a remoção de compostos relacionados ao sabor e odor desagradáveis, principalmente causados por substâncias como tocoferóis, aldeídos, cetonas e ácidos graxos oxidados. A remoção desses compostos é realizada por intermédio de vapor de aquecido de água, em temperaturas que podem variar de 230 a 260 °C, por períodos que oscilam de 15-120 minutos para o óleo de soja. O óleo obtido ao final deste processo é o Óleo Refinado (JOHNSON, 2008; RAMALHO & SUAREZ 2013).

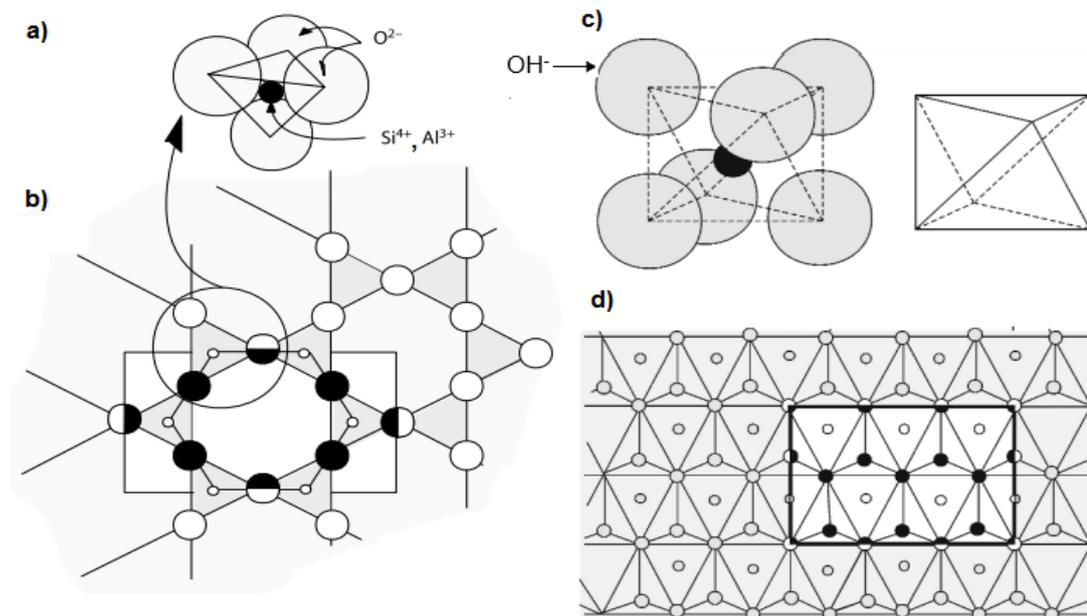
3.2. ARGILA

O termo argila refere-se a uma grande gama de elementos e compostos, mas basicamente as argilas são formadas por silicatos, alumínio, ferro e magnésio, constituindo compostos de granulometria inferior a 2 µm, que apresentam características plásticas quando em contato com a água. Atualmente é reconhecido

que as argilas são constituídas por moléculas inorgânicas das quais, os argilominerais são uma parte fundamental. Além disso, outros minerais conhecidos como não-argilosos e compostos orgânicos, podem estar presentes na composição de uma argila (SANTOS 1975; VELHO, 2005).

3.2.1. Minerais argilosos ou argilominerais

Os argilominerais, também conhecidos como filossilicatos, possuem uma estrutura formada pela sobreposição de folhas de óxidos, que podem variar em forma e constituição. Os principais tipos de filossilicatos cristalinos, geralmente são constituídos pela combinação de dois grupos de compostos de geometria distinta. Um grupo apresenta estrutura tetraédrica (SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-}) e quando ligado a outras estruturas semelhantes forma folhas hexagonais. Normalmente este grupo é constituído por átomos silício, alumínio e oxigênio. O outro grupo apresenta estrutura octaédrica (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , O^{2-} e OH^-) e forma folhas hexagonais, quando ligado com outros octaedros, na Figura 2 é possível observar a estrutura destas folhas (VELDE, 2008; SANTOS 1975).



Fonte: VELDE 2008, modificado.

Figura 2: Representação estrutural tetraédrica e octaédrica de filossilicatos, onde a) grupo tetraédrico; b) folha tetraédrica; c) grupo octaédrico; d) folha octaédrica

As diferentes combinações entre as folhas tetraédricas e octaédricas dão origem a uma grande gama de argilominerais, de forma que, os principais argilominerais apresentam estruturas de camada do tipo 1:1 (1 folha tetraédrica: 1 folha octaédrica) e 2:1 (2 folhas tetraédricas: 1 folha octaédrica). A classificação desses compostos é realizada pela semelhança das estruturas cristalinas. Alguns dos principais grupos formados pela sobreposição de folhas tetraédricas e octaédricas estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Esquema de classificação dos principais filossilicatos.

Tipo de estrutura	Grupo	Argilomineral	Composição
1:1 (TO)	Caulim-	Caulinita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
	Serpentina	Haloisita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$
2:1 (TOT)	Esmectita	Montmorilonita	$[(Al_{3,5-2,8}Mg_{0,5-1,2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0,5-1,2}$
		Nontronita	$[(Fe_{4,0})(Si_{6,5-7,8}Al_{0,5-1,2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0,5-1,2}$
2:1 (TOT)	Ilita	Ilita	$[(Al_4)(Si_{7,5-6,5}Al_{0,5-1,5})O_{20}(OH)_4]K_{0,5-1,5}$
2:1 (TOT)	Paligorskita-	Paligorskita	$[(Mg,Al)_4(Si_{7,5-7,5}Al_{0,5-0,25})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4]Ex_{var}$
	Sepiolita	Sepiolita	$[(Mg,M)_8(Si,M')_{12}O_{20}(OH)_4(OH_2)_4]Ex_{var}$

Nota: T – Folha Tetraédrica, O – Folha Octaédrica Ex = Na, K, Ca; M = Al, Fe³⁺; M' = Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺. Fonte: Auerbatch, (2004), modificado.

Os argilominerais são encontrados nas mais diversas concentrações nas argilas naturais, criando uma infinidade de características físico-químicas e fornecendo inúmeras possibilidades de aplicações, como a fabricação de objetos cerâmicos (industriais e domésticos), a produção de cimento, além da sua utilização nas indústrias, metalúrgica, farmacêutica e de alimentos (VELHO, 2005).

A utilização de argilas nas indústrias de alimentos tem sido intensificada nos últimos 50 anos, devido a melhor compreensão da estrutura e função destes compostos, principalmente quando aplicado ao uso na clarificação de óleos. As argilas utilizadas para esta função são conhecidas como argilas clarificantes.

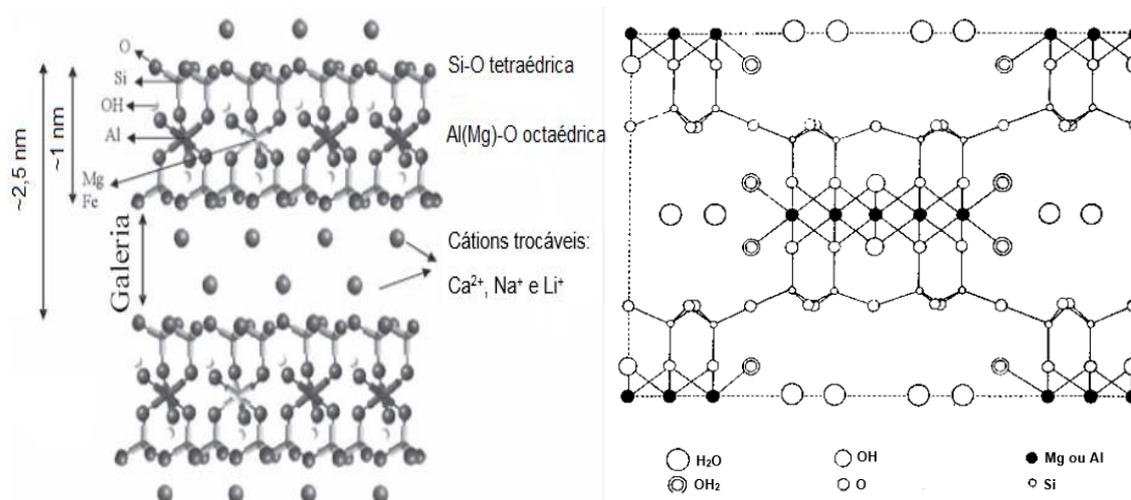
3.2.2. Argilas Clarificantes

De acordo com Siddiqui 1968, o termo “terras clarificantes” refere-se as argilas que em seu estado natural ou após ativação física ou química, tem a capacidade de adsorver pigmentos presentes em óleos. Praticamente todas as argilas utilizadas para o processo de clarificação podem ser classificadas como terras de *Fuller* e bentonitas, sendo constituídas basicamente de alumino-silicatos contendo magnésio, cálcio, sódio e ferro (HOFFMAN, 1989).

O termo terra de *fuller*, tem sua origem no uso de argilas para a remoção de graxas no tratamento de lã, pois o ato de remover graxa era conhecido nos Estados Unidos da América (EUA) como *fulling*, desta forma as argilas usadas ficaram conhecidas como *Fuller's Earth* ou terras de *fuller*. De maneira geral, as terras de *fuller* são uma variedade de argilas com elevada capacidade de adsorção de pigmentos básicos e podem remover esses pigmentos de óleos animais, vegetais e minerais (PARSONS, 1913).

O termo bentonita foi utilizado pela primeira vez em 1898, na identificação de um material argiloso com propriedades saponáceas. Sua ocorrência foi verificada nas proximidades do Fort Benton, no estado do Wyoming (EUA). De acordo com Luz & Oliveira (2008), “A bentonita pode ser cálcica ou sódica, e possui uma característica muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos.”. Este tipo de característica é dependente do cátion presente na estrutura da bentonita, no caso da bentonita sódica, esta expansão é mais notória (GRIM 1978; LUZ & OLIVEIRA 2008).

Tanto as terras de *fuller*, quanto as bentonitas, são constituídas basicamente de montmorilonita, além de outros minerais menos representativos, como a caulinita e illita. Entretanto, dependendo da origem da terra de *fuller*, esta pode conter concentrações moderadas de atapulgita (nome comercial) ou paligorsquita. As estruturas da montmorillonita e paligorsquita são apresentadas na Figura 3.



Fonte: PAIVA *et. al.* (2008), modificado, AUERBACH *et. al.* (2004), modificado.

Figura 3: Estruturas básicas dos minerais montmorilonita (esquerda) e paligorskita (direita).

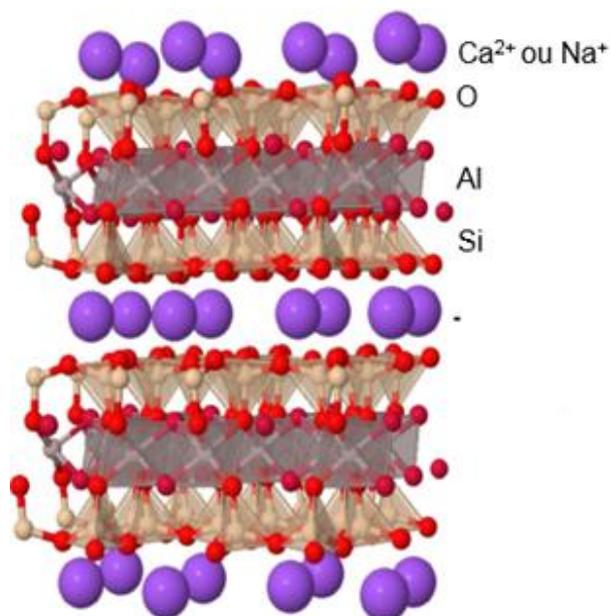
No Brasil as bentonitas tem-se destacado no mercado de argilas clarificantes, devido à presença de jazidas em vários estados brasileiros, como a Paraíba, São Paulo e Paraná, além da sua exploração e beneficiamento para atendimento das demandas nacionais deste produto. As bentonitas utilizadas na clarificação de óleos podem ser naturais (sem tratamento ácido) ou ativadas (com tratamento ácido), diferenciando-se principalmente pela sua área superficial e poder clarificante. Desta forma, as bentonitas ativadas são mais eficientes no processo de clarificação de óleos (PAIVA, 2008; PATRÍCIO, 2014).

Além destes fatores, a capacidade adsortiva das bentonitas não está restrita apenas a pigmentos presentes em óleo, mas também apresentam atividade adsortiva para corantes básicos, como o azul de metileno.

3.2.3. Grupos de superfície

As bentonitas são constituídas majoritariamente de montmorilonita e este argilomineral apresenta duas folhas tetraédricas de silicato, envolvendo uma folha octaédrica de alumínio. As cargas distribuídas pelas folhas octaédricas e tetraédricas, usualmente não estão balanceadas pela troca de íons de Al^{3+} por Si^{4+} nas folhas tetraédricas e geralmente Mg^{2+} na folha octaédrica. Tais substituições por íons de baixa valência implicam em uma carga geral negativa. Geralmente essas cargas

negativas são neutralizadas por cátions mono e divalentes como o Ca^{2+} e Na^+ (TOOR 2010, ADEYEMO 2015).



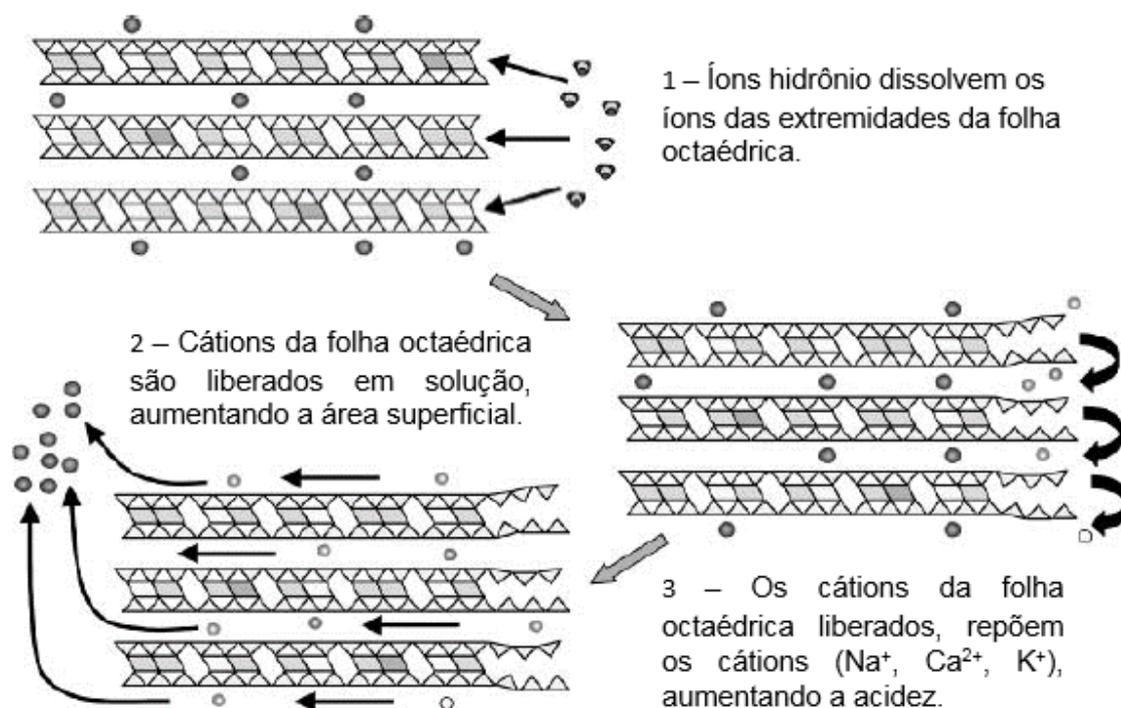
Fonte: ADEYEMO, (2015), modificado.

Figura 4: Estrutura da Montmorilonita.

Devido as características estruturais apresentadas, algumas bentonitas naturais são utilizadas como adsorventes de pigmentos presentes em óleos vegetais e soluções de corantes catiônicos, a exemplo do azul de metileno, *basic blue 9*, entre outros. No entanto, algumas bentonitas de baixa atividade clarificante (usualmente bentonitas cálcicas), são submetidas a processos de ativação ácida, com ácidos inorgânicos fortes, como o ácido sulfúrico e clorídrico. Durante esta ativação, parte do alumínio octaédrico é lixiviado da folha octaédrica, levando a uma mudança de valência da camada, usualmente resultando em um aumento da carga negativa da estrutura. Os processos de ativação aumentam a presença de grupos ácidos de Lewis e Brønsted, além do aumento da capacidade de dissociação da água adsorvida entre as camadas 2:1, que contribui para o aumento de íons H^+ em solução (ADEYEMO, 2015; BELLIR, 2010; KUMAR, 1995; TOOR, 2010).

Além das modificações nas cargas e grupos estruturais, os processos de ativação também alteram a porosidade e a área superficial das bentonitas naturais. Parte dessas alterações são na verdade um aumento na quantidade e diversificação de poros (micro e meso), além do aumento considerável da área superficial de 25-52

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para $178\text{-}290 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, principalmente devido a retirada de grupos catiônicos da folha octaédrica, portanto, modificando a estrutura da bentonita, como pode ser observado na Figura 5 (NOYAN, 2007).



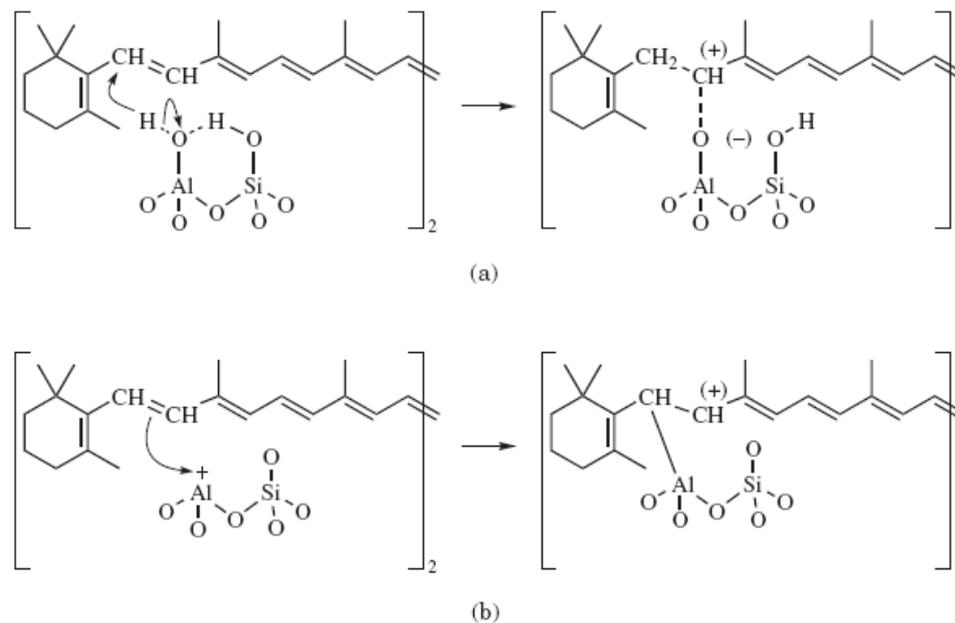
Fonte SHAHIDI, (2005) modificado.

Figura 5: Representação esquemática dos processos de ativação ácida de bentonita.

3.2.4. Pigmentos e Corantes

A bentonita ativada tem sido utilizada para remoção de pigmentos presentes em óleos comestíveis, como o óleo de soja, além de outros tipos de óleos de origem vegetal e mineral, esta utilização ocorre devido a alguns fatores fundamentais. O primeiro fator é o preço, as bentonitas ativadas apresentam um preço superior ao das bentonitas naturais (U\$200,00 a 300,00/ton e U\$100,00 a 200,00/ton, respectivamente). Entretanto se comparada com os carvões ativados (U\$ 1000 a 2000,00/ton), as bentonitas ativadas são menos eficientes na clarificação dos óleos vegetais, mas apresentam maior viabilidade econômica. O segundo fator é a seletividade de adsorção. Devido à presença de grupos superficiais com elevada acidez (ácidos de Bronsted), as argilas ativadas adsorvem com eficiência compostos indesejáveis como clorofilas e carotenos. Esta adsorção ocorre devido as ligações dos

grupos ácidos com os grupos C=C, presente nos pigmentos presentes no óleo. Parte das ligações formadas no processo de adsorção de pigmentos em óleos, estão representadas na Figura 6 (SHAHIDI, 2005).



Fonte: SHAHIDI, (2005).

Figura 6: Mecanismos de adsorção de moléculas de β -caroteno em argilas clarificantes.

Os pigmentos presentes no óleo são usualmente carotenoides e clorofilas e podem diminuir o tempo de prateleira de óleos comestíveis (*shelf-life*), além diminuir a atratividade visual do produto final, visto que o mercado consumidor atual destes óleos, exige um produto com níveis muito baixos de pigmentos (FOLETTTO, 2001; REIS, 2014).

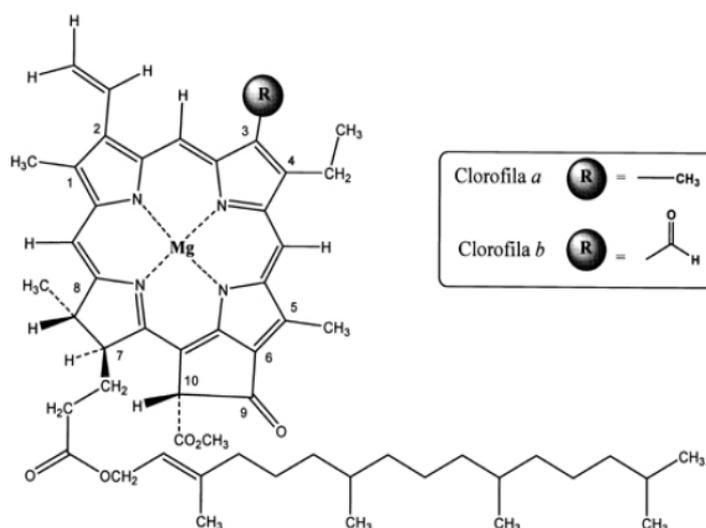
Além de pigmentos presentes em óleos, a bentonita ativada também pode ser utilizada para remoção de corantes artificiais, principalmente corantes catiônicos, devido as suas cargas superficiais, como já citado anteriormente. A bentonita ativada é apontada por diversos estudos como um adsorvente de baixo custo em se tratando da remoção de corantes artificiais, como o azul de metileno (RAFATULLA, 2010; MOHAMMED; SHITU; IBRAHIM, 2014).

3.3.4.1. Clorofila

A clorofila é um dos pigmentos mais importantes da natureza, sendo um dos responsáveis por parte do processo fotossintético de vários organismos. A clorofila

está presente em praticamente todos os seres que realizam a fotossíntese oxigênica. Podendo apresentar mais de uma estrutura química, este pigmento pode ser encontrado nas formas de Clorofila a, b, c e d, realizando funções diferentes em cada forma. A exemplo da clorofila a, que é responsável pelo primeiro estágio do processo fotossintético, sendo encontrada em praticamente todas as plantas superiores. Já a clorofila b, é conhecida como pigmento acessório, uma vez que auxilia nos processos posteriores ao primeiro estágio da fotossíntese. A clorofila c é encontrada em bactérias e algumas algas marinhas e clorofila d, em algas vermelhas (BARAUNA, 2006; LIST, 2009; STREIT, 2005).

Na Figura 7 são apresentadas as estruturas das clorofilas a e b, onde é possível observar um grande número de ligações duplas do tipo C=C. Tais ligações reagem com facilidade com as moléculas de oxigênio, principalmente sob ação da radiação solar. Desta forma, estas reações podem resultar na oxidação de outras moléculas orgânicas como os lipídeos e proteínas. No caso de alimentos oleosos, como óleos vegetais, a presença de elevados teores de clorofila pode aumentar a produção de compostos de oxidação, gerando substâncias com características organolépticas indesejáveis para óleos comestíveis, portanto os níveis de clorofila em óleos vegetais devem ser controlados (BARAUNA, 2006).



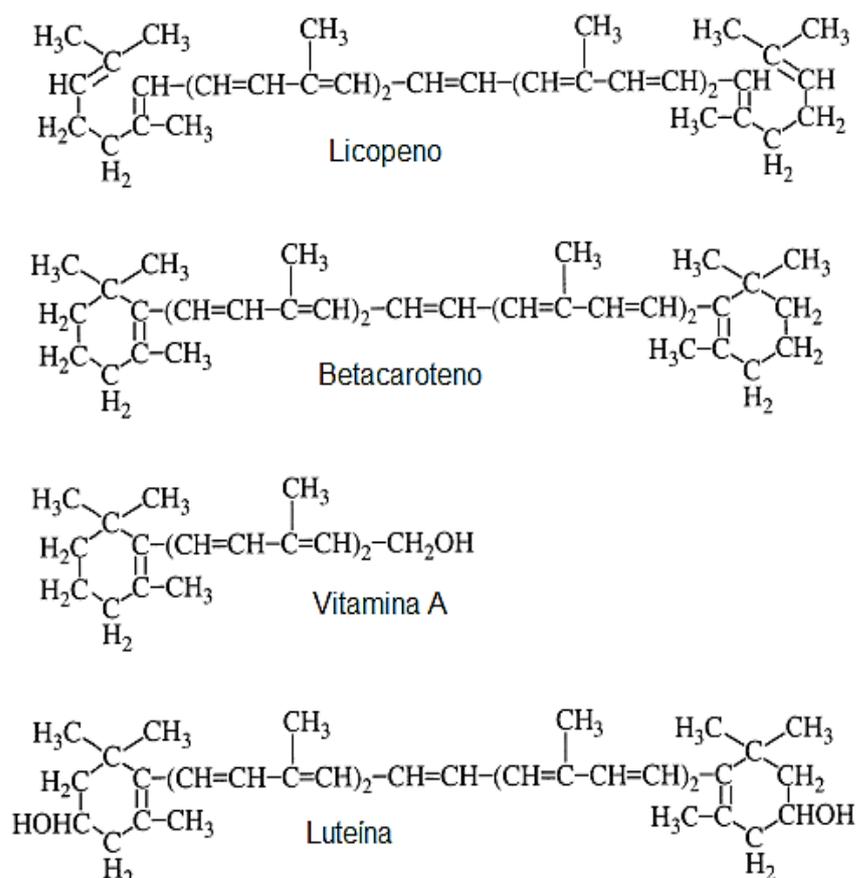
Fonte: STREIT, (2005).

Figura 7: Estrutura esquemática das clorofilas a e b.

3.2.4.2. Carotenoides

Os carotenoides são as principais fontes das cores amarelo/vermelho encontradas nos óleos e gorduras de vegetais e animais. Este é um grupo de compostos formados por hidrocarbonetos, como o licopeno e o betacaroteno, sendo este último o precursor da vitamina A. Outros carotenoides, como os formados por grupos cetonas e derivados hidroxílicos, são conhecidos como xantofilas, a exemplo da luteína. Estes compostos possuem maior afinidade com a fase óleo do que com a fase aquosa, mesmo em pH alcalino. Portanto, não são removidos em processos como a neutralização e desodorização, sendo efetivamente removidos apenas nos processos de clarificação. Apesar da aparência amarelo/avermelhada, os carotenoides apresentam maior absorção nas frações azul/verde do espectro (420-475 nm). Devido a este fato, algumas análises de poder clarificante utilizam o comprimento de onda de 460 nm como parâmetro básico para a determinação da remoção destes compostos (BARAÚNA, 2006; GUNSTONE, 2002; PATTERSON, 2009).

Na Figura 8, encontram-se apresentadas as principais estruturas químicas dos carotenoides e da vitamina A.



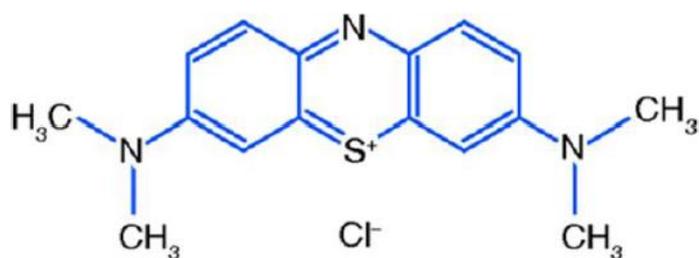
Fonte: PATTERSON, (2009).

Figura 8: Principais carotenoides.

3.2.4.3. Azul de Metileno

O azul de metileno é caracterizado pela intensa cor azul apresentada após a sua aplicação em tecidos e soluções. Além de possuir uma grande resistência a fotodegradação, este composto também é classificado como carcinogênico, sendo atribuído à problemas no sistema nervoso central. (BAFANA, 2011; BONINI, 2005; FATIHA, 2016; GILLMAN, 2010; RAFATULHA, 2010).

Este corante é uma molécula base para testes de adsorção em carvões ativados e outros compostos adsorventes, como as argilas naturais e ativadas. Estas argilas são mais indicadas para a remoção de corantes básicos (catiônicos) ou seja, corantes que quando em solução, se dissociam do ânion principal e passam a ter uma carga resultante positiva, como é o caso do corante azul de metileno. (BAFANA, 2011; RAFATULHA, 2010)



Fonte: FATIHA, (2016).

Figura 9: Estrutura do Azul de Metileno.

3.3. ADSORÇÃO

A adsorção é caracterizada por um aumento na concentração de uma substância dissolvida na interface de um condensado e um líquido, devido à ação das forças de superfície. A adsorção também pode ocorrer na interface de um condensado e de uma fase gasosa (IUPAC, 2014).

A partir da observação das interações entre o adsorvente e o adsorvato, verificou-se a existência de duas modalidades de adsorção, uma física e outra química.

A adsorção física, também conhecida como fisissorção, é observada quando as forças envolvidas na adsorção são de van der Waals. Este tipo de adsorção é reversível, uma vez que não ocorrem modificações significativas nos orbitais eletrônicos das estruturas moleculares envolvidas (IUPAC, 2014).

A adsorção química, usualmente conhecida como quimissorção, é verificada quando ocorre uma ligação de origem química, caracterizada por ligações covalentes fortes, onde a energia das ligações é comparável a energia de uma reação química (ROQUEROL, 1999).

3.3.1. Área superficial e porosidade

Um sólido é considerado poroso quando possui cavidades, canais e interstícios com profundidade superior a largura. Desta forma, as argilas clarificantes e carvões ativados podem ser caracterizados como sólidos porosos, que de acordo com a IUPAC podem conter vários tipos de poros como: (ROQUEROL, 1994; THOMMES, 2015).

- i) Poros com largura superior a 50 nm, são macroporos.
- ii) Poros com largura entre 2 nm e 50 nm, são mesoporos.

- iii) Poros com largura de inferior a 2 nm, são microporos.

A superfície de um sólido poroso pode ser dividida em superfície externa e interna, sendo a primeira, referente a parte exterior da abertura dos poros e a segunda, atribuída a superfície das paredes dos poros. Para determinar o tamanho destes poros e a área referente a superfície deste sólido (área superficial), usualmente é utilizado o método de adsorção e dessorção de gases. Este método fornece dados suficientes para a aplicação da equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e para o método computacional de BJH (Barret, Joyner e Halenda), sendo utilizadas para a estimativa da área superficial e de tamanho e distribuição de poros, respectivamente (GREGG, 1982; Sing, 2001).

A equação de BET está representada pela equação 1:

$$\frac{p}{N(p_0-p)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{(C+1)}{N_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

p = pressão aplicada.

p₀ = pressão de saturação.

p/p₀ = pressão relativa do adsorvato.

N = volume do gás adsorvido a uma dada pressão relativa.

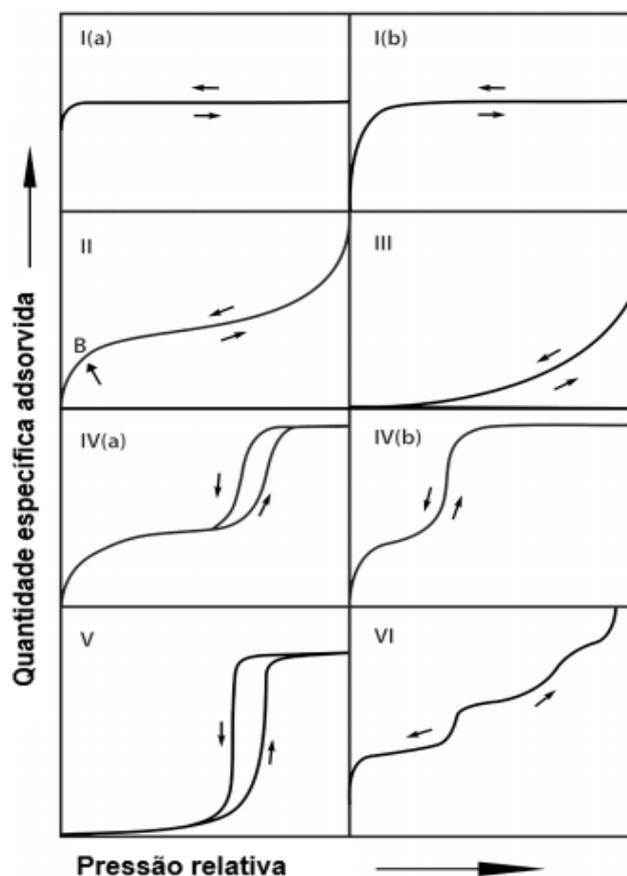
N_m = volume necessário para a formação da monocamada.

C = constante relacionada com o calor de adsorção.

3.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são representações gráficas que relacionam a quantidade de material adsorvido em um sólido, em função da pressão do gás utilizado, a uma temperatura constante. A utilização de gases para a obtenção da isoterma é um dos métodos mais utilizados para a estimativa da área superficial do material e o cálculo do diâmetro de poros (GREGG & SING, 1982).

Devido as diferentes estruturas e interações de cada material, diferentes formas de isotermas são possíveis. Como forma de normatização, foram estabelecidas classificações de isotermas, como a recomendada pela IUPAC.



Fonte: THOMMES, (2015) modificado.

Figura 10: Os principais tipos de isothermas de fisissorção, de acordo com a IUPAC.

A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos, devido a rápida adsorção observada a baixas pressões relativas. Após esta região, o aparecimento de um platô longo indica uma pequena variação nos volumes de poros e uma pequena área superficial externa, referente aos macroporos. As isothermas do tipo I (a) são referentes a materiais com microporos de menor diâmetro (<1 nm). As isothermas do tipo I (b) são verificadas em materiais com microporos de maior diâmetro e uma possível presença de mesoporos menores (2,5 nm) (THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 1999).

A isoterma do tipo II é característica de sólidos macroporosos ou não porosos, apresentando um formato que indica um preenchimento incompleto nas regiões de pressão relativa elevada. O “joelho” indica o ponto B, que geralmente é relacionado ao preenchimento da monocamada e início da formação da multicamada (THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 1999).

A isoterma do tipo III, também é característica de sólidos macroporosos e não porosos, entretanto neste caso não existe o ponto B e não é possível identificar o preenchimento da monocamada (THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 1999).

A isoterma do tipo IV é observada em sólidos mesoporosos, apresentando um comportamento semelhante a isoterma do tipo II, onde também é possível observar uma adsorção inicial da monocamada/multicamada na parede do mesoporo, seguida da condensação capilar. Este fenômeno ocorre quando a fase gasosa condensa no poro. Durante o processo de dessorção, existe a formação de uma histerese, causada pela fase condensada. Em sólidos com mesoporos superiores a 4 nm, a condensação capilar é verificada e, portanto, este material apresenta uma isoterma do tipo IV (a). Em sólidos mesoporosos com diâmetros de poro inferiores a 4 nm, a fase condensada não é observada e desta forma a isoterma verificada é do tipo IV (b) (THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 1999).

A isoterma do tipo V possui algumas características semelhantes a isoterma do tipo III, sendo caracterizada por interações de baixa energia entre adsorvente e adsorvato. Esta isoterma é observada para adsorção de água em sólidos hidrofóbicos com poros de diâmetro variável, podendo ser micro ou mesoporosos (THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 1999).

A isoterma do tipo VI é encontrada em sólidos não porosos, com uma superfície uniforme. Nesta isoterma é possível observar a adsorção ocorrendo camada por camada, formando uma estrutura em degraus (THOMMES, 2015; ROUQUEROL, 1999).

3.3.2.1. Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Langmuir é baseado na ideia de um número limitado de sítios de adsorção, levando a uma “ligação química” superficial. Neste modelo leva-se em consideração três suposições: a primeira suposição é de que a superfície de adsorção é totalmente homogênea, desta forma só existe um tipo de sítio adsorvente. A segunda suposição é de que a adsorção ocorre apenas em sítios específicos, não havendo interação com os sítios do soluto. E a terceira suposição é a de que cada sítio de adsorção só consegue manter uma molécula adsorvida, formando apenas uma monocamada de moléculas adsorvidas. A partir dessas considerações Langmuir desenvolveu seu modelo de isoterma e este pode ser representado pelas equações 2 e 3 (BRUM, 2007; SING, 2014; LIMOUSIN, 2007).

$$Q_{eq} = \frac{(K_L \cdot C_{eq} \cdot b)}{(1 + K_L \cdot C_{eq})}, \quad (\text{Equação 2})$$

Aplicando-se a linearização:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{(K_L \cdot b)} + \frac{C_{eq}}{b}, \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, Q_{eq} é a quantidade de material adsorvida pela massa do adsorvente, C_{eq} refere-se à concentração do adsorvato no equilíbrio, b é referente a capacidade de adsorção máxima e K_L é a constante de Langmuir (MANA, 2008).

3.4.2.2. Modelo de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich é conhecido por apresentar bons resultados para baixas concentrações de adsorvatos. Este modelo é representado pelas equações 3 e 4.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (\text{Equação 4})$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log K_F, \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, q_e representa a quantidade de material adsorvida pela massa do adsorvente, C_e refere-se concentração do adsorvato no equilíbrio, K_F e n são constantes de Freundlich relacionadas a capacidade de adsorção e a intensidade da adsorção, respectivamente. A equação 5 é resultado da linearização da equação 3 em sua forma logarítmica (MANA, 2008).

3.4. GERAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

A utilização de argilas clarificantes nos processos de refino dos óleos vegetais, inevitavelmente, gera um resíduo de difícil recuperação. Este resíduo é uma argila ativada contaminada com óleo, que possui uma composição média de 20-40 % de óleo e 80-60 % de argila.

Além das características apresentadas, a argila contaminada resultante do refino de óleos vegetais necessita de cuidados especiais em seu descarte ou disposição. Devido a sua composição, esta argila contaminada pode entrar em combustão espontânea em ambientes com elevadas temperaturas, boa exposição ao ar e baixa umidade (TAYLOR, 2005 FOLLETO, 2002).

Estima-se que uma empresa de refino de óleos vegetais de grande porte gere em torno de 2500 kg/dia de argilas contaminadas, e este resíduo usualmente é enviado para aterros sanitários como medida de disposição correta. Entretanto, por ser uma prática dispendiosa, várias alternativas de disposição, reutilização, reciclo e regeneração, foram e continuam sendo buscadas (SHAHIDI, 2005).

Algumas das principais alternativas propostas são apresentadas a seguir:

- Agregação a solos agriculturáveis.
- Suplementação de rações animais.
- Blendas de resíduo/grão de soja.
- Alimentação de Fornos de Cimento, fabricação de blocos.
- Produção de Biogás.
- Regeneração via extração com solventes.
- Regeneração via tratamento térmico.
- Regeneração via formação de compósito argila/carbono.

Com base nas alternativas propostas é possível criar uma divisão entre processos de disposição direta, transformação/reutilização e regeneração.

3.4.1. Disposição Direta

Perante a lista de alternativas apresentadas, pode-se classificar como disposição direta os três primeiros itens citados na seção 3.5, pois nestes casos o resíduo é utilizado sem nenhum tratamento ou adequação, sendo misturados a frações de solo, rações e grãos.

Este tipo de disposição/uso tem apresentado bons resultados, principalmente a agregação a solos agriculturáveis, que pode ser utilizada como fonte de matéria orgânica e outros nutrientes de solo. Além disso, este tratamento apresenta uma decomposição de 60 a 90 % do óleo residual ao longo de seis meses após a agregação, mitigando o risco de combustão espontânea (APPLEWHITE, 1993).

Para a alimentação de animais, diversos estudos apontam para utilização de misturas de até 4 % de argila contaminada, sem que haja riscos à saúde dos animais, que usualmente podem são monogástricos, como aves e porcos. (HERSTAD, 2009)

A utilização de blendas argila contaminada/grão de soja nas etapas de extração com solventes orgânicos apresentam resultados variados, uma vez que a proporção de resíduo deve ser controlada. Caso contrário a qualidade do óleo extraído obtido é diminuída, causando desajustes e transtornos nos processos seguintes de refino do óleo vegetal (SVENSSON, 1976).

3.4.2. Transformação e Reutilização

O uso de argilas contaminadas, nos fornos rotativos de cimento, é uma das propostas transformação deste resíduo em matéria prima para a fabricação de produtos da construção civil. Entretanto, a utilização de materiais que contribuem para a geração de energia em um forno rotativo, pode apresentar problemas para o controle térmico deste equipamento (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

A produção de biogás utilizando as argilas residuais apresenta algumas vantagens, principalmente quando é utilizada a fermentação anaeróbia para produção de metano. Desta forma, a fração mineral do resíduo serve como substrato para o crescimento dos microrganismos e o óleo, como matéria prima para a conversão em metano (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

3.4.3. Regeneração

Existe um crescente interesse na regeneração de argilas residuais, por ser um adsorvente útil e versátil que tem sua utilidade principal exaurida após a primeira utilização. Além disso, este resíduo gera constantes custos e preocupações durante sua disposição. Portanto, os processos de regeneração têm sido vistos como uma das alternativas mais viáveis a redução e possível mitigação do descarte das argilas contaminadas com óleo.

Dentre os processos de regeneração encontrados na literatura, pode-se verificar pelo menos 3 tipos, sendo eles:

Regeneração via extração com solventes orgânicos.

Regeneração térmica.

Regeneração com ativação química/térmica.

3.4.3.1 Regeneração via Extração com Solvente

A regeneração pela utilização de solventes orgânicos tem sido largamente estudada, diversos são os trabalhos encontrados na literatura que abordam a utilização desta metodologia. Grande parte dos artigos utilizam solventes como, n-hexano, acetona, metiletilcetona, etanol e metanol (AHAMED, 2002). Dentre os resultados apresentados, existem algumas variações, de acordo com a origem da argila e o tipo de óleo refinado. No entanto a utilização de solventes como metiletilcetona e acetona, apresentam as melhores eficiências de regeneração encontradas, apresentando resultados em torno de 60 % e 50%, respectivamente (FOLETTTO, 2002). Estes resultados são referentes a regeneração do poder clarificante original do precursor, a bentonita ativada.

3.4.3.2. Regeneração Térmica

A regeneração térmica baseia-se na utilização de elevadas temperaturas (300-1000 °C) para desobstrução dos sítios de adsorção da bentonita, regenerando a capacidade de clarificação original. Entretanto, os resultados práticos encontrados apontam para regenerações variáveis com a faixa de temperatura, tipo de atmosfera utilizada e tempo de exposição. Dentre estes fatores, os melhores resultados encontrados apontam para uma faixa ótima de temperatura 300-600 °C, com uma atmosfera parcialmente oxidante (sem recirculação) e tempos de exposição de 60-120 minutos. As melhores regenerações encontradas são de cerca de 92-98% de poder clarificante do precursor ativado (FOLETTTO 2001; TSAI 2004, TANG 2015).

3.5.3.3. Regeneração com Ativação Química/Térmica

A regeneração térmica apresenta excelentes resultados na regeneração do poder clarificante das argilas contaminadas. No entanto, as elevadas temperaturas utilizadas (500-600 °C), apresentam elevado custo de operação e controle em processos de grande escala. Além destes fatores, as perdas de massa de 20-40 % nos processos térmicos, representam uma diminuição de eficiência no processo.

Desta forma, a utilização de temperaturas mais brandas e de reagentes químicos que auxiliem na regeneração e formação de novos compostos, tem sido uma das apostas para novas metodologias. Como o exemplo do trabalho de Pollard *et. al.* (1991), que realizou um estudo com a aplicação de vários reagentes químicos utilizados para ativação de produtos carbonáceos formados na pirólise das argilas

residuais. Os materiais formados são adsorventes de argila/carbono com novas propriedades, como a adsorção de pesticidas e corantes.

Outros estudos como o de Anadão *et. al.* (2011), focam na produção de compósitos argila/carbono ou bentonita/carbono, com novas propriedades adsorventes. As matérias primas não apresentam custo, por serem resíduos industriais sem valor agregado. A possibilidade de obtenção de compósitos com carbonos ativados a um baixo custo são um novo impulso para as pesquisas desta área.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

O material base para este estudo foi uma argila residual do processo de clarificação do óleo de soja. Este material foi fornecido por uma empresa do Estado de São Paulo e todos os estudos foram realizados utilizando o mesmo lote do resíduo.

Para todas as reações e soluções foi utilizada água ultrapura, obtida a partir de um Ultrapurificador GEHAKA® Master System MS 2000.

Os processos de ativação foram realizados utilizando-se o Carbonato de Sódio Anidro Na_2CO_3 (Dinâmica®), Ácido Fosfórico P.A. 85%(Dinâmica®).

Os testes com azul de metileno foram realizados utilizando o reagente Azul de metileno P.A. (Química Moderna).

Os testes de Capacidade Clarificante foram realizados utilizando-se um Óleo Neutralizado/Degomado, fornecido por uma empresa localizada no Estado de São Paulo.

Os testes de Ponto de Carga Zero (PCZ) e teste de grupos ácidos e básicos superficiais, foram realizados utilizando-se Ácido Clorídrico P.A. 37 % (Química Moderna®) e Hidróxido de Sódio P.A. 99% (Vetec®).

4.2. PREPARO DA ARGILA

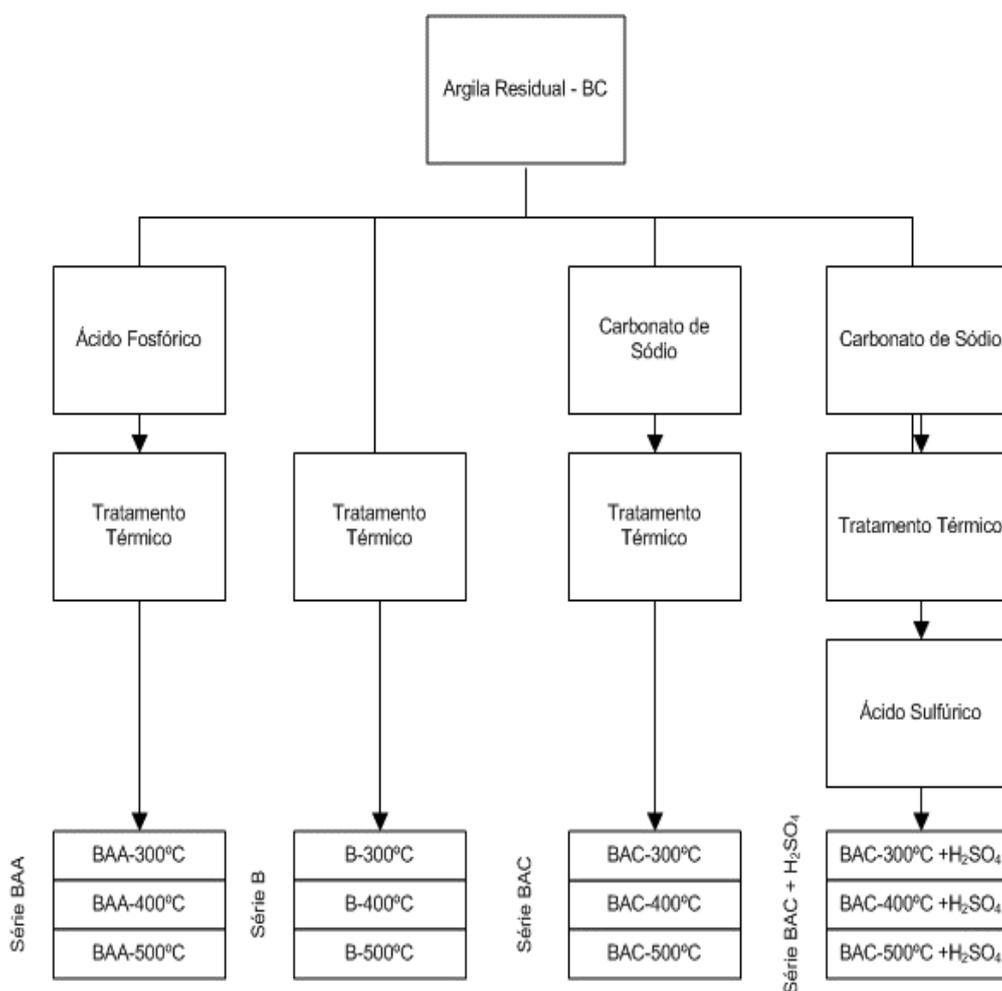
A argila contaminada (BC) passou por um processo de desagregação física e peneiramento, utilizando uma peneira com abertura de 2 mm de aço inox. Este procedimento foi utilizado devido à falta de homogeneidade da forma e granulometria do material inicial. Desta forma, a adequação da granulometria foi utilizada para melhorar os tratamentos térmicos e ativações utilizadas neste estudo.

4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos compósitos adsorventes foram utilizados basicamente três processos: o primeiro utilizando apenas o tratamento térmico em mufla nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C, o segundo utilizando tratamentos de ativação com carbonato de sódio anidro e ácido fosfórico, seguidos de tratamento térmico em mufla nas mesmas temperaturas citadas no primeiro método. O terceiro processo foi realizado com uma parte das amostras ativadas com carbonato de sódio,

esta fração submetida a ativação com ácido sulfúrico para a verificação do poder clarificante do material.

O fluxograma apresentado na Figura 11, traz um resumo das etapas as quais a bentonita contaminada (BC) foi submetida.



Fonte: O autor.

Figura 11: Fluxograma das etapas aplicadas e amostras obtidas.

Para facilitar a nomenclatura, cada conjunto de materiais obtidos foi identificado como pertencente a uma série, a exemplo dos materiais submetidos apenas ao tratamento térmico, que são materiais da série B. Estes materiais tiveram seus códigos com base na série e temperatura utilizados, apresentando a seguinte codificação, B-300 °C, B-400 °C e B-500 °C. As codificações e séries utilizadas encontram-se apresentadas na Tabela 2 e Figura 11, respectivamente.

Após a aplicação dos tratamentos propostos neste trabalho, os materiais resultantes foram testados quanto a suas características de adsorção de azul de metileno e poder clarificante de óleo de soja degomado/neutralizado. Desta forma os resultados foram divididos em três partes, sendo a primeira referente aos testes de adsorção de azul de metileno; a segunda resultante da caracterização dos materiais que apresentaram as melhores capacidades adsorptivas de azul de metileno; a terceira referente ao poder clarificante dos compósitos selecionados para a segunda etapa.

As amostras utilizadas e os materiais desenvolvidos neste trabalho foram organizados de acordo com a codificação apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Informações gerais sobre os processos aplicados e os materiais obtidos.

Precursor	Ativação Química	Tratamento Térmico	Código
Bentonita Ativada	-	-	BA
Bentonita Contaminada	-	-	BC
Bentonita Contaminada	H ₃ PO ₄	300°C/ 60 min	BAA-300°C
Bentonita Contaminada	H ₃ PO ₄	400°C/ 60 min	BAA-400°C
Bentonita Contaminada	H ₃ PO ₄	500°C/ 60 min	BAA-500°C
Bentonita Contaminada	-	300°C/ 60 min	B-300°C
Bentonita Contaminada	-	400°C/ 60 min	B-400°C
Bentonita Contaminada	-	500°C/ 60 min	B-500°C
Bentonita Contaminada	Na ₂ CO ₃	300°C/ 60 min	BAC-300°C
Bentonita Contaminada	Na ₂ CO ₃	400°C/ 60 min	BAC-400°C
Bentonita Contaminada	Na ₂ CO ₃	500°C/ 60 min	BAC-500°C
Bentonita Contaminada	Na ₂ CO ₃ /H ₂ SO ₄	300°C/ 60 min	BAC-300°C + H ₂ SO ₄
Bentonita Contaminada	Na ₂ CO ₃ /H ₂ SO ₄	400°C/ 60 min	BAC-400°C+ H ₂ SO ₄
Bentonita Contaminada	Na ₂ CO ₃ /H ₂ SO ₄	500°C/ 60 min	BAC-500°C+ H ₂ SO ₄

4.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados em um equipamento Forno Mufla Microprocessado (QUIMIS) modelo Q318 M, utilizando uma rampa de aquecimento de 24°C/min. Os tratamentos térmicos foram conduzidos nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C, por um período de 60 minutos após atingir a temperatura desejada. Para todos os tratamentos térmicos foram utilizadas 10,00 g de amostra peneirada e sempre em cadinho de porcelana aberto.

Uma vez submetidas ao tratamento térmico, as amostras foram passaram por um processo de redução de granulometria via maceração, com posterior peneiramento em malhas de 200 mesh. Após o peneiramento, as amostras foram lavadas com água ultrapura, até que não fosse observado desprendimento de cor ou partículas que passassem em filtro de porosidade média, marca Unifil. Além disso, a etapa de lavagem era finalizada somente quando o pH do filtrado estivesse igual ao pH da água grau ultrapura.

Após o procedimento de lavagem as amostras foram secas a 105 °C por 12 horas em uma estufa. Depois da secagem, as amostras passaram pelo processo de redução de granulometria até atingirem um diâmetro de partícula inferior a 200 mesh. Ao final do processo de peneiramento, as amostras foram armazenadas em frascos de 40 mL de vidro com tampas de PTFE. Os materiais obtidos neste processo pertencem a Série- B.

As condições escolhidas para os tratamentos térmicos utilizados neste trabalho baseiam se nos estudos comparativos de FOLETTTO; ALVES; PORTO, (2003); LOW; LEE; WONG, (1996).

4.4. REAÇÕES DE ATIVAÇÃO QUÍMICA

4.4.1. Ativação Química em Solução de Ácido Fosfórico

A ativação química foi realizada utilizando-se uma solução de ácido fosfórico, contendo a razão mássica de P/amostra de 0,5. Os volumes de solução seguiram a proporção 2:1 de solução/amostra, sendo escolhidos sempre 60 mL de solução para cada 30 g de amostra.

As reações de ativação química foram conduzidas em béquer de 250 mL, tampado com vidro de relógio, sob agitação e aquecimento ($T = 85 \pm 5^\circ\text{C}$) durante o período de 2 horas, mantendo-se o volume da solução praticamente constante. Posterior ao período de difusão, o vidro de relógio foi removido e foi realizado um aumento no aquecimento ($T = 150 \pm 10^\circ\text{C}$). Este sistema foi mantido sob agitação até a secura do material. O material seco foi levado a estufa por 24 horas, a temperatura de 105°C. O material resultante deste processo foi submetido aos tratamentos térmicos citados na seção 4.3.

4.4.2. Ativação Química Direta com Carbonato de Sódio

A ativação química foi realizada por mistura física em um gral de porcelana, realizando a homogeneização da amostra e do sal de carbonato de sódio P.A., com auxílio de uma espátula de aço inox, até a obtenção de uma mistura uniforme. Neste tipo de ativação foi utilizada uma proporção 1:10 de carbonato de sódio/amostra, as amostras obtidas neste tipo de ativação pertencem a série BAC.

Após o término da ativação direta, as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos citados na seção 4.3.

4.5. ATIVAÇÃO ÁCIDA COM ÁCIDO SULFÚRICO

A ativação com ácido sulfúrico foi realizada em uma parte das amostras resultantes da ativação com carbonato de sódio. Esta ativação foi realizada utilizando-se uma solução de ácido sulfúrico 3 mol/L, na proporção de 1:10 (m/v). A mistura foi agitada e mantida a temperatura de aproximadamente 90 °C por duas horas, para esse procedimento foi utilizado um agitador magnético com aquecimento IKA, modelo C-MAG HS7. Após o período de agitação, a mistura foi separada por filtração, utilizando-se um filtro de porosidade média, o material retido no filtro foi lavado com água grau ultrapura até que todos os íons sulfato (SO_4^{2-}) fossem removidos do sólido. Para verificar a remoção do sulfato, utilizou-se de uma solução de cloreto de bário 5% e uma vez que não houve mais a formação de turvação no filtrado, considerou-se que o sólido não apresentava mais íons sulfato para serem removidos. Os materiais obtidos após este processo pertencem a Série – BAC + H_2SO_4 . Este método foi baseado na ativação apresentada por Foletto *et. al.* (2001).

4.6. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Os testes de adsorção foram realizados em todas as amostras submetidas aos tratamentos térmicos e ativações químicas, além de terem sido realizados em amostras de bentonita ativada da marca Tonsil® e na argila contaminada. Para os testes de adsorção em azul de metileno, foram pesados 10 mg das amostras em frascos de vidro âmbar de 60 mL e foram adicionados 10 mL das soluções de azul de metileno nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250 e 500 mg/L de corante. Uma vez adicionada a solução de corante, as amostras foram agitadas a uma velocidade de 160 rpm, em uma mesa agitadora QUIMIS, modelo QM225M22, por um período de 24 horas, a uma temperatura média de 25°C. Após o período de contato e adsorção,

cerca de 1,5 mL do sobrenadante foi pipetado para uma cubeta de 1 cm de caminho ótico e a absorbância final foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis Femto, modelo 600 Plus, no comprimento de onda de 645 nm. Para interpretação dos dados de absorbância obtidos, foi preparada uma curva de calibração de azul de metileno partindo de um estoque de 1000 mg/L, a partir deste foram realizadas diluições sucessivas pesando-se os volumes pipetados, de modo que as concentrações obtidas fossem o mais próximo possível das concentrações reais. A curva final preparada continha 7 pontos, iniciando em concentrações de 1,0 mg/L até 7,0 mg/L. Essa faixa de concentração foi adotada, devido as oscilações na inclinação da curva em concentrações inferiores a 1 mg/L e superiores a 7,0 mg/L, para o comprimento de onda de 645 nm. As condições operacionais escolhidas para este teste estão de acordo com as condições definidas por Brum (2007).

Cada série de amostras foi analisada em bateladas e os melhores resultados foram realizados em duplicata, para confirmar os valores obtidos, a cada batelada uma nova solução mãe de azul de metileno foi preparada e mantida sob as mesmas condições das soluções que estiveram em contato com o adsorvente. A Tabela 3, apresenta as amostras que foram submetidas ao Teste de Adsorção:

Tabela 3: Identificações das amostras submetidas aos Testes de Adsorção com Azul de Metileno

Identificação	Tratamento Térmico	Ativação com H ₃ PO ₄	Ativação com Na ₂ CO ₃
B-300°C	X	-	-
B-400°C	X	-	-
B-500°C	X	-	-
BAA-300°C	-	X	-
BAA-400°C	-	X	-
BAA-500°C	-	X	-
BAC-300°C	-	-	X
BAC-400°C	-	-	X
BAC-500°C	-	-	X
BC	-	-	-
BA	-	-	-

4.7. CAPACIDADE CLARIFICANTE

Os testes de capacidade clarificante ou poder clarificante, foram realizados apenas nas amostras que apresentaram os melhores resultados nos testes de adsorção com o corante azul de metileno. Para este teste foi utilizado um óleo degomado/neutralizado, fornecido por uma empresa de clarificação de óleos, localizada no interior de São Paulo. Em um béquer de 250 mL pesou-se 100,00 g de óleo degomado/neutralizado e este foi submetido a uma temperatura de 100°C, sob agitação magnética por 20 minutos, em um agitador magnético com aquecimento IKA, modelo C-MAG HS7. Em um béquer de 50 mL pesou-se 1,000 g da amostra a ser testada, depois o béquer contendo o óleo foi removido do aquecimento e a amostra foi adicionada ao óleo. Uma vez decantada, o béquer retornou ao aquecimento e agitação por mais 30 minutos. Após o período estipulado, o óleo foi filtrado primeiramente em um funil de buchner com bomba de vácuo, Tecnal, TE 058 e posteriormente sob filtração convencional sem aplicação de vácuo, de modo a garantir uma completa separação sólido/líquido. O óleo clarificado teve sua transmitância lida no comprimento de onda de 460 nm, em um espectrofotômetro Femto, modelo 600 Plus, em uma cubeta de 1 cm de caminho ótico. O espectrofotômetro foi zerado com Hexano P.A., da marca Vetec e foram realizados testes sem amostra (branco) e com uma argila ativada padrão, marca Tonsil. Os resultados foram expressos em comparação com os resultados obtidos pela argila ativada padrão. (PATTERSON, 2009)

4.9. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Os testes de ponto de carga zero foram realizados, utilizando-se 11 soluções diferentes com pH que variaram de 1 a 11. Os preparos deste teste foram realizados a partir de soluções diluídas de ácido clorídrico concentrado (Química Moderna) e hidróxido de sódio em micropérolas (Vetec). Cada uma das soluções preparadas foi transferida para um erlenmeyers de 125 mL, contendo de 50 mg de amostra, o volume transferido foi de 50 mL. A mistura resultante da transferência foi agitada em uma mesa agitadora QUIMIS, modelo QM225M22 por 24 horas, a uma temperatura de 25°C e a uma rotação de 160 rpm. Ao final do período de agitação, as amostras foram retiradas e o pH final de cada uma das amostras foi medido em um pHmetro Hanna, modelo HI 7662. O pH de carga zero foi obtido a partir de um gráfico $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \text{pH}_{\text{PCZ}}$, traçando-se uma linha reta na seção onde houve uma estabilização dos pH_{PCZ} . As

condições operacionais escolhidas estão em acordo com as metodologias descritas em (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

4.10. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE SUPERFÍCIE

As determinações de grupos superficiais ácidos foram realizadas aplicando-se o método de Boehm, onde pesou-se em um frasco de 100 mL cerca de 0,500 g das amostras e foram adicionados 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. As amostras foram agitadas por 24 horas por agitação mecânica (mesa agitadora QUIMIS, modelo QM225M22, velocidade de 160 rpm), a uma temperatura de 25°C. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas em filtro de porosidade média e uma alíquota de 10 mL foi pipetada, depois foram adicionados 15 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L padronizado a alíquota e a solução resultante foi titulada utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. (CAMBUIM *et. al.* 2009)

As determinações de grupos superficiais básicos ocorreram de forma semelhante as determinações de grupos superficiais ácidos, modificando-se apenas a solução adicionada a amostra, que neste caso é uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L (50 mL). Os procedimentos de agitação e filtração são os mesmos citados no parágrafo anterior. A partir das amostras filtradas, uma alíquota de 10 mL foi pipetada e esta foi titulada utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L.

Para ambos os testes foram utilizados brancos (solução sem amostra), de modo a obter-se a correta molaridade das soluções utilizadas. Os resultados obtidos estão apresentados em termos de miliequivalentes (mEq/g) e foram calculados de acordo com a Equações 6 e 7:

$$mEq = \frac{V_t \times N \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

V_b e V_{am} = Volume da solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL).

V_t = Volume da solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, utilizada nestes testes (mL).

V_{al} = Volume da alíquota filtrada (mL).

N = Concentração do hidróxido de sódio utilizado (Eq g/L)

$$mEq = \frac{Vt \times N \times (Vam - Vb)}{Val} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Vb e Vam = Volume da solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL).

Vt = Volume da solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, utilizada nestes testes (mL).

Val = Volume da alíquota filtrada (mL).

N = Concentração do hidróxido de sódio utilizado (Eq g/L)

As equações 6 e 7 foram utilizadas para calcular os grupos básicos e ácidos respectivamente, e os resultados obtidos foram convertidos para mEq/g de amostra, após a divisão dos valores obtidos pela massa pesada de cada amostra em gramas.

4.11. ANÁLISES INSTRUMENTAIS

Grande parte das análises instrumentais deste estudo foram realizadas no laboratório de materiais e combustíveis (LMC), localizado no instituto de química (IQ) da Universidade de Brasília.

4.11.1. Análises elementares CHN

Para as análises elementares das amostras, foi utilizado um analisador Perkin Elmer Series 2400II CHN, de modo que foram obtidos os percentuais de massa das amostras referentes aos elementos, Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N).

4.11.2. Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras foram analisadas por FT-IR na região do infravermelho médio, 400 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 8 acumulações. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro FTIR IR-Prestige-21 da Shimadzu utilizando pastilhas de KBr na proporção 3 mg de amostra para 97 mg de KBr.

4.11.3. Difração de Raios-X

As amostras foram analisadas por um difratômetro da Rigaku D/max-2 A/C. Os difratogramas de raios-x foram obtidos utilizando-se variação angular de $2(\theta)$ de 0 a

80°, com taxa de 1°/min e incremento de 0,05°, empregando radiação K α de Cu-K ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

4.11.4. Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60H, com cela de platina, sob fluxo de N₂ de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas de 25 a 650°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.11.5. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de área superficial foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da Jeol, modelo JSM 7001F, no laboratório de Microscopia do Departamento de Biologia, Universidade de Brasília (UnB). Todas as amostras foram metalizadas em banho de ouro antes da análise.

4.11.6. Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As análises de área superficial foram realizadas pela técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb iQ₂, no Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A área superficial foi calculada utilizando o método de BET na região de baixa pressão relativa. O diâmetro de poro foi calculado a partir das isotermas obtidas pelo modelo de BHJ.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Os dados obtidos nos testes de adsorção realizados neste estudo foram apresentados em isotermas do tipo Q_{eq} versus C_e , de forma que, Q_{eq} relaciona a quantidade adsorvida de azul de metileno por massa de material e C_e , as concentrações remanescentes de azul de metileno em solução. Em conjunto com os resultados apresentados de forma gráfica, também foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich para a obtenção de dados teóricos de adsorção. Estes dados encontram-se apresentados na forma de tabelas.

Na Figura 12 são apresentados os resultados do ensaio de adsorção de azul de metileno obtidos para as amostras da série B (tratamento térmico, Figura 11) e para a amostra de referência BA (bentonita ativada comercial).

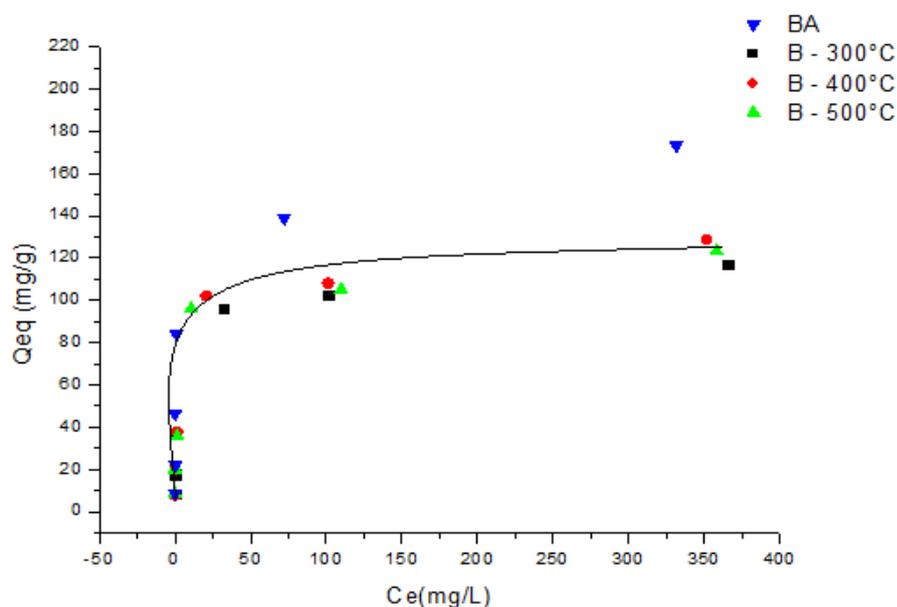


Figura 12: Isoterma de Adsorção de azul de metileno, referente aos materiais BA, B-300°C, B-400°C e B-500°C

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de Langmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos para as amostras submetidas apenas aos tratamentos térmicos.

Tabela 4: Parâmetros de Lagmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos nos testes adsorção com o azul de metileno das amostras BC, BA, B-300 °C, B-400 °C e B-500 °C.

Amostras	Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
	n	$K_F(\text{mg/g})$	R^2	$b(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2
BC	2,61	1,56	0,93	34,72	0,00	0,97
BA	3,71	42,22	0,74	174,19	0,21	0,81
B-300 °C	3,74	31,01	0,91	117,24	0,25	0,98
B-400 °C	3,63	33,11	0,86	128,83	0,22	0,98
B-500 °C	4,32	37,94	0,84	123,05	0,25	0,96

A partir das isotermas e dos resultados apresentados na Figura 12 e na Tabela 4, é possível verificar que o modelo de Langmuir apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que a aplicação do modelo de adsorção em monocamada é mais adequada aos materiais da série B (tratamento térmico, Figura 11). Dentre as amostras tratadas termicamente, os materiais B-400°C ($128,8 \text{ mg g}^{-1}$) e B-500°C ($123,05 \text{ mg g}^{-1}$) foram mais eficientes na adsorção de azul de metileno, se comparado com B-300°C ($117,24 \text{ mg g}^{-1}$). O resultado de adsorção máxima (b) encontrado para o material B-400°C representa um grande aumento da capacidade adsorptiva de azul de metileno, apresentando cerca de 280%, se comparado ao seu precursor exaurido BC ($34,72 \text{ mg g}^{-1}$). A amostra B-500 °C também apresentou um ótimo resultado no ensaio de adsorção de azul de metileno, muito similar ao encontrado para o material B-400 °C, contudo, o aumento na temperatura de regeneração eleva os custos com energéticos do processo.

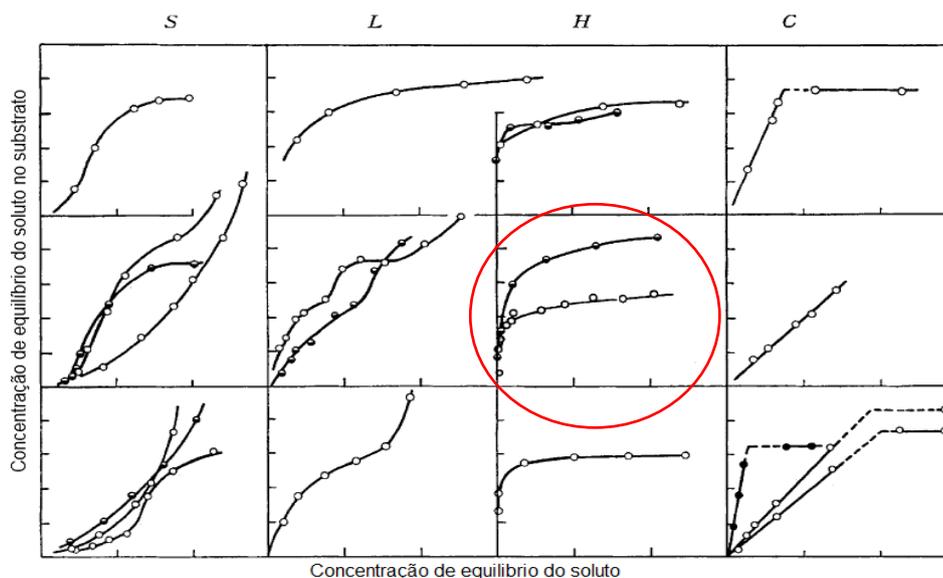
Se comparados com o precursor ativo BA ($174,19 \text{ mg g}^{-1}$), os materiais da série B apresentaram uma recuperação média de 70 % da capacidade original do material, apenas com a utilização de um tratamento térmico.

Os resultados de adsorção máxima obtidos para os materiais da série B são cerca de 25 % superiores aos resultados obtidos por Low *et. al.* (1996), que em condições semelhantes de temperatura e atmosfera, obteve resultados de adsorção máxima (b) de 94,52 mg g⁻¹ para o corante azul de metileno.

Trabalhos semelhantes como o de Tang. *et. al.* (2015), ao utilizar outros tipos de argilominerais clarificantes como a atapulgita, apresentam uma queda na área superficial em temperaturas superiores a 450 °C, e na adsorção de azul de metileno em temperaturas superiores a 300 °C. Segundo o autor, possivelmente devido à destruição parcial de grupos superficiais responsáveis pela adsorção do azul de metileno. No presente estudo, não foram observadas alterações negativas significativas na capacidade de adsorção de metileno, para amostras submetidas aos tratamentos térmicos até temperaturas de 500°C.

Na Figura 13 estão representadas as quatro classes de isotermas resultantes dos processos de adsorção. Comparando-se essas isotermas (Figura 13) com as isotermas da Figura 12, verifica-se a semelhança com isotermas do tipo H2.

De acordo com Giles *et. al.* (1960), as isotermas do tipo H2 são isotermas de Langmuir especiais, onde a afinidade do adsorvente pelo adsorvato é tão grande que em soluções mais diluídas praticamente todo adsorvato encontra-se adsorvido, apresentando uma isoterma com aparência vertical nas concentrações iniciais e um platô nas concentrações finais.



Fonte: Giles *et. al.* (1960).

Figura 13: Exemplos das quatro classes de isotermas de adsorção.

A Figura 14 apresenta os resultados do ensaio de adsorção de azul de metileno obtidos para as amostras da série BAC (ativação com carbonato de sódio/tratamento térmico, Figura 11) e para a amostra de referência BA (bentonita ativada comercial).

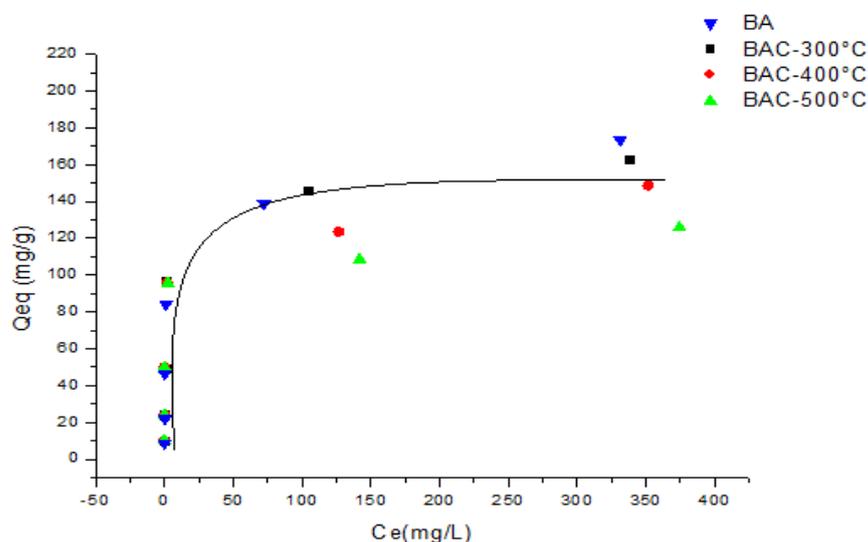


Figura 14: Isotermas de Adsorção de azul de metileno referente aos materiais BAC-300 °C, BAC-400 °C e BAC-500 °C.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de Langmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos para as amostras submetidas a ativação alcalina, seguida de tratamento térmico.

Tabela 5: Parâmetros de Lagmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos nos testes adsorção com o azul de metileno dos materiais BAC-300 °C, BAC-400 °C e BAC-500 °C.

Amostras	Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
	n	$K_F(\text{mg/g})$	R^2	$b(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$	R^2
BC	2,61	1,56	0,93	34,72	0,00	0,97
BA	3,71	42,22	0,74	174,19	0,21	0,81
BAC-300 °C	3,61	40,56	0,85	164,18	0,25	0,97
BAC-400 °C	4,34	44,43	0,82	146,72	0,32	0,91
BAC-500 °C	6,32	47,51	0,76	124,19	0,41	0,91

É possível verificar que a aplicação do modelo de Langmuir aos resultados obtidos pelas amostras da série BAC foi mais eficiente que o modelo de Freundlich, devido aos valores de R^2 mais próximos de 1,0. O material BAC-300°C (164,18 mg g⁻¹) apresentou os melhores resultados de remoção de azul de metileno, se comparado com BAC-400°C (146,72 mg g⁻¹) e BAC-500°C (124,19 mg g⁻¹). Ao ser comparado com o precursor ativado BA (174,19 mg g⁻¹), o material BAC-300°C apresentou aproximadamente 94 % da capacidade adsorptiva de azul de metileno do material comercial original. Esses resultados apontam para um material (BAC-300°C) com características interessantes para adsorção de azul de metileno, sendo obtido em menores temperaturas (300 °C), se comparado aos outros materiais desta mesma série, indicando uma opção promissora para a reutilização do resíduo BC.

A utilização de ativação alcalina (Série BAC) apresentou resultados favoráveis na adsorção do corante básico azul de metileno, corroborando com os resultados obtidos por Korczak (1989), na utilização de tratamento alcalino com hidróxido de sódio.

O uso de sais de carbonato para ativação de carvões usualmente resulta no aumento da porosidade do material pela criação de novos poros. Além de um incremento na reatividade dos grupos superficiais, como observado por Elsayed (2015). Desta forma, o aumento na capacidade adsortiva dos materiais obtidos a partir da ativação com carbonato de sódio pode estar relacionada com as características do agente ativante.

Na Figura 15 são apresentados os resultados do ensaio de adsorção de azul de metileno obtidos para as amostras da série BAA (ativação com ácido fosfórico/tratamento térmico, Figura 11), e para a amostra de referência BA (bentonita ativada comercial).

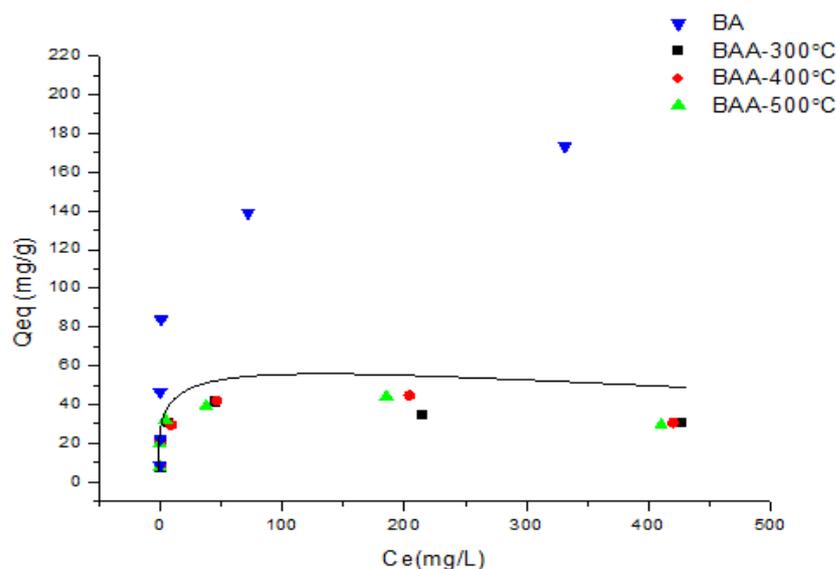


Figura 15: Isotermas de Adsorção de azul de metileno, referente as amostras ativadas com ácido fosfórico.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros de Langmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos para as amostras submetidas a ativação àcida seguida de tratamento térmico.

Tabela 6: Parâmetros de Langmuir e Freundlich aplicados aos resultados obtidos nos testes adsorção com o azul de metileno para as amostras submetidas a ativação com ácido fosfórico.

Amostras	Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
	n	K _F (mg/g)	R ²	b(mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
BC	2,61	1,56	0,93	34,72	0,00	0,97
BA	3,71	42,22	0,74	174,19	0,21	0,81
BAA-300 °C	8,57	18,96	0,43	26,72	-0,11	0,77
BAA-400 °C	7,11	18,83	0,59	41,07	-0,12	0,76
BAA-500 °C	7,52	18,89	0,52	34,02	-0,11	0,77

Observa-se que os modelos de Langmuir são mais eficientes para explicar os mecanismos de adsorção do azul de metileno nos materiais resultantes dos tratamentos com ácido fosfórico. Além disso, pode-se verificar que o material com a melhor capacidade de adsorção de azul de metileno desta ativação foi o composto BAA-400°C (41,07 mg g⁻¹), que apresentou resultados superiores se comparado aos compostos BAA-300°C (26,72 mg g⁻¹) e BAA-500°C (34,02 mg g⁻¹). Entretanto, a amostra BAA-400°C (41,07 mg g⁻¹) apresentou apenas 23% da capacidade máxima de adsorção de azul de metileno do precursor ativado (BA).

Desta forma, os resultados obtidos para os materiais da série BAA indicam que a ativação com ácido fosfórico não foi favorável para a adsorção de azul de metileno. Este resultado decorreu possivelmente, das elevadas concentrações de ácido utilizadas, resultando em um excesso de íons H⁺ em solução, podendo levar a destruição das estruturas octaédricas e tetraédricas das argilas. Esta destruição leva a uma diminuição da área superficial e, portanto, pode reduzir a capacidade de adsorção desses materiais, em concordância com os estudos de Woumfo *et. al.* (2007) e Hussin, Aroua e Daud (2011).

Os resultados de adsorção pouco favoráveis obtidos para os materiais resultantes do tratamento com ácido fosfórico também são observados para a adsorção outros compostos, como o fenol, de acordo nos estudos de Pollard *et. al.* (1991).

5.2. ANÁLISE ELEMENTAR – CHN

Os resultados de carbono, hidrogênio e nitrogênio, apresentados na Tabela 7, são importantes para uma melhor compreensão das transformações ocorridas com a argila contaminada (BC), ao longo dos tratamentos aplicados. Uma vez que, os materiais obtidos, apresentaram diferenças significativas na adsorção de azul de metileno.

Tabela 7: Análise Elementar CHN dos materiais obtidos após os diferentes tratamentos.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
BA	0,82	1,08	0,17
BC	26,5	8,0	2,2
B-300°C	11,72	1,03	0,24
B-400°C	5,72	0,79	0,12
B-500°C	1,8	0,75	N.D
BAC-300°C	13,01	1,95	0,03
BAC-400°C	4,73	1,1	N.D.
BAC-500°C	1,4	0,74	N.D.

*N.D Valores abaixo do limite de quantificação do equipamento.

Os resultados da análise elementar apresentados na Tabela 7 são indicativos de uma decomposição do carbono presente nas amostras, resultante das elevadas temperaturas e do meio oxidante ao qual estas foram submetidas. Com o incremento da temperatura é possível verificar uma maior diminuição dos teores de carbono e hidrogênio, como pode ser observado na sequência B-300 °C (11,72% de carbono), B-400 °C (5,72% de carbono), B-500 °C (1,8% de carbono), BAC-300°C (13,01% de carbono), BAC-400°C (4,73% de carbono) e BAC-500°C (1,4% de carbono). Esta diminuição sistemática pode ser resultante da termoconversão e termodegradação de compostos orgânicos, formando compostos voláteis como ácidos carboxílicos,

alcanos e alcenos, que é intensificada com o aumento das temperaturas, corroborando com os resultados obtidos por Tsai, *et. al.* (2011).

Os valores de carbono e hidrogênio obtidos para a amostra BAC-300°C são superiores aos teores da amostra de referência BA, sendo um indicativo da formação de novas estruturas carbonáceas no material obtido.

Os testes de azul de metileno indicaram uma excelente capacidade adsortiva para amostra BAC-300°C, indício de que as novas estruturas carbonáceas formadas, podem contribuir para a adsorção das moléculas do corante.

A quantidade de carbono presente na estrutura pode ser correlacionada com a quantidade de azul de metileno adsorvida. Observa-se que para série BAC, o aumento da temperatura diminui a quantidade de carbono e conseqüentemente a adsorção de azul de metileno. Além disso, os teores de carbono encontrados na amostra BAC-300°C podem ser indicativos da formação de um composto bentonita/carbono, em concordância com o material obtido por Anadão *et. al.* (2011).

A porosidade dos materiais carbonáceos formados é um fator importante na produção dos adsorventes. Outro fator importante é que os teores de carbono presente nos materiais da série BAC (13,01 %; 4,73 %; 1,4 %) são próximos aos encontrados nas amostras da série B (11,72 %; 5,72 %; 1,8 %). Entretanto, a capacidade adsortiva dos materiais ativados com carbonato de sódio, em média, são superiores aos materiais da série B, possivelmente devido a um melhor desenvolvimento de poros e área superficial dos compostos de carbono. Pois ativações com sais de carbonato usualmente apresentam bons resultados para capacidade adsortiva de azul de metileno em carbonos ativados, como observado por Brum (2010).

5.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Os resultados das análises termogravimétricas (TG) das amostras BC, BA, B-300 °C, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C, podem ser observadas na Figura 16.

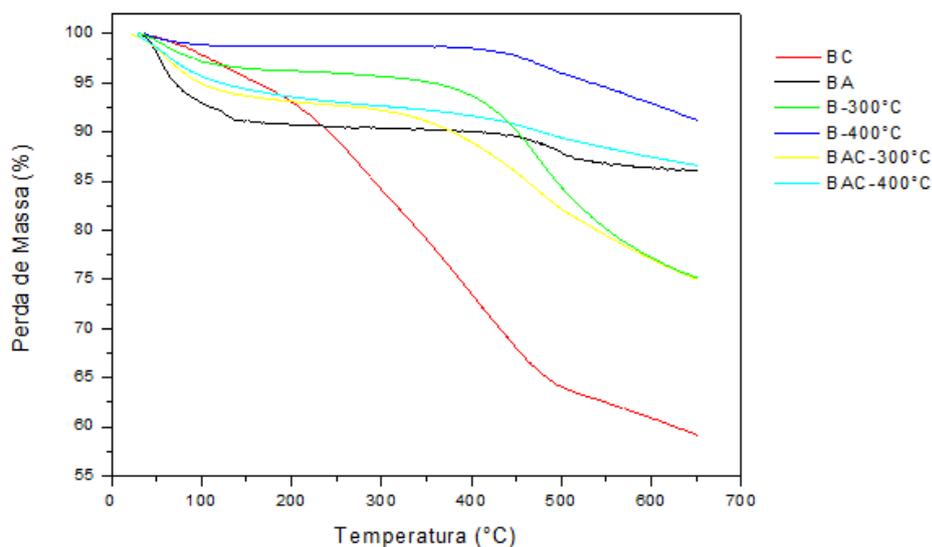


Figura 16: Análise termogravimétrica em nitrogênio referente a BC, BA, B-300 °C, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C.

A Figura 17 apresenta os resultados de TG/DTG referente ao precursor contaminado com óleo (BC).

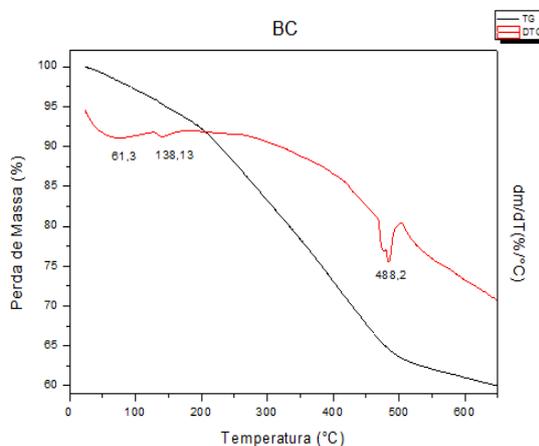


Figura 17: TG/DTG referente a amostra BC.

A partir da Figura 17, pode-se identificar que na amostra BC existem pelo menos duas zonas de perda de massa, sendo a primeira na faixa de 50 a 150 °C, este decaimento (5%) pode ser atribuído a perda de água adsorvida e água trocável. O segundo decaimento é mais expressivo (30%) e é evidenciado entre 200 e 500 °C, esta perda possivelmente ocorre devido a termoconversão dos compostos orgânicos presentes neste material. A posição dos decaimentos e as perdas de massa

encontradas estão de acordo com os trabalhos dos seguintes autores, *Boey et al.* (2011); *Zuzana et al.* (2012); *Drits; Besson; Muller*, (1995).

Na Figura 18 estão representados os resultados de TG/DTG referente bentonita comercial (BA).

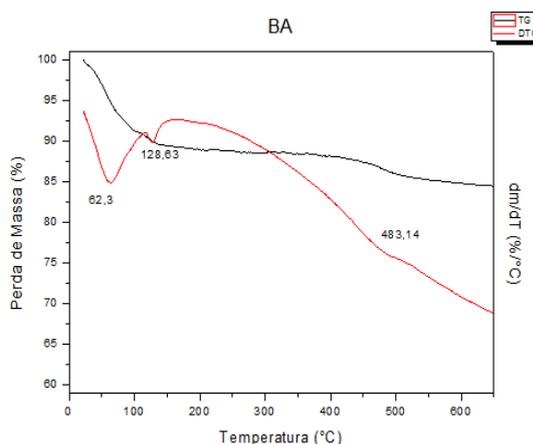


Figura 18: TG/DTG referente a amostra BA.

Na Figura 18 é possível observar três zonas de perda de massa. A primeira zona ocorre na faixa de 50 a 150 °C e pode ser relacionada a perda de água adsorvida a superfície (9 %). Neste caso também pode ser verificado que a umidade adsorvida foi maior nesta amostra possivelmente devido à elevada área superficial deste material.

A segunda zona se inicia em temperaturas acima de 200 °C e se estende até próxima as temperaturas de 400 °C, também sendo relacionada a pequenas perdas de grupos OH. Na terceira zona, observada em torno de 450 °C, tem-se mais uma perda de grupos hidroxila e neste caso possivelmente parte da estrutura cristalina é destruída no processo, devido à maior intensidade da perda mássica. As constatações de perdas de massa estão de acordo com os estudos de DRITS; BESSON; MULLER, 1995.

A Figura 19 apresenta as TGs e DTGs das amostras B-400 °C e BAC-400 °C.

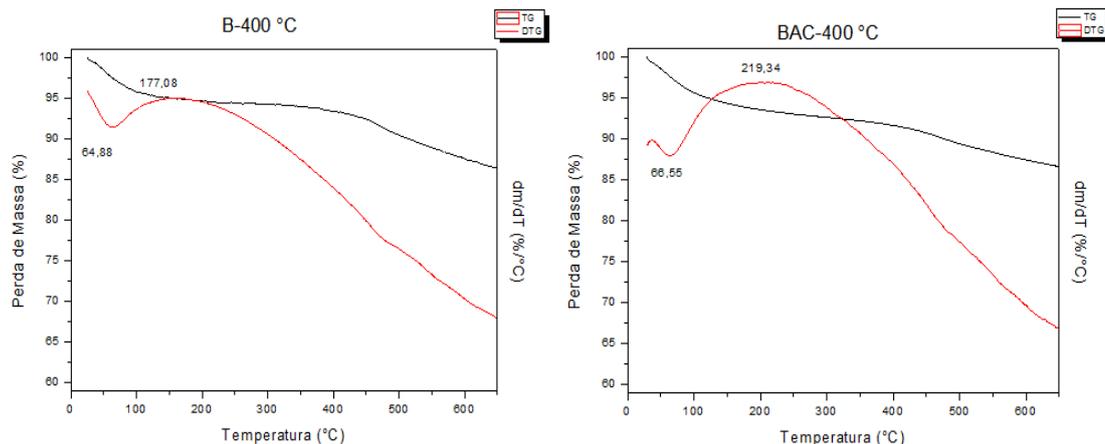


Figura 19: TG/DTG referente aos materiais B-400 °C e BAC-400 °C, respectivamente.

Na Figura 19, observa-se basicamente três zonas de decaimento de massa para o material B-400 °C, sendo que a primeira na região ocorre entre 50 e 200 °C, sendo atribuída a perda de água adsorvida (4 %) e a segunda zona de decaimento que se estende após as temperaturas de 200 °C até as temperaturas próximas de 400 °C (2,1%), indicando uma possível perda de material carbonizado de baixa estabilidade térmica, formado durante o tratamento térmico a 400 °C. A terceira zona de decaimento ocorre entre 450 e 500 °C e pode ser associada a perda de grupos hidroxila (2,34%). Para a amostra BAC-400 °C, também são observadas perdas de massa distribuídas em 3 zonas, de forma que a primeira ocorre na faixa de 50 a 200 °C (6%), devido a perda de umidade do material. A segunda perda se estende a partir das temperaturas de 200 °C até cerca de 450 °C e comparada com a mesma região da amostra B-400 °C, verifica-se o aparecimento de uma inclinação mais acentuada na amostra BAC-400 °C. Esta leve descida pode ser indicio de materiais carbonáceos sendo degradados ou ainda, uma pequena quantidade de estruturas de carbonato adicionadas ao material durante a ativação. Após esta região verificação a terceira zona de decaimento, indicando a perda mais acentuada de grupos hidroxila da estrutura do argilomineral.

A Figura 20 apresenta as TGs e DTGs das amostras B-300 °C e BAC-300 °C, comparando os tratamentos das séries B e BAC, na temperatura de 300 °C.

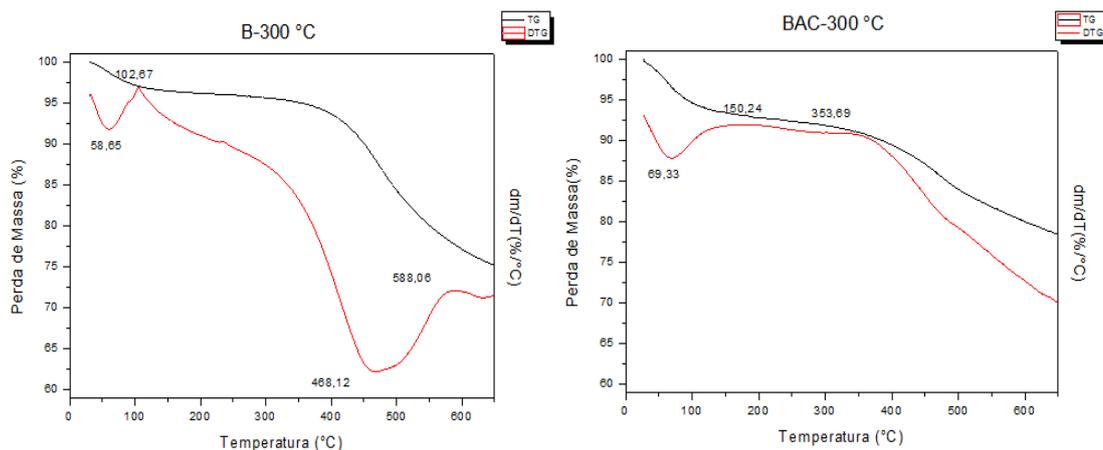


Figura 20: TG/DTG referente aos materiais B-300 °C e BAC-300 °C.

Para a amostra B-300 °C, observa-se pelo menos 3 regiões de perda de massa, sendo uma na região de 50 a 200 °C, podendo ser atribuída a perda de água do material (5%). O segundo decaimento pode ser observado nas temperaturas acima de 200 °C até cerca de 450 °C, onde tem-se uma leve e praticamente constante perda de massa de 1,4 %, podendo ser atribuída aos grupos de carbono pouco estáveis. A terceira região de perda de massa é observada na faixa de 450 a 500 °C e observa-se que ocorre uma perda mais intensa de massa (9%), possivelmente devido a termodegradação de compostos orgânicos ainda presentes na amostra.

Na Figura 20 também é observada a amostra BAC-300 °C, que apresenta três decaimentos de massa, sendo que o primeiro decaimento é observado nas temperaturas de 50 a 200 °C, esta perda de massa é resultante da perda de água adsorvida a superfície do material (7%). O segundo decaimento é verificado ao longo das temperaturas de 200 a 400 °C e pode ser atribuído a perda de grupos hidroxila e compostos de carbono de baixa estabilidade térmica (3,6%). O terceiro decaimento, pode ser observado nas temperaturas de 450 a 500 °C, podendo relacionado a perda de compostos de carbono que não foram degradados durante o tratamento térmico aplicado, este decaimento (5,5%) também pode ser resultado da degradação de grupos carbonato, adicionados durante a ativação.

5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – FT-IR

As análises de FT-IR foram realizadas em duas séries de amostras, a série B e a série BAC, além das amostras de referência (BA) e da amostra inicial (BC). A

Figura 21 apresenta apenas as amostras tratadas termicamente em conjunto com BC e BA.

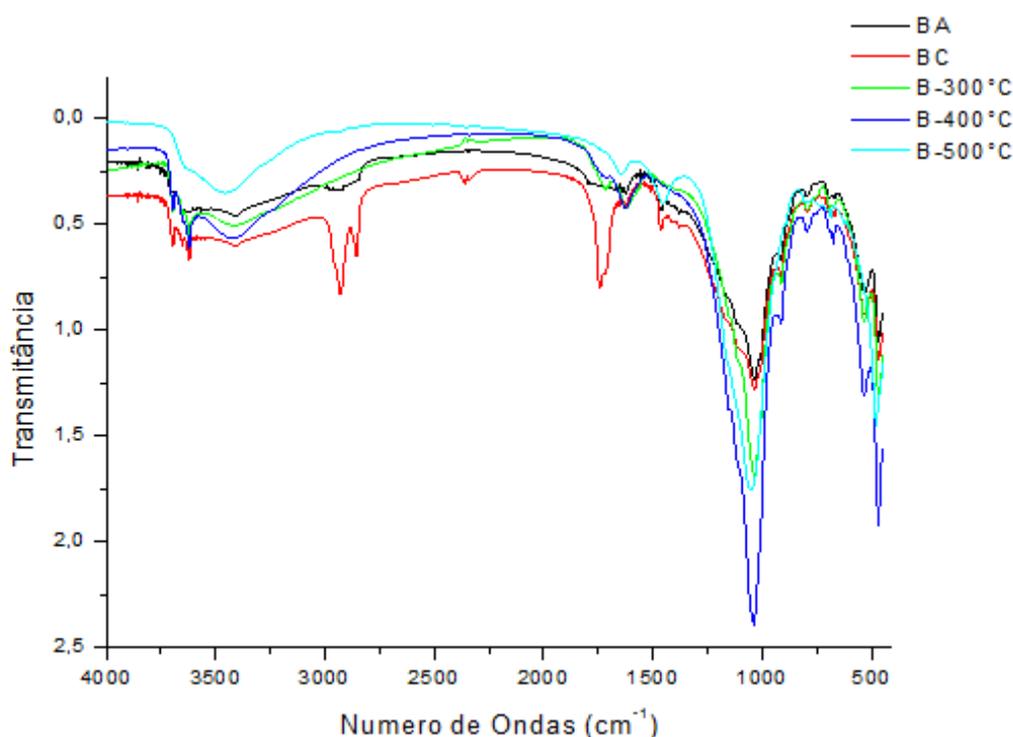


Figura 21: Espectro da Região do infravermelho das amostras BC, BA, B-300 °C, B-400 °C e B-500 °C.

Em todos os espectros apresentados na Figura 21, é possível observar o aparecimento de bandas nas regiões de 3620 cm^{-1} , que podem ser relacionadas ao estiramento da banda $\text{Al}(\text{OH})$, segundo os estudos de Carlson (2004). Verifica-se também que todos os espectros apresentados possuem uma banda em 3410 cm^{-1} , sendo atribuída as ligações OH , segundo Tang *et. al.* (2015).

No espectro da bentonita contaminada (BC), verifica-se a presença de bandas nas regiões de 2930 e 2850 cm^{-1} , que de acordo com Tang *et. al.* (2015) são atribuídas as ligações C-H do $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$. Estas bandas não são verificadas no restante dos espectros da Figura 21, indicando que os tratamentos térmicos aplicados aos materiais da série B resultaram na degradação destes compostos. Estes dados são reforçados pela ausência da banda de 1740 cm^{-1} nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos e na bentonita ativada, visto que, esta banda é pode ser relacionada a presença de grupos ésteres presentes nos óleos vegetais.

As bandas da região de 1025 e 1045 cm^{-1} são características do estiramento das ligações Si-O , de acordo com os estudos de Carlson (2004), e podem ser

observadas em todos os espectros, indicando que nenhum tratamento alterou completamente as ligações presentes nos grupos silicatados.

Na região de 530 e 470 cm^{-1} observam-se bandas que são relacionadas às vibrações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente, como observado por Salem; Salem; Agha Babaei (2015) e Tang *et al.* (2015). Estas bandas são comuns a todas as amostras presentes na Figura 21, indicando que não houveram mudanças intensas nas folhas tetraédricas e octaédricas das argilas.

Na Figura 22, tem-se os espectros referentes as amostras submetidas a ativação com carbonato de sódio seguida de tratamento térmico (Série BAC).

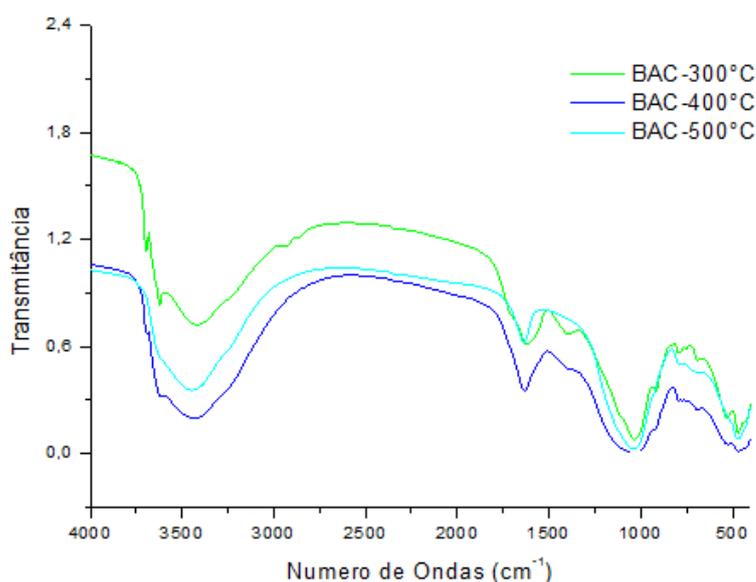


Figura 22: Espectros de Infravermelho referentes as amostras da série BAC.

Os espectros encontrados são semelhantes aos discutidos anteriormente para as amostras da série B. Entretanto, algumas diferenças podem ser destacadas, como o aparecimento do pico na região de 2900 cm^{-1} para a amostra BAC-300 $^{\circ}\text{C}$, que mesmo em menor intensidade indica a presença de grupos C-H, CH_3 e CH_2 , como também foi observado por Tang *et al.* (2015).

Na região de 1400 cm^{-1} , é possível observar a presença de um pico para as amostras BAC-300 $^{\circ}\text{C}$ e BAC-400 $^{\circ}\text{C}$ (pouco intenso), e este pico pode ser relacionado com a vibração das ligações de carbonato, possivelmente devido ao agente ativante utilizado.

Ao ser verificada a presença de compostos carbonáceos nos materiais obtidos referentes à série BAC, pode-se relacionar a formação de estruturas de carbono na superfície do material, reforçando a hipótese da formação do compósito argila/carbono.

5.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X referentes ao precursor ativo (BA) e as amostras submetidas apenas aos tratamentos térmicos, estão representados na Figura 23

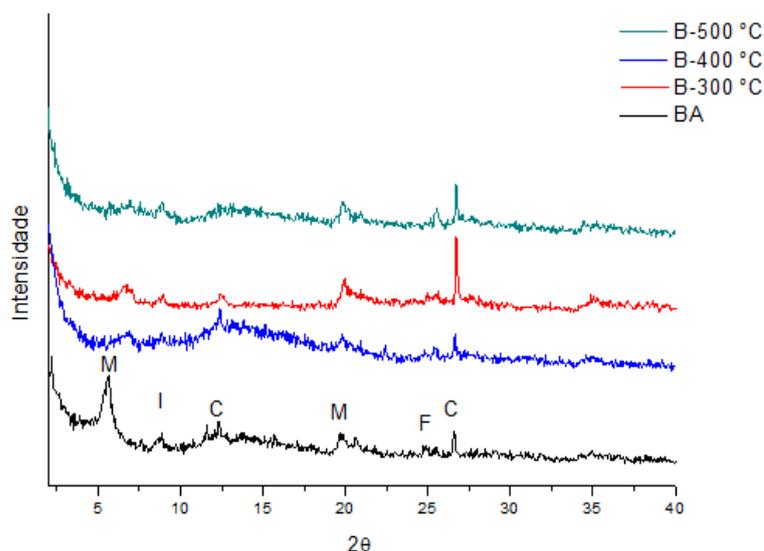


Figura 23: Análise de difração de raios-x referentes as amostras BA, B-300 °C, B-400 °C, B-500 °C. (M = montmorilonita, I = ilita, C = caulinita, F = feldspato).

A partir das análises de difração de raios-x observadas na Figura 23, verifica-se que algumas regiões cristalinas do precursor ativado (BA) foram modificadas como a montmorilonita que é observada em $5,9^\circ$ e ao longo do aquecimento a fase cristalina é modificada, como observado em B-300 °C ($6,70^\circ$) e B-400 °C ($6,80^\circ$) e B-500 °C ($6,90^\circ$), corroborando com os resultados de Zuzana *et. al.*, (2012). De maneira geral, é possível observar uma redução na intensidade e na quantidade de regiões cristalinas dos materiais obtidos, em comparação com a amostra BA. Isto se deve possivelmente a destruição térmica de algumas estruturas cristalinas.

A Figura 24 apresenta as análises de difração de raios-X da amostra de referência BA e das amostras submetidas aos tratamentos de ativação com carbonato de sódio, seguido de tratamento térmico.

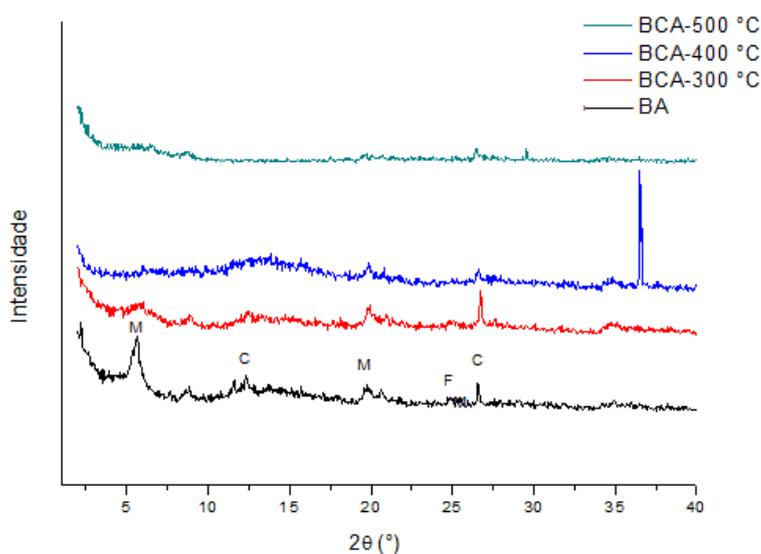


Figura 24: Análise de difração de raios-x referentes as amostras BA, BAC-300 °C, BAC-400 °C, BAC-500 °C. (M = montmorilonita, I = illita, C = caulinita, F = feldspato).

As análises de raios-x apresentadas na Figura 24, indicam uma redução da cristalinidade dos materiais obtidos na série BAC, de maneira que esta redução é intensificada com o aumento das temperaturas aplicadas ao longo dos tratamentos térmicos. Para a amostra BAC-300 °C, observa-se uma diminuição na intensidade do pico encontrado nas regiões de 2θ de 6 a 7 ° e 12 a 13 °, regiões atribuídas a montmorilonita e a caulinita. Para as amostras BAC-400 °C e BAC-500 °C, o desaparecimento de várias estruturas cristalinas ao longo das regiões de 2θ de 2 a 19 °, apontam para uma possível destruição parcial da estrutura cristalina. Possivelmente, isto ocorre devido a utilização de um sal alcalino (carbonato de sódio) em conjunto com a elevada temperatura aplicada (500 °C) durante os processos de ativação, podendo ter levado à destruição de estruturas cristalinas formadas por grupos silicatados.

5.6. DETERMINAÇÃO DE DIÂMETRO DE PORO E ÁREA SUPERFICIAL BET

As análises de área superficial e diâmetro de poro foram realizadas somente para as amostras que obtiveram os melhores resultados na adsorção de azul de metileno.

A Figura 25 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção para as amostras BA, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C.

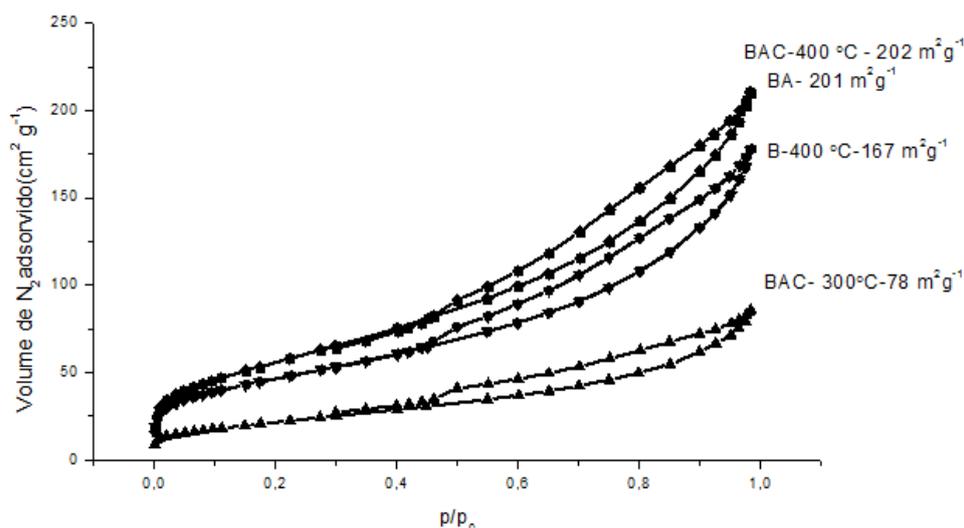


Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os materiais: BA, B-400 °C e BAC-300 °C.

Na Figura 25, pode-se observar que o material B-400 °C apresentou uma elevada área superficial, corroborando com os resultados observados nos ensaios de adsorção de azul de metileno. Além disso, a amostra BAC-400 °C apresentou um resultado de área superficial equivalente ao resultado da amostra BA, indicando que o tratamento aplicado foi efetivo na recuperação da área superficial deste material. Entretanto, os grupos carbonáceos presentes (%Carbono = 4,73 %) podem ter contribuído positivamente para a área superficial do possível compósito formado.

A amostra BAC-300 °C apresentou valores de área superficial abaixo do esperado para este material, pois os testes de azul de metileno indicaram uma adsorção superior ao das amostras B-400 °C e BAC-400 °C. Desta forma, esperava-se por valores de área superficial similares aos da amostra BAC-400 °C.

Uma análise mais detalhada das isotermas, indica que todas as isotermas apresentadas na Figura 25, podem ser classificadas como isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (1984). Sendo que estas isotermas, são atribuídas a materiais mesoporosos, em concordância com os dados obtidos pela estimativa de porosidade realizada conforme representada na Figura 26. Nas isotermas obtidas (Figura 25) também é possível verificar a presença de histerese do tipo H3, sendo atribuída principalmente em materiais com estruturas de placas sobrepostas, como é esperado em materiais cerâmicos com a bentonita, em concordância com o trabalho de Tsai *et. al.* (2003).

A determinação dos diâmetros de poros foi realizada nas amostras BA, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C, como apresentado na Figura 26.

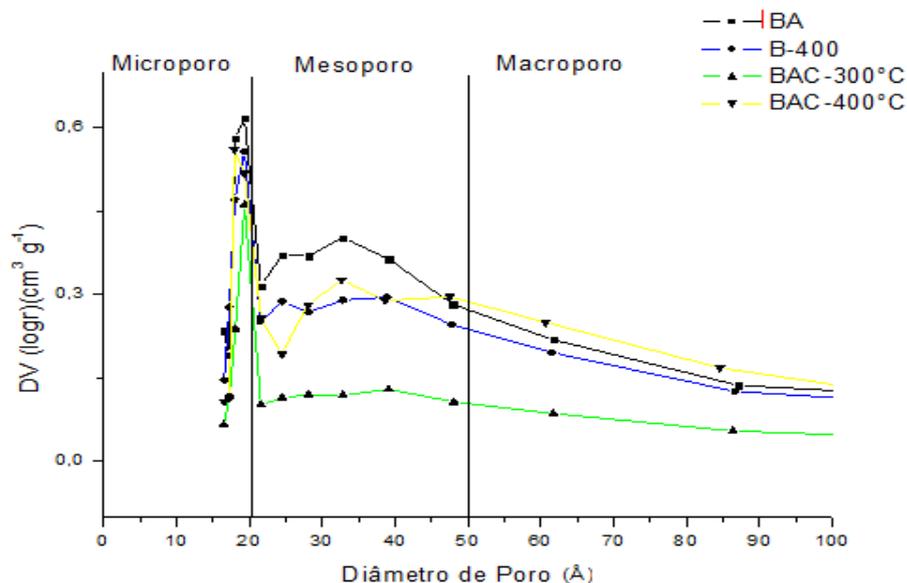


Figura 26: Distribuição de tamanho de poro para BA, B-400 °C, BAC-300 °C e BAC-400 °C.

Na Figura 26, observa-se que se tratam de materiais praticamente mesoporosos devido à presença de poros com diâmetros de poros entre 20 Å e 500 Å, de acordo com a classificação da IUPAC. Na Figura 26, também pode-se observar que parte dos mesoporos da amostra BAC-300 °C, 21 e 32 Å não estão presentes na curva de distribuição de poros.

5.7. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas Figuras 27, 28, 29 e 30 são mostradas as micrografias do precursor exaurido-BC, do precursor ativo BA e dos compósitos produzidos, B-400 °C e BAC-300 °C.

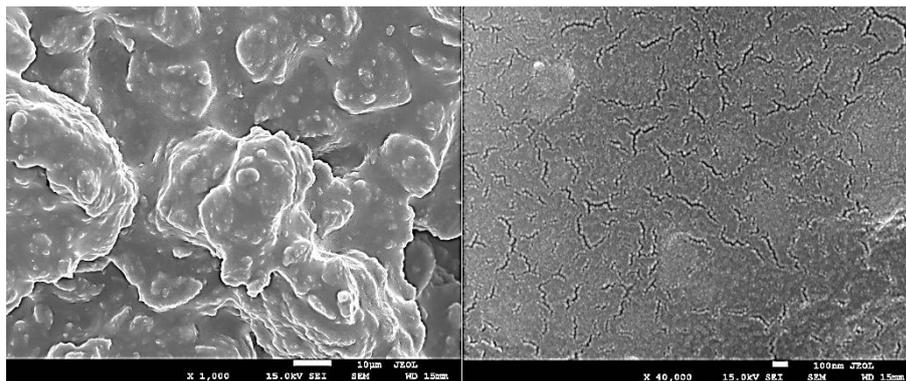


Figura 27: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra BC, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.

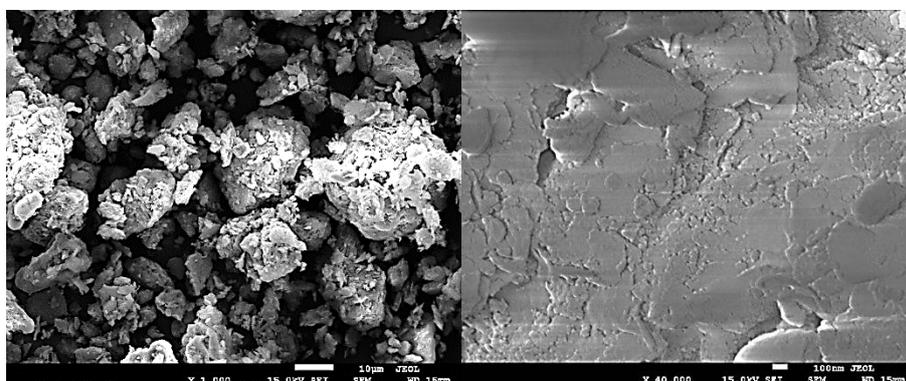


Figura 28: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra BA, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.

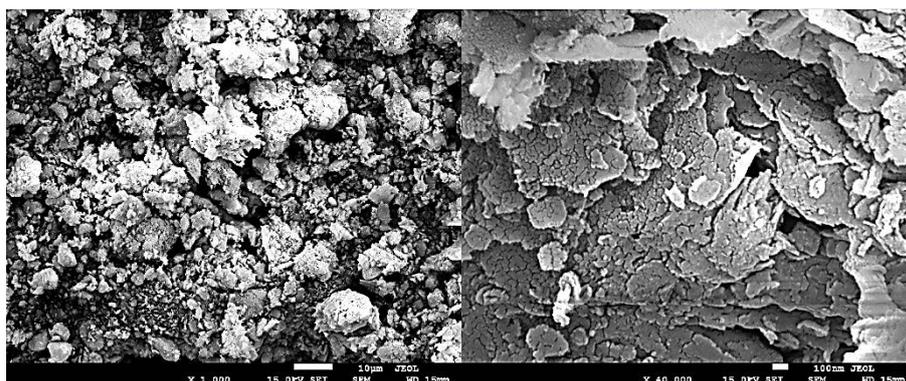


Figura 29: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra B-400 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.

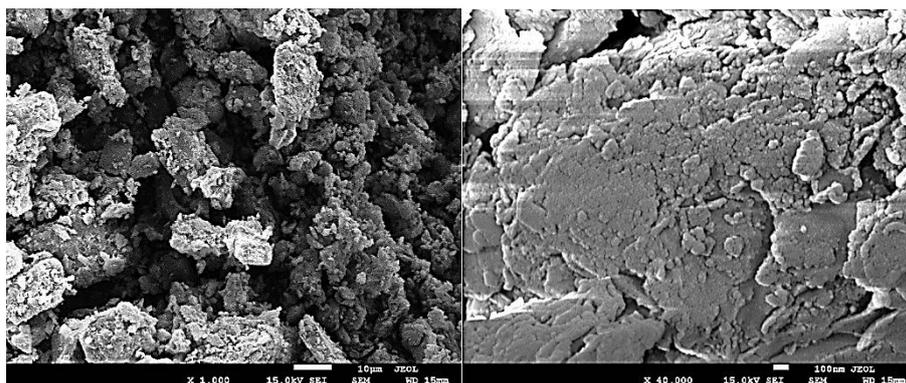


Figura 30: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a amostra BAC-300 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.

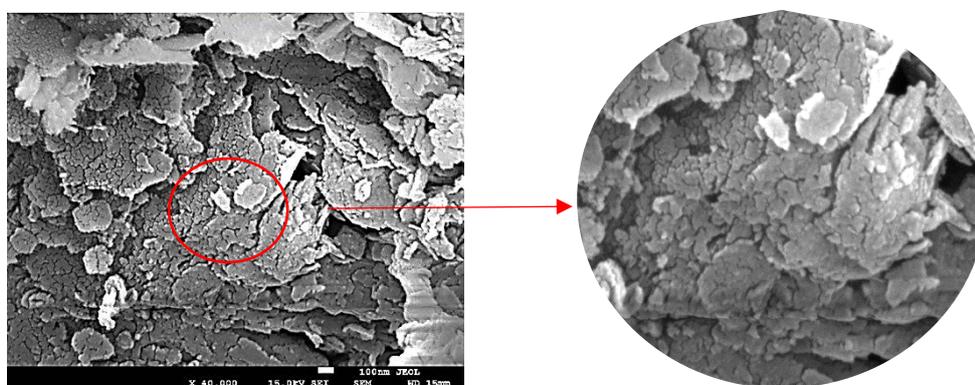


Figura 31: Ampliação da imagem referente a microscopia da amostra B-400 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.

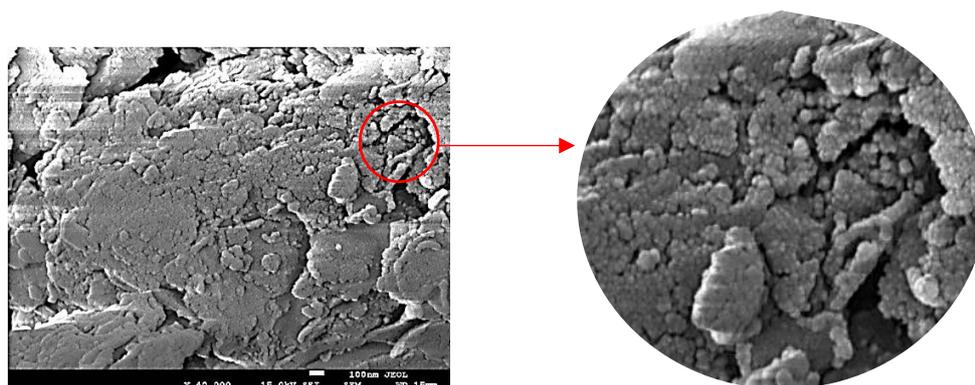


Figura 32: Ampliação da imagem referente a microscopia da amostra BAC-300 °C, com ampliações de 1000x e 40000x, respectivamente.

Em uma análise mais detalhada das micrografias apresentadas, pode-se observar que na amostra BC tem-se uma superfície praticamente recoberta, sugerindo que o óleo residual e outros compostos adsorvidos estejam recobrindo grande parte

da bentonita. Portanto, não é possível observar as estruturas em forma de placas, como nas micrografias da amostra BA.

Já os materiais B-400 °C e BAC-300 °C apresentam uma superfície repleta de estruturas em formas de placas, indicando uma recuperação parcial da superfície original. Além disso, nas Figuras 31 e 32, verifica-se que nos dois compósitos, B-400 °C e BAC-300 °C, é constatada a presença de pequenos fragmentos em formas variadas. Em BAC-300 °C, observa-se ainda algumas formas esféricas dispersas ao longo das placas. As possíveis esferas de carbono são verificadas em maior número na amostra BAC-300 °C, devido aos maiores teores de carbono nesta amostra (13,01%). Este material pode estar contribuindo positivamente para um aumento na eficiência da adsorção de azul de metileno, como verificado nos testes da seção 5.1 deste trabalho.

5.8. AVALIAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO – PCZ

A modificação do pH em solução influencia as propriedades superficiais de um adsorvente. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é o ponto em que a carga superficial de um adsorvente é igual a zero. No caso de carvões, a superfície se torna positivamente carregada no $\text{pH}_{\text{sol}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e negativamente carregada quando o $\text{pH}_{\text{sol}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Desta forma, a determinação do pH_{PCZ} , é importante para a compreensão do caráter ácido-base de materiais adsorventes (Castro, 2009).

O pH_{PCZ} foi determinado a partir da média aritmética dos valores finais de pH, e os dados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Ponto de carga zero, referente as amostras BA, B-300 °C, B-400 °C, B-500 °C, BCA-300 °C, BCA-400 °C e BCA-500 °C.

Identificação	Tratamento	pH_{PCZ}
BA	-	5,2
B-300 °C	300°C	5,4
B-400 °C	400°C	5,9
B-500 °C	500°C	6,2
BAC-300 °C	300°C/ Na_2CO_3	8,2
BAC-400 °C	400°C/ Na_2CO_3	9,0
BAC-500 °C	500°C/ Na_2CO_3	10,2

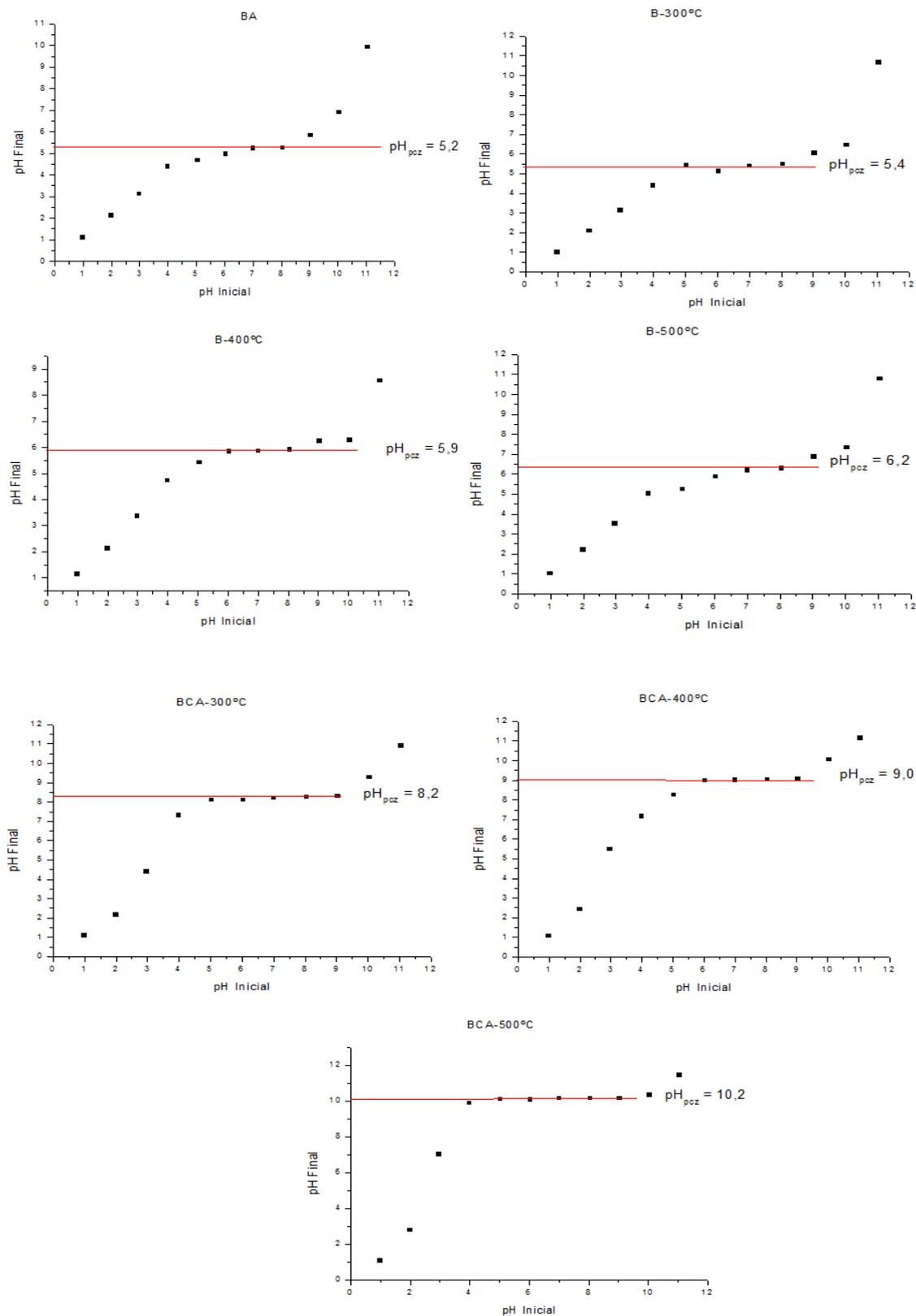


Figura 33: Gráficos referentes a interpolação dos dados de pH Inicial e pH Final, obtidos nas análises de ponto de carga zero das amostras BA, B-300°C, B-400°C, B-500°C, BAC-300°C, BAC-400°C e BAC-500°C, respectivamente.

A partir desses dados é possível observar uma diminuição no caráter ácido da amostra original, após ser exaurida e submetida a um tratamento térmico. Esta sutil mudança ocorre ao longo do incremento da temperatura utilizada no tratamento, como pode ser observado nos materiais da série B. Esta diminuição de grupos trocáveis em água, pode ser atribuída a destruição parcial dos grupos ácidos superficiais presentes na argila.

Nas amostras da série BAC, pode-se verificar uma elevação mais intensa no pH_{PCZ} , de forma que, os valores apresentados na Tabela 8, indicam que este aumento está relacionado com a temperatura de ativação e possivelmente foram influenciados pelo caráter alcalino do agente ativante, o carbonato de sódio.

Os valores pH_{PCZ} encontrados para a amostras da série BAC são próximos aos encontrados para bentonitas sódicas naturais, como descritas no estudo de Balomenou *et. al.* (2008). Portanto, acredita-se que os processos de ativação da série BAC tenham restaurado parte dos cátions presentes nas estruturas originais da bentonita natural.

O material BAC-300 °C, foi o que obteve o melhor desempenho na adsorção de azul de metileno e possivelmente isto ocorreu devido as condições de pH formadas pela mistura da solução de trabalho (azul de metileno) com o material BAC-300 °C, resultando em um pH de solução igual ou superior ao pH_{PCZ} desta amostra. Visto que os resultados de pH da solução de azul de metileno, medidos após o período de agitação, foram de aproximadamente 8,1 para as amostras da série BAC. Nestas condições, possivelmente a superfície do material BAC-300 °C estava carregada com cargas negativas que adsorvem melhor corantes catiônicos. Para os materiais BAC-400 °C e BAC-500 °C, o pH da solução de trabalho medido ($\text{pH} = 8,1$) foi menor que o pH_{PCZ} destas amostras, desta forma a adsorção de azul de metileno é menor devido ao maior número de cargas positivas adsorvidos na superfície dos adsorventes.

5.9. AVALIAÇÃO DE GRUPOS SUPERFICIAIS – TESTE DE BOEHM.

A partir das titulações propostas pelo método de Boehm, é possível obter a quantificação de grupos superficiais ácidos e básicos totais presentes nas amostras. Este método é usualmente aplicado para materiais como argilominerais e carvões ativados.

Tabela 9: Valores de acidez e basicidade total de grupos superficiais, referente as amostras BA, B-300 °C, B-400 °C, B-500 °C, BAC-300 °C, BAC-400 °C e BAC-500 °C.

Amostra	Grupos Ácidos Totais (mEq/g)	Grupos Básicos Totais (mEq/g)
BA	2,65	0,00
B-300°C	2,35	0,60
B-400°C	2,25	0,60
B-500°C	2,15	0,60
BAC-300°C	2,00	1,30
BAC-400°C	1,85	1,60
BAC-500°C	1,40	2,5

Na Tabela 9, verificam-se os dados de acidez total e basicidade total referentes as amostras das séries B e BAC. A partir dos resultados de acidez total apresentados, observa-se uma diminuição sutil dos grupos ácidos totais nas amostras submetidas apenas aos tratamentos térmicos. Isto se deve possivelmente perda de grupos ácidos da argila devido as elevadas temperaturas aplicadas.

Uma redução mais acentuada de acidez total, pode ser observada nas amostras submetidas aos tratamentos com carbonato de sódio, pode ser atribuída a características alcalinas do agente ativante, que em conjunto com as elevadas temperaturas possivelmente promoveu trocas de íons superficiais. A medida que a temperatura foi aumentada, um maior número de trocas pode ter ocorrido.

Pode-se observar que na Tabela 9, os resultados dos testes de grupos básicos totais, também estão de acordo com os resultados de grupos ácidos. Pois mesmo que não seja observada diferença nos resultados dos grupos básicos nas amostras da série B, uma diminuição nos grupos ácidos justifica o aumento do pH_{PCZ} destas amostras.

5.10. AVALIAÇÃO PODER CLARIFICANTE

A avaliação de poder clarificante é importante para verificar a regeneração dos materiais obtidos perante a adsorção de grupos que absorvem em 460 nm, como carotenos e clorofilas.

Os resultados obtidos nas análises de poder clarificante de óleos, estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10: Poder clarificante dos materiais obtidos durante o experimento.

Amostra	Poder Clarificante
BA	100 %
B-300°C	1%
B-400°C	1%
B-500°C	8%
BAC-300°C	<1%
BAC-400°C	<1%
BAC-500°C	<1%
BAC-300°C + H₂SO₄	3,5%
BAC-400°C + H₂SO₄	64,2%
BAC-500°C + H₂SO₄	97,8%

Os resultados apresentados na Tabela 10 são referentes a remoção de compostos com absorção máxima em 460 nm, presentes no óleo degomado/neutralizado. A partir desses resultados, pode-se constatar que os materiais obtidos da série B não apresentaram eficiência na remoção de responsáveis pela absorção em 460 nm. Resultados semelhantes podem ser observados para os materiais da série BAC, que apresentaram valores de clareamento inferiores devido a possível saponificação dos óleos, como apresentado na Figura 34. Em vista destas reações de saponificação, foi realizada a ativação com ácido sulfúrico apenas para as amostras da série BAC e verificou-se que, os resultados de poder clarificante apresentaram uma expressiva melhora, principalmente as amostras BAC-400°C + H₂SO₄ e a amostra BAC-500°C + H₂SO₄, como poder ser observado na Figura 35. Du

Com base nos resultados apresentados, verifica-se que a ativação com ácido sulfúrico é fundamental para a adsorção de grupos indesejáveis para a o óleo de soja. Visto que para Pohndorf *et. al.* (2016), a acidez dos grupos superficiais é um fator importante na adsorção de pigmentos presentes em óleo.



Fonte: O autor.

Figura 34: Processo de saponificação nas amostras observado na amostra BAC-300°C.



Fonte: O autor.

Figura 35: Amostras de óleo clarificado, sendo óleo degomado/neutralizado (Branco), BA, BAC-300°C + H₂SO₄, BAC-400°C + H₂SO₄ e BAC-500°C + H₂SO₄, respectivamente.

6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Estão sendo avaliadas as possibilidades de utilização dos compósitos obtidos para adsorção de outros corantes básicos em matrizes controladas e em efluentes industriais. Além da verificação da influência do pH da solução na adsorção de azul de metileno.

A realização de testes com diferentes agentes ativantes, de forma a verificar as possibilidades melhoria na formação da estrutura de carbono presente nos compósitos, são um dos focos para trabalhos futuros. Pois esta etapa é de crucial importância para agregação de valor ao composto obtido, devido aos elevados custos de carbonos ativados comerciais.

7. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados ao longo deste estudo, apontam para materiais com características de um compósito argila/carbono, com capacidades adsorptivas favoráveis para o corante azul de metileno, além da remoção de pigmentos presentes no óleo degomado/neutralizado. Dentre os tratamentos aplicados a argila contaminada (BC), o tratamento que apresentou os melhores resultados para a adsorção de azul de metileno, foi a ativação química com carbonato de sódio, seguida de tratamento térmico. De maneira que, as amostras que apresentaram as melhores capacidades adsorptiva de azul de metileno foram BAC-300 °C e BAC-400 °C, apresentando valores de adsorção máxima (b) de 164,18 mg g⁻¹ e 146,72 mg g⁻¹, respectivamente. Em se tratando de poder clarificante, o tratamento que apresentou melhores resultados, foi a ativação com carbonato de sódio, posterior tratamento térmico e ativação com ácido sulfúrico. De forma que, o material que alcançou o melhor desempenho foi BAC-500 °C + H₂SO₄.

Através das análises estruturais (CHN, FT-IR, DRX), foi possível constatar a formação de elementos carbonáceos na estrutura dos materiais BAC-300 °C e BAC-400 °C, uma vez que os teores de carbono encontrados foram de 13,01 % e 4,73 %, respectivamente. Além de bandas referentes a ligações C=C e C=O e uma redução na cristalinidade do material, possivelmente devido à presença de estruturas amorfas de carbono.

Os ensaios de determinação de área superficial indicam elevadas áreas superficiais para o material BAC-400 °C, indicando a restauração de parte estrutura adsorvente original, com a presença de estruturas carbonáceas em sua composição. Além de uma manutenção nos diâmetros de poros, mantendo-se como material mesoporoso.

Os ensaios de grupos superficiais inferem em uma modificação dos grupos superficiais das amostras da série BAC, que apresentaram um aumento na quantidade de grupos alcalinos presentes em sua estrutura, bem como uma redução nos grupos ácidos. Resultando em uma modificação notável nos pontos de carga zero (PCZ), apresentando valores crescentes ao longo do incremento da temperatura utilizada nos tratamentos.

Com base nos resultados obtidos ao longo deste estudo, verifica-se que foi possível desenvolver um compósito argila/carbono (BAC-300 °C), a com

características adsorventes favoráveis para a remoção do corante azul de metileno, sendo obtido em temperaturas interessantes para o uso industrial. Além da obtenção de um material com um grande potencial clarificante de óleos vegetais e capacidades intermediárias para adsorção de azul de metileno, BAC-500 °C + H₂SO₄.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEYEMO, A. A.; ADEOYE, I. O.; BELLO, O. S.; Adsorption of dyes using different types of clay: a review. **Applied Water Science**, p. 1–26, 2015.
- ANADÃO, P. et al. Montmorillonite/carbon nanocomposites prepared from sucrose for catalytic applications. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 288–296, 2011.
- APPLEWHITE, T. H.; **Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization**, Illinois, Editora AOCS Press, p. 160-165. 1993.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Layered Materials**. 1. ed. New York. Editora Marcel Dekker Inc, p.6-13, 2004.
- BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, v. 19, n. NA, p. 350–371, 2011.
- BALOMENOU, G. et al. Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes intercalated in montmorillonite clay: H-binding and metal uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 1, p. 74–83, 2008.
- BARAÚNA, O. S. **Processo De Adsorção De Pigmentos De Óleo Vegetal Com Argilas Esmectíticas Ácido-Ativadas**. 2006. 150 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de Campinas, p. 13-21, 2006.
- BELLIR, K.; BENCHEIKH LEHOCINE, M.; MENIAI, A.; Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using an Acid Activated Algerian Bentonite : Equilibrium and Kinetic Studies. **International Renewable Energy Congress**, p. 360–367, 2010.
- BOCKISCH, M. **Fats and Oils Handbook**. Illinois. Editora AOCS Press, p. 613-638, 1998.
- BOEHM, H. P.; Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.
- BOEY, P.; SALEH, M. I.; SAPAWE, N.; GANESAN, S.; MANIAM, G. P.; ALI, D. M. H.; Pyrolysis of residual palm oil in spent bleaching clay by modified tubular furnace and analysis of the products by GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 199–204, 2011.
- BONINI, A. O.; **Proposta de um Método de Ensaio para Determinação do Volume de Azul de Metileno Adsorvido pela Fração Fina de Solos Tropicais**. 2007. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 7-10, 2007.

- BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007, 152 pag., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, 2007.
- BRUM, S. S.; **Catalizadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para a produção de biodiesel e etanol**. 2010, 156 p., Tese (Doutorado), Universidade Federal de Lavras, 2010.
- CAMBUIM, K. B.; **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d' água: Produção, caracterizações e aplicações**. 2009. 62 p., Tese (Doutorado), Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- CARLSON, L. Bentonite Mineralogy Part 1: Methods of Investigation-a literature Review Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites. **POSIVA report**, January, p. 56-72, 2004.
- CASTRO, C. S.; **Preparação de carvão ativado a partir de uma borra de café: Uso como adsorvente e suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009, 92 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, 2009.
- CROKER, J.; POSS, R.; HARTMANN, C.; BHUTHORNDHARAJ, S.; Effects of recycled bentonite addition on soil properties, plant growth and nutrient uptake in a tropical sandy soil. **Plant and Soil**, v. 267, p. 155–163, 2004.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. London. Ed. Academic Press, p. 2-5, 1982.
- DALL'AGNOL, A.; **A Embrapa Soja no contexto do desenvolvimento da soja no Brasil: histórico e contribuições**. Brasília, DF. Editora Embrapa, p.15-32, 2016.
- DIJKSTRA, A. J.; **Encyclopedia of Food and Health**, vol. 5. Oxford. Editora Elsevier Ltd, p. 58-61, 2016.
- DRITS, V. A.; BESSON, G.; MULLER, F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 6, p. 718–731, 1995.
- ELICHE-QUESADA, D.; CORPAS-IGLESIAS, F. A.; Utilisation of spent filtration earth or spent bleaching earth from the oil refinery industry in clay products. **Ceramics International**, v. 40, p. 16677–16687, 2014.
- ELSAYED, M. A.; ZALAT, O. A. Factor Affecting Microwave Assisted Preparation of Activated Carbon from Local Raw Materials. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v. 47, p. 15–23, 2015.

- ERICKSON, D. R.; **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Illinois. Editora AOCS Press, p. 175-190, 1995.
- FAHN, R.; FENDERL, K.; Reaction Products of Organic Dye Molecules With Acid-Treated Montmorillonite. **Clay Minerals**, v. 18, p. 447–458, 1983.
- FATIHA, M.; BELKACEM, B.; Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 285–292, 2016.
- FOLETTTO, E. L.; ALVES C. C. A.; SGANZERLA, L. R.; PORTO, L. M.; Regeneration and Utilization of Spent Bleaching Clay. **Latin American Applied Research** v. 32, p. 205-208, 2002.
- FOLETTTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; PORTO, L. M.; Regeneração de uma argila comercial utilizada na indústria de refino de óleos vegetais e sua reutilização na clarificação de óleo de soja. **Anais do 45º Congresso de Cerâmica**, cód. 0203202, 2001.
- FOLETTTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; PORTO, L. M.; Regeneração e Reutilização de uma Argila Comercial Utilizada na Clarificação de Óleo Vegetal. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 1, p. 43–45, 2003.
- GILLMAN, P. K.; CNS toxicity involving methylene blue: the exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity. **Journal of psychopharmacology**, Oxford, England, v. 25, p. 429–436, 2011.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, surface area, and porosity**. London. Editora Academic Press Inc, p. 41-47, 1982.
- GUNSTONE, F. D.; **Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and uses**. 1. ed. Oxford. Editora CRC Press. p. 72-70, 2002.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J.; **The Lipid Handbook**. 3rd edição. New York. Editora CRC Press, p. 220 – 228, 2009.
- HERSTAD, O.; Waste Fat in Fat-containing Bleaching Earth as Feed for Chickens. **Acta Agriculturae Scandinavica**, vol. 26, n. 2, p. 87-93, 2009.
- HOFFMAN, G.; **The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products**. London. Editora Academic Press Limited, p. 166-170, 1989.
- HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W; Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 90–106, 2011.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY; Compendium of

Chemical Terminology: Gold Book, 2014. p. 40/1622, 1132/1622. Disponível em: www.goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf. Acesso em 11/01/2016.

GILES, C. H.; MacEWAN T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; Studies in Adsorption. Part XI. A System Classification Of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Area of Solids. **Journal of Chemistry Society**. p. 3973–3993, 1960.

JOHANSSON, R.; HARRIS, J. M. United States Department of Agriculture National Agricultural Statistics Service Crop Production, p. 3, 2016.

JOHNSON, L. A. WHITE J. P.; GALLOWAY, R.; **Soybeans: Chemistry, Production, Processing and Utilization**. Illinois. Editora AOCS Press, p. 400-405, 2008.

KORCZAK, M. New Mineral Carbon Adsorbent: Mechanism and effectiveness of Sorption. **Wat. Res.**, v. 23, n. 8, p. 937–946, 1989.

KUMAR, P.; JASRA, R. V; BHAT, T. S. G. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. v. 34, Ind. **Eng. Chem. Res.**, p. 1440–1448, 1995.

LIMA, E. L.; **Recuperação de Rejeitos da Clarificação de Óleos Vegetais por Dessorção/Extração**. 2003, 68 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M.; et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LIST, G. R. **Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice**. Illinois. Editora AOCS Press, p. 37-42, 2009.

LOW, K.S.; LEE, C.K; WONG, A.M.; Carbonized spent, bleaching earth as a sorbent for some organic dyes. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 31:3, p. 673-685, 1996.

LUZ, A. B. da; LINS. F. F.; **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Aplicações**, Rio de Janeiro. CETEM/MCT, p. 240-246, 2008.

MANA, M; OUALI, M. S.; LINDHEIMER, M.; MENORVAL, L. C.; Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 358–364, 2008.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para Produção de Óleo de Soja**: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos. Embrapa, p. 20-

28, 2001.

NG, K. F.; NAIR, N. K.; LIEW, K. Y., NOOR, M. A.; Surface and pore structure of deoiled acid-and heat-treated spent bleaching clays. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 8, p. 963–970, 1997.

NOYAN, H.; ÖNAL, M.; SARIKAYA, Y. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 156–163, 2007.

ZUZANA, O.; ANNAMÁRIA, M.; SILVIA, D.; JAROSLAV, B.; et al. Uticaj Termičke Obrade Na Bentonitska Svojtva. **Archives for Technical Sciences**, v. 4, n. 7, p. 49–56, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PARSONS, C. L.; Fuller's Earth. Washington. **Government Printing Office**, p. 6-8, 1913.

PATRICIO, J. S.; Hotza, D.; Junior D. N.; Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171–178, 2014.

PATTERSON, H. B. W.; **Basic Components and Procedures**. In: LIST, G. R. **Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice**. Illinois. Editora AOCS Press, p. 4-10, 2009.

PINAZZA, L. A.; **Cadeia Produtiva da Soja**. Brasília, DF. Embrapa, p.57-62,2007

POLLARD, S. J. T.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. A low cost adsorbent from spent bleaching earth. I - The selection of an activation procedure. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 50, n. 2, p. 265–275, 1991.

POHNDORF, R. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. **Journal of Food Engineering**, 8526, p. 1- 39, 2016.

PRAUCHNER, M. J.; REINOSO, F. R.; Chemical versus physical activation on coconut shell: A comparative study. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 152, p. 163-171, 2012.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A.; Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z.; A Química dos Óleos e gorduras e seus

- processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, p. 13, 2004.
- REIS, F. V.; **Recuperação de Argilas Clarificantes utilizadas no Branqueamento de Óleo Vegetal**. 2014. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso) – Tecnologia em Alimentos, Universidade Federal do Paraná – UTFPR Campus Campo Mourão, 2014.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption of Powders and Porous Materials: Principles, Methodology and Applications**. 1 Ed., Marseillle. Editora Academic Press Inc, p. 9 -13; 19-20,1999.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K.; Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- SALEM, S.; SALEM, A.; AGHA BABAEI, A. Preparation and characterization of nano porous bentonite for regeneration of semi-treated waste engine oil: Applied aspects for enhanced recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 368–376, 2015.
- SANTOS, P. S.; **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**, vol. 1. São Paulo. editora Edgard Blücher, p. 5-7, 1975.
- SHAHIDI, F.; **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, vol. 5. New Jersey. editora John Wiley & Sons, p. 294 – 302, 303-312, 341-345, 2005.
- SIDDIQUI, M. K. H.; Bleaching Earths. Oxford. Ed. Editora Pergamon Press, p. 1-5, 1968.
- SING, K. S. W.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface. *In: Adsorption of Powders and Porous Materials: Principles, Methodology and Applications*. 2. Edição, Marseillle. Editora Academic Press Inc, p. 164-167,2014.
- SING, K.; The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187–188, p. 3–9, 2001.
- STREIT, N. M.; CANTERLE, L.; CANTO, M.; As Clorofilas. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 748–755, 2005.
- SVENSSON, C.; Use or disposal of by-products and spent material from the vegetable oil processing industry in the U.S. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, n. 6, p. 437–442, 1976.

- TANG, J.; MU, B.; ZHENG, M.; WANG, A.; One-step calcination of the spent bleaching earth for the efficient removal of heavy metal ions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, p. 1125–1135, 2015.
- THOMMES, M.; KANEKO K.; NEIMARK, A. L.; OLIVIER J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROQUEROL, J.; SING K. S. W.; Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 8-10, 1051–1069, 2015.
- TOOR, M. K.; **Enhancing Adsorption Capacity of Bentonite for Dye Removal: Physiochemical Modification and Characterization**. 2010. 191 p. Dissertação (Mestrado), University of Adelaide, p. 50-54, 2010.
- TAI, W. T.; CHEN, H.P.; HSIEH, M.F.; SUN, H. F.; CHIEN S. F.; Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 157–170, 2002.
- VELDE, B.; MEUNIER, A.; **The origin of clay minerals in soils and weathered rocks**. Berlim. Editora Springer-Verlag, p. 4-7, 2008.
- VELHO, J. L. **Mineralogia Industrial: Princípios e Aplicação**. Lisboa. Editora Lidel, p.40-56, 2005.
- WOUMFO D.; KAMGA, R.; FIGUEIRAS, F.; NJOPWOUO, D.; Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 1–2, p. 149–156, 2007.