

**JULIANO SELINGUER PATRICIO**

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS NATURAIS E ATIVADAS  
APLICADAS NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Jr.

**FLORIANÓPOLIS**  
2013

Patricio, Juliano Selinguer

Caracterização de argilas naturais e ativadas aplicadas na clarificação do óleo de soja / Juliano Selinguer Patricio ; orientador, Dachamir Hotza ; co-orientador, Agenor De Noni Jr.. - Florianópolis, SC, 2013.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Argilas . 3. Ativação ácida. 4. Clarificação de óleos vegetais. 5. Remoção de clorofila. I. Hotza, Dachamir. II. De Noni Jr., Agenor. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

# **Caracterização de Argilas Naturais e Ativadas Aplicadas na Clarificação de Óleo de Soja**

por

**Juliano Selinger Patricio**

Dissertação julgada para a obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**, área de concentração de Cerâmica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza, EQA/UFSC  
**Orientador**

---

Prof. Dr. Agenor De Noni Jr., PPGCEM/UNESC  
**Coorientador**

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, EMC/UFSC

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mara Gabriela Novy Quadri, EQA/UFSC

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jeane de Almeida do Rosário, EQA/UFSC

---

Prof. MS.c. Michele Dondi, ISTECS

**Florianópolis, 26 de março de 2013**



*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Valdir e Iolanda, a minha irmã Gisele  
e a minha noiva Michele pelo apoio e  
incentivo dado a mim.*



## AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre me agraciou com tudo que precisei.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza, pela confiança, apoio, dedicação, orientação e amizade na elaboração da dissertação.

Ao Prof. Dr. Agenor De Noni Jr., pela coorientação, apoio, visão e amizade.

A todos os professores e funcionários do PGMAT que me balizaram do início até a conclusão do Mestrado.

Ao amigo Fernando Figueira pela companhia nos muitos quilômetros rodados até a UFSC ao longo dos últimos anos.

As empresas Colorminas Colorifício e Mineração e Tecnargilas Mineração e Beneficiamento por cederem os laboratórios, materiais, equipamentos e recursos para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Valdir e Iolanda, pelo amor, carinho e pelos anos que se empenharam ao máximo para que eu pudesse chegar onde estou hoje.

A minha irmã Gisele, por sua imensa contribuição no quesito línguas estrangeiras.

A minha noiva Michele, pela ajuda, incentivo, paciência e compreensão ao longo de todo o período do Mestrado.





*“Lembre-se que as pessoas  
podem tirar tudo de você,  
menos o seu conhecimento.”*

*Albert Einstein*



## RESUMO

No presente trabalho foram selecionados 5 tipos diferentes de argilas (argilas esmectíticas do tipo bentonita) e avaliados os poderes de remoção de clorofila das argilas no estado natural e após serem submetidos ao processo de ativação ácida com ácido sulfúrico. As amostras de argilas naturais e ativadas foram caracterizadas por técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, capacidade de troca catiônica e área de superfície específica. As argilas naturais, embora algumas tenham apresentado certo poder de remoção de clorofila do óleo de soja, não têm os atributos comparáveis às argilas comerciais. A partir das argilas ativadas com ácido sulfúrico obtiveram-se produtos com poder de remoção de clorofila compatíveis com os resultados apresentados pelos comerciais. As análises de difração de raios X comprovaram a presença em todas as amostras de argila de minerais cujas estruturas cristalinas são do tipo 2:1 (montmorillonita, nontronita, illita, sapiolita, entre outras) sendo estes minerais susceptíveis a alta adsorção após a ativação ácida. Com isso, puderam ser obtidos produtos compatíveis com os comerciais em termos de capacidade de remoção de clorofila do óleo de soja para as amostras de argilas selecionadas. A qualidade desses produtos dependerá de uma combinação de fatores, tais como: parâmetros de ativação e características das argilas no estado natural.

**Palavras-chave:** argilas ativadas, ativação ácida, remoção de clorofila.



## ABSTRACT

In the present work we selected 5 different types of clays (smectite clays like bentonite) and assessed the powers of chlorophyll removal of clays in their natural state and after being subjected to acid activation process with sulfuric acid. Samples of natural and activated clays were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, cation exchange capacity and specific surface area. The natural clays, although some have presented certain power removal of chlorophyll from soybean oil, do not have attributes comparable to commercial clays. From the activated clays with sulfuric acid products were obtained with removal ability of chlorophyll consistent with the results presented by commercial clays. The analysis of X-ray diffraction confirmed the presence in all samples of clay minerals whose crystalline structures are of type 2:1 (montmorillonite, nontronite, illite, sepiolite, among others) being susceptible to high adsorption after acid activation. Thus, adequate products could be obtained in terms of capability of removing chlorophyll from soybean oil for samples of clays selected. The quality of these products depends on a combination of factors such as: activation parameters and characteristics of clays in their natural state.

**Keywords:** activated clay, acid activation, removal of chlorophyll.



## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	21
2. OBJETIVOS .....	23
2.1 OBJETIVO GERAL .....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 ARGILAS DESCORANTES .....	25
3.2 ÓLEOS VEGETAIS .....	25
3.3 PIGMENTOS EM ÓLEOS VEGETAIS .....	25
3.3.1 Clorofilas.....	25
3.3.2 Carotenóides.....	27
3.4 REMOÇÃO DE PIGMENTOS VEGETAIS.....	28
3.5 ADSORÇÃO .....	29
3.6 ARGILAS ESMECTÍTICAS E SUA ATIVAÇÃO .....	31
3.6.1 Técnicas de ativação de argilas .....	34
3.6.1.1 Tratamento com ácidos inorgânicos fortes .....	34
3.6.1.2 Tratamento com ácidos orgânicos .....	34
3.6.1.3 Tratamento básico.....	34
3.6.1.4 Argilas organofílicas.....	35
3.6.1.5 Pilarização de argilas .....	36
3.6.1.6 Tratamento térmico de argilas .....	36
3.6.2 Montmorilonitas ativadas por ácidos inorgânicos.....	37
3.6.3 Características superficiais das argilas ácido-ativadas .....	40
3.6.3.1 Área de superfície e características dos poros .....	40
3.6.3.2 Sítios ativos de interação presentes nas argilas.....	41
3.6.4 Interação entre pigmentos vegetais e superfície da argila ...	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
4.1 FLUXOGRAMA DO PLANEJAMENTO DO ESTUDO.....	45
4.2 SELEÇÃO DAS ARGILAS .....	45
4.3 PREPARAÇÃO DAS ARGILAS.....	46
4.3.1 Purificação das amostras de argila .....	46
4.3.2 Ativação com ácido inorgânico forte .....	46
4.3.3 Planejamento fatorial .....	47
4.3.4 Descoramento do óleo vegetal .....	47
4.3.5 Caracterização das argilas naturais e ativadas.....	48
4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS .....	48
4.4.1 Difração de raios X .....	48
4.4.2 Fluorescência de raios X .....	48
4.4.3 Área de superfície específica.....	48
4.4.4 Capacidade de troca catiônica .....	49

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1 REMOÇÃO DE CLOROFILA .....	51
5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS DE CLARIFICAÇÃO .....	55
5.3 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA.....	62
5.4 ANÁLISE MINERALÓGICA .....	64
5.5 ANÁLISE QUÍMICA .....	69
5.6 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA .....	70
6. CONCLUSÃO .....	73
7. SUGESTÕES .....	75
8. REFERÊNCIAS.....	77



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da molécula de clorofila. ....	26
Figura 2 – Estrutura química dos anéis de pirrol.....	26
Figura 3 – Estrutura química da molécula de betacaroteno.....	27
Figura 4 – Fluxograma do processo de branqueamento.....	29
Figura 5 – Estrutura cristalina da esmectita. ....	32
Figura 6 – Estrutura cristalina da esmectita. ....	33
Figura 7 – Modificações estruturais na argila ácido-ativada.....	39
Figura 8 – Mecanismo de adsorção do beta-caroteno nos sítios de Lewis. .....	43
Figura 9 – Mecanismo de adsorção do betacaroteno nos sítios de Brønsted. ....	43
Figura 10 – Protonação da molécula de clorofila.....	44
Figura 11 – Fluxograma do planejamento do estudo. ....	45
Figura 12 – Projeto fatorial. ....	47
Figura 13 – Resíduos entre valor medido e valor previsto.....	61
Figura 14 – Resíduos em função dos valores preditos. ....	61
Figura 15 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas naturais em função da CTC das bentonitas naturais. ....	63
Figura 16 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas ativadas em função da CTC das bentonitas naturais.....	64
Figura 17 – DRX bentonita rosa. ....	65
Figura 18 – DRX bentonita verde. ....	66
Figura 19 – DRX bentonita cinza.....	66
Figura 20 – DRX bentonita creme. ....	67
Figura 21 – DRX bentonita vermelho. ....	68
Figura 22 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas naturais em função da ASE das bentonitas naturais.....	71
Figura 23 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas ativadas em função da ASE das bentonitas ativadas.....	72



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre adsorção física e adsorção química .....	30
Tabela 2 - Resultados de clarificação para bentonitas naturais e ativadas. .....	55
Tabela 3 - Resultados de remoção de clorofila para bentonitas naturais e ativadas.....	52
Tabela 4 - Dados para a análise estatística. ....	56
Tabela 5 - Coeficientes de correlação do ajuste (primeira análise).....	57
Tabela 6 - Resultados da ANOVA (primeira análise).....	58
Tabela 7 - Resultados da análise de regressão (primeira análise). ....	58
Tabela 8 - Coeficientes de correlação R (segunda análise). ....	59
Tabela 9 - Resultados da ANOVA (segunda análise). ....	60
Tabela 10 - Resultados da análise de regressão (segunda análise).....	60
Tabela 11 - CTC das bentonitas naturais e ativadas.....	62
Tabela 12 - FRX das bentonitas naturais e ativadas.....	70
Tabela 13 - ASE das bentonitas naturais e ativadas. ....	71



## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de argilas para remoção de pigmentos em óleos vegetais não é um procedimento novo. As terras Fuller (*Fuller's Earth*) são utilizadas há muito tempo na clarificação de óleos vegetais e gorduras animais. Esses materiais não necessitam da aplicação de nenhum tratamento físico ou químico, pois naturalmente possuem a capacidade de descorar óleos vegetais e gordura animal (SOUZA SANTOS, 1992).

As propriedades de descoloramento de óleos vegetais, apresentadas pelas terras Fuller, motivaram pesquisas sobre o tema que revelaram que alguns tipos de argila apresentavam propriedades de adsorção de pigmento quanto submetidas a algum tipo de tratamento (químico ou físico).

Diversos tipos de tratamento podem ser aplicados em argilas e outros minerais com o objetivo de incrementar as propriedades de adsorção de pigmentos presentes em óleos vegetais. No entanto, quase a totalidade das argilas comerciais disponíveis para o descoloramento de óleo pertence ao grupo das esmectitas, mais especificamente as montmorilonitas cálcicas, ativadas com ácidos inorgânicos fortes (ácido sulfúrico ou ácido clorídrico).

A remoção dos pigmentos de óleos vegetais é indispensável para que o óleo possa ser comercializado em embalagens transparentes do tipo PET, uma vez que se não houver a retirada do pigmento clorofila, um composto fotossensível, haverá a degradação do óleo em pouco tempo (curto prazo de validade).

A demanda do mercado para argilas destinadas ao descoloramento de óleos vegetais tem crescido nos últimos anos segundo a ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais) (ABIOVE, 2012), uma vez que é crescente a produção de óleos vegetais no Brasil. No entanto, o mercado brasileiro de argilas de clarificação é dominado por empresas de capital estrangeiro (Süd Chemie, Oil Dri e BASF), que obtêm seus produtos pela ativação ácida de esmectitas e atapulgitas. Por este motivo, fomentar o conhecimento nesta área é contribuir para que a indústria brasileira participe do mercado com produtos de alto valor agregado e não somente como fornecedor de matéria-prima. Além disso, permite que a indústria de mineração nacional direcione corretamente seus produtos atendendo à demanda de matéria-prima para produtos de maior valor agregado (argilas para ativação ácida).

No presente trabalho são avaliadas as capacidades de remoção de clorofila de cinco bentonitas no estado natural e cinco bentonitas

ativadas, selecionadas após passarem por uma ativação ácida com diferentes níveis de concentração de ácido sulfúrico e de tempo de ativação.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a caracterização de argilas naturais e ativadas com ácido inorgânico forte, que apresentam capacidade de remoção de clorofila presente no óleo de soja.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a capacidade de remoção de clorofila das argilas selecionadas no estado natural;
- Estabelecer parâmetros de ativação ácida para que as argilas ativadas tenham poder de remoção de clorofila compatíveis com produtos comerciais;
- Caracterizar as argilas naturais e argilas ácido-ativadas através das técnicas de capacidade de troca catiônica, difração de raios X, fluorescência de raios X e área de superfície específica;
- Avaliar se existe uma técnica de caracterização que isoladamente indique potencial de remoção de clorofila em uma argila.





### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ARGILAS DESCORANTES

Os termos “argila descorante”, “terra descorante”, “argila clarificante” ou “argila adsorvente” são utilizados nas indústrias de óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade de adsorver as substâncias corantes dissolvidas em óleos minerais, vegetais e animais (SOUZA SANTOS, 1992). Outros termos como “argila ativada”, “terra ativada”, “terra de branqueamento” também são aplicados aos materiais adsorventes utilizados no processo de refino de óleos vegetais.

#### 3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (BARAÚNA, 2006).

#### 3.3 PIGMENTOS EM ÓLEOS VEGETAIS

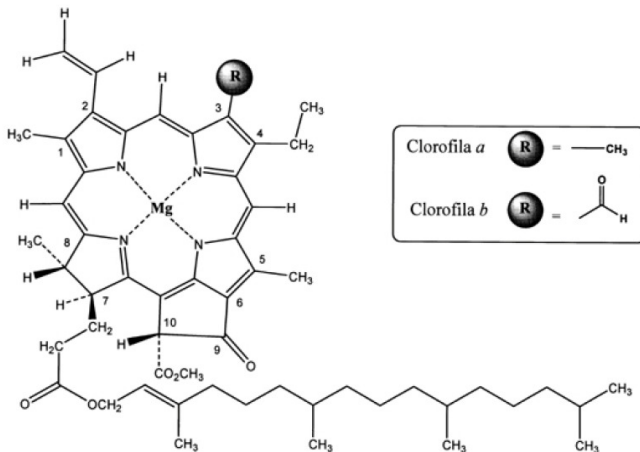
Os principais pigmentos presentes nos óleos vegetais são as clorofilas e os carotenóides.

##### 3.3.1 Clorofilas

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

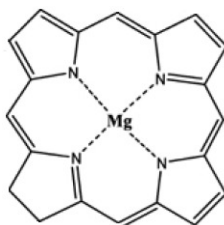
As clorofilas são moléculas formadas por complexos derivados da porfirina, tendo como átomo central o Mg (Figura 1). Esse composto

é uma estrutura macrocíclica assimétrica totalmente insaturada constituída por quatro anéis de pirrol (Figura 2) (STREIT et al., 2005).



**Figura 1 – Estrutura química da molécula de clorofila.**

Fonte: Streit et al. (2005).



**Figura 2 – Estrutura química dos anéis de pirrol.**

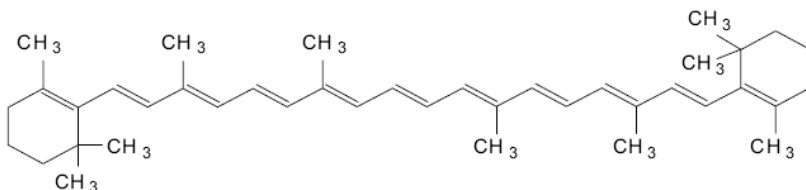
Fonte: Streit et al. (2005).

As moléculas de clorofila são fotossensíveis, provocando reações de oxidação nos óleos vegetais quando os mesmos são expostos à luz. Estas reações degradam as características do óleo tornando-o impróprio para o consumo. Com o advento das embalagens transparentes (politereftalato de etileno, PET) intensificaram-se os esforços para remover estes compostos.

### 3.3.2 Carotenóides

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

Estáveis em álcalis e instáveis em ácidos, ao calor e à oxidação, os carotenoides são insolúveis em água e solúveis em gorduras. São facilmente removíveis na hidrogenação, na dependência do ataque do sistema de duplas conjugadas (Figura 3). Pelo fato de extinguirem o oxigênio, os carotenos são os únicos pigmentos naturais não foto-oxidáveis (PATTERSON, 1992).



**Figura 3 – Estrutura química da molécula de betacaroteno.**

**Fonte: Paterson (1992).**

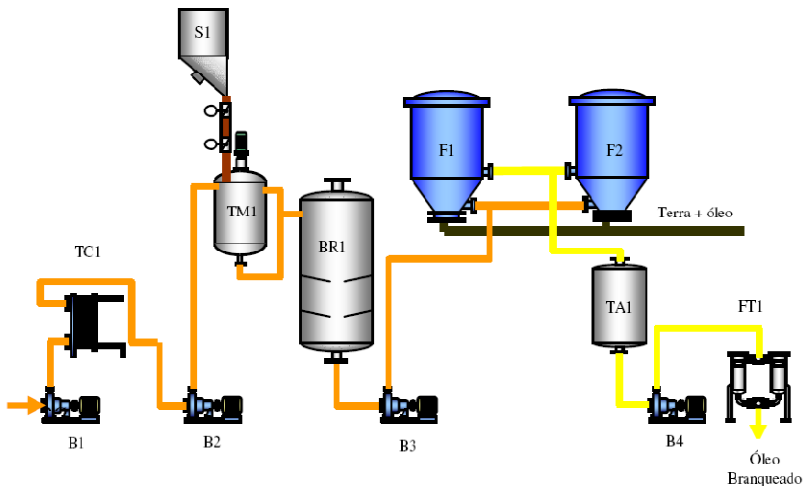
Enquanto a necessidade de remoção da clorofila envolve aspectos relacionados à qualidade final do óleo (propriedades e características organolépticas), a remoção de betacaroteno é um aspecto mais comercial do que técnico. Remove-se o betacaroteno com o objetivo de tornar o óleo claro, sem a cor vermelho-alaranjada proporcionada pela presença deste composto.

### 3.4 REMOÇÃO DE PIGMENTOS VEGETAIS

Na indústria, a etapa de remoção de pigmentos com o emprego de materiais adsorventes pode ser denominado de processo de “branqueamento”, “descoramento” ou “clarificação”. Independente da denominação atribuída, esse processo apresenta-se como uma das etapas do refino de óleos vegetais.

O processo de branqueamento é realizado após a degomagem e desacidificação do óleo vegetal, sob vácuo, com temperatura de contato típica na faixa de 80 a 120 °C e com tempo de contato variando entre 20 e 40 min. A dosagem da argila é variável, dependendo tanto do processo quanto do óleo. Em óleos vegetais pode variar entre 0,25% e 2% (VALENZUELA DÍAZ & SOUZA SANTOS, 2001).

O processo de branqueamento, Figura 4, inicia-se pelo bombeamento (B1) do óleo neutro e seco que é aquecido até temperatura adequada por um trocador de calor (TC1). O fluxo de óleo aquecido segue para o tanque de mistura (TM1). Neste tanque ocorre a dispersão da terra de branqueamento no óleo vegetal. A dosagem de terra de branqueamento é realizada por válvulas dosadoras acopladas ao silo (S1) de armazenamento de terra. Em seguida, a mistura óleo e terra de branqueamento segue para o branqueador (BR1) com temperatura, vácuo e tempo de residência adequados ao tipo de óleo processado. Por fim, a mistura de óleo e terra de branqueamento é separada em um sistema de filtração (F1 e F2) resultando em um fluxo de óleo branqueado e uma quantidade de terra de branqueamento carregada de pigmentos destinada ao descarte. O fluxo de óleo branqueado ainda passa por filtros de segurança (FT1) para garantir que não haja contaminação do óleo pela argila. Então, o fluxo de óleo segue para etapa seguinte do processo e refino.



**Figura 4 – Fluxograma do processo de branqueamento.**  
**Fonte: Dorsa (Adaptado) (2000).**

### 3.5 ADSORÇÃO

Adsorção física, ou fisissorção, é um fenômeno que ocorre quando as moléculas de um fluido (gasoso ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície (geralmente sólida), sem que tenha ocorrido uma reação química. Geralmente, a fisissorção ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície sólida, criando um campo de força nas proximidades da superfície sólida, que atrai as moléculas e íons presentes no fluido em contato por um determinado tempo. O tempo de residência da molécula ou íon sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula ou íon está sendo retido, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças.

O sólido, sobre o qual ocorre o fenômeno adsorptivo, é chamado de adsorvente e a espécie química retida pelo adsorvente é denominada de adsorvato. As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorvato, e podem ser classificadas em três tipos:

- forças dispersão-repulsão (Van der Waals);
- forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadrípolo);
- forças de interação sorbato-sorbato.

A adsorção física constitui o princípio de vários processos de separação e purificação. Apresenta-se como um fenômeno reversível não-específico e normalmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. A fisissorção é caracterizada pelo baixo calor de adsorção e pela característica de o equilíbrio ser reversível e rapidamente estabelecido.

A adsorção química, ou quimissorção, é resultado de interação química entre a superfície do sólido e as moléculas ou íons da substância adsorvida. A força das ligações químicas em questão é muito maior que aquelas encontradas na adsorção física, e é acompanhada de um alto calor de adsorção. O processo é frequentemente irreversível e, na dessorção, a substância inicialmente adsorvida sofre mudanças na sua estrutura (CAVALCANTE JR., 1998).

Para o fenômeno de adsorção química, a atração entre o adsorvente e o adsorvato pode ser comparada com a ligação covalente entre átomos. Trata-se de um fenômeno específico, pelo qual o adsorvato não consegue acumular-se em mais do que uma única camada sobre a superfície sólida.

Em todos os casos é de fundamental importância que o sólido adsorvente tenha uma grande superfície de contato, ou seja, deve ser altamente poroso apresentando capilares através dos quais as moléculas de gás possam penetrar no sólido (CAVALCANTE JR., 1998).

**Tabela 1 - Comparação entre adsorção física e adsorção química**

<i>Adsorção física</i>	<i>Adsorção química</i>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Não dissociação de espécies	Pode envolver dissociação
Somente significativa a baixas temperaturas	Possível em ampla variação de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada

**Fonte: Goldani (2007).**

### 3.6 ARGILAS ESMECTÍICAS E SUA ATIVAÇÃO

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa-se ainda de argila a um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores ( $< 0,002$  mm) (SOUZA SANTOS, 1992). Sabe-se que as argilas são constituídas por um ou uma mistura de argilominerais e impurezas como quartzo, carbonatos, feldspatos, entre outros.

Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas realizado em 1959 (SOUZA SANTOS, 1992), define-se argilominerais como minerais constituintes das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo certos tipos de elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio entre outros. Entre os argilominerais mais comuns podem ser citados a caulinita, a esmectita e a ilita. Cada um dos argilominerais possui características próprias que definem sua utilização na indústria.

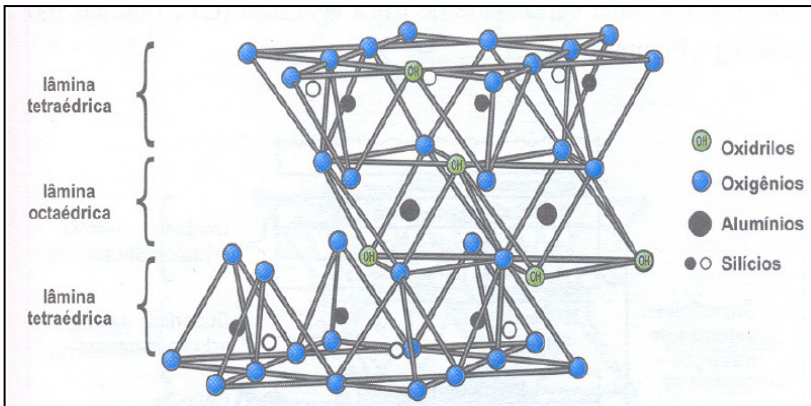
Os argilominerais do grupo das esmectitas têm aplicação em diversos processos industriais: tintas e vernizes, cosméticos, fluídos tixotrópicos utilizados na perfuração de poços, produtos para adsorção de metais pesados, adsorventes de pigmentos na indústria de óleos vegetais, entre outros. Para aplicação em processos de clarificação de óleos vegetais, geralmente passam por um processo de ativação com ácidos minerais (usualmente ácido sulfúrico). Segundo Vieira Coelho et al. (2007), informações relativas à produção e ao consumo mundiais de bentonitas não são facilmente disponíveis na literatura. Em 1985, a produção mundial de montmorilonitas ativadas foi de 550.000 t (CLARKE, 1985).

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela devitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (SOUZA SANTOS, 1992).

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica em Fort Benton, Wyoming, Estados Unidos (SILVA E FERREIRA, 2008). Essa argila, de natureza

sódica, apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade.

Os argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita, beidélita, nontronita, entre outros) são constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (estrutura do tipo 2:1) conforme Figura 5.

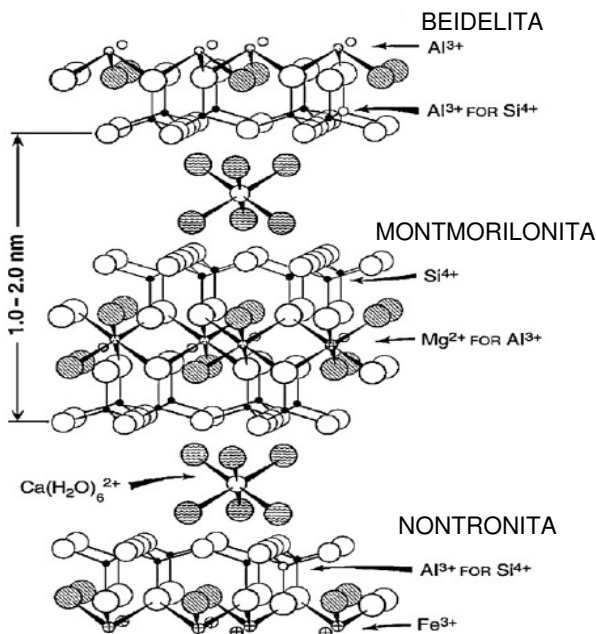


**Figura 5 – Estrutura cristalina da esmectita.**

**Fonte: Goldani (2007).**

Durante a formação dos cristais de esmectita podem ocorrer substituições isomórficas nas folhas tetraédricas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e nas folhas octaédricas de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , de forma isolada ou em combinação. O número de cátions que ocupam as posições dentro da folha octaédrica determina se um mineral de argila é di ou trioctaedral. Se  $\text{Al}^{3+}$  está presente na folha octaédrica, então o mineral é dioctaedral. Se o  $\text{Mg}^{2+}$  está presente temos um mineral trioctaedral. De acordo com a Figura 6, dependendo da posição e da natureza do átomo isomorficamente substituído tem-se a formação de diferentes argilominerais no grupo das esmectitas.





**Figura 6 – Estrutura cristalina da esmectita.**

**Fonte: Hussin et al. (2011).**

As substituições isomórficas, juntamente com as ligações partidas nas arestas dos cristais, geram deficiências de cargas positivas nos mesmos que são compensadas por cátions trocáveis. O parâmetro que define a capacidade de troca de cátions é a capacidade de troca catiônica (CTC) expressa em meq/100g.

Outra característica muito importante dos argilominerais do grupo das esmectitas é a elevada área de superfície específica (quando comparada a argilominerais de outros grupos).

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

Luz et al. (2003) estudaram bentonitas brasileiras naturais e encontraram valores de área de superfície específica entre 51 e 98 m<sup>2</sup>/g, CTC entre 54 e 106 meq/100 g e inchamento livre de 6 a 25%.

### 3.6.1 Técnicas de ativação de argilas

Pode-se definir ativação como a aplicação de tratamentos químicos ou físicos em determinados tipos de argilas com o objetivo de alterar suas propriedades, desenvolvendo uma capacidade específica, necessária a um determinado objetivo como a remoção de pigmentos e impurezas presentes em óleos vegetais.

#### 3.6.1.1 Tratamento com ácidos inorgânicos fortes

O tratamento de argilas mediante o emprego de ácidos inorgânicos fortes para obtenção de terras para branqueamento de óleos vegetais é um dos tratamentos mais comuns aplicados pela indústria. Em linhas gerais promove a substituição dos cátions trocáveis por H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>, dissolve impurezas presentes nas argilas e dissolve íons metálicos da folha octaédrica (SOUZA SANTOS, 1992). Essas modificações geram um produto com maior área de superfície específica, aumentam o tamanho e o volume de poros, e aumentam a acidez da superfície e a disponibilidade de sítios de Lewis e Brönsted.

#### 3.6.1.2 Tratamento com ácidos orgânicos

Enquanto o tratamento de argilas com ácidos inorgânicos fortes promove um grau elevado de ataque ácido à estrutura da argila (destruição parcial ou total a estrutura), o emprego de ácidos orgânicos é um tratamento bem menos agressivo à estrutura da argila. A área de superfície específica é menor, pois o tratamento com ácidos orgânicos dissolve pouco a folha octaédrica.

De acordo com Husin et al. (2011) o critério de escolha entre o tratamento com ácidos inorgânicos e orgânicos depende das condições de processamento (concentração do ácido, tempo de tratamento e temperatura de tratamento), do tipo de argila disponível e das características esperadas da argila após o tratamento ácido.

#### 3.6.1.3 Tratamento básico

Segundo a literatura, o tratamento básico de argilas destinadas a clarificação de óleos não é tão efetivo quanto o tratamento ácido.

Novikova e Korsakov (2003) constataram que o tratamento com hidróxido de sódio diminui o poder de descoramento de uma argila quando comparada ao seu estado natural (antes do tratamento).

Okwara e Osoka (2006) observaram que o tratamento com hidróxido de sódio desenvolveu a capacidade de descoramento de óleo de palma de um determinado tipo de argila. No entanto, esta capacidade foi muito inferior à capacidade de descoramento da mesma argila tratada com ácido.

Segundo Hussin (2011) a motivação para utilizar hidróxido de sódio na obtenção de argilas clarificantes para óleos vegetais está diretamente relacionada à busca da diminuição dos custos de produção destes produtos.

#### 3.6.1.4 Argilas organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais (PAIVA et al., 2008). A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (KAKEGAWA & OGAWA, 2002). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d (001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA et al., 2008).

Atualmente, uma aplicação de destaque das argilas organofílicas está na área de nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas (MARKARIAN, 2005). A eficácia comprovada de bentonitas organofílicas na preparação dos nanocompósitos poliméricos se deve à sua origem natural e baixo custo, à elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes, temperaturas empregadas em polimerização e temperaturas e atrito do processo de extrusão (PAIVA et al., 2008).

Argilas organofílicas foram preparadas para aplicação na clarificação de óleos vegetais. Gunawan et al. (2010) utilizaram brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA) e sulfonato de alquilbenzeno linear

(SAL) na organofilização de uma bentonita. Os resultados apresentados indicam maior eficiência na clarificação de óleo de palma para a bentonita organofilizada com SAL.

### 3.6.1.5 Pilarização de argilas

Argilas pilarizadas, também conhecidas como PILC (*pillared interlayer clay*), são argilas com uma estrutura cristalina porosa permanente, grande superfície específica, propriedades ácidas e estáveis termicamente (KLOPROGGE, 1998). A porosidade permanente é obtida pela intercalação de polioxicações que, após tratamento térmico, formam uma galeria de “pilares” entre as camadas estruturais dos argilominerais (VAUGHAN et al., 1979).

Morales Carrera et al. (2009) estudaram a pilarização e ativação ácida de argilas bentoníticas da península de Santa Helena no Equador para utilização como descolorante de óleo de soja. Os resultados foram satisfatórios para remoção de clorofila e betacaroteno.

### 3.6.1.6 Tratamento térmico de argilas

A estrutura e a composição das argilas podem ser modificadas mediante um tratamento térmico. As temperaturas em que ocorrem estas modificações variam muito em função do grupo do argilomineral termicamente modificado. Até mesmo argilominerais de um mesmo grupo podem apresentar diferentes temperaturas de modificação. Outro aspecto que deve ser considerado é o tamanho das partículas e o regime de tratamento térmico ao qual os argilominerais são submetidos. Tais aspectos influenciam diretamente no tipo de modificação sofrida pelos argilominerais quando submetidos a um tratamento térmico.

Basicamente dois fenômenos ocorrem durante o aquecimento de um argilomineral: desidratação e desidroxilação. Enquanto a desidratação é um fenômeno físico, que consiste na perda de água absorvida sem alteração estrutural, a desidroxilação apresenta-se como um fenômeno químico, onde há alterações na estrutura do argilomineral. (SARIKAYA ET AL., 2000)

A porosidade dos argilominerais está diretamente ligada ao seu teor de água. Quando o argilomineral é submetido ao aquecimento, a água no interior dos poros é expulsa por evaporação, contribuindo para o aumento da área específica livre do material.

Segundo Heller-Kallai (2006), a acidez de Brønsted presente nas esmectitas deriva da dissociação da água que é diretamente coordenada

aos cátions trocáveis. A força ácida aumenta com o poder de polarização da água que os cátions trocáveis possuem, ou seja, com a diminuição do seu tamanho e com o aumento da carga do cátion trocável. Quanto menor a quantidade de água de hidratação, maior é a polarização das moléculas restantes e, portanto, maior a sua capacidade de doar prótons. Quando completamente desidratado, o cátion trocável também atua como ácido de Lewis.

### 3.6.2 Montmorilonitas ativadas por ácidos inorgânicos

Montmorilonitas ativadas por ácido, na quase totalidade, são utilizadas em refino de óleos e gorduras comestíveis; óleos, gorduras e ceras industriais; sabões e sabonetes para toalete e usos específicos; componentes orgânicos de vernizes e tintas; reciclagem de óleos lubrificantes para motores à explosão; e purificação de óleos isolantes para transformadores e turbinas elétricas (VIEIRA COELHO et al., 2007; PILUSKI & HOTZA, 2008). O tratamento ácido é uma das modificações químicas mais comuns para obtenção de terra de branqueamento (HUSSIN et al., 2011).

É importante destacar que não somente os argilominerais esmectíticos do tipo montmorilonita que podem ser ativados por tratamento com ácidos inorgânicos fortes. Srasra & Trabelsi-Ayedi (2000) estudaram as propriedades da glauconita ativada com ácido. Balci (1999) estudou os efeitos do aquecimento e tratamento ácido na distribuição de tamanhos dos poros em uma sepiolita. Myriam, Suárez e Martin-Pozas (1998) identificaram as modificações na estrutura de paligorsquitas e sepiolitas após o tratamento com ácido. Embora haja estudos que utilizam outros tipos de argilominerais para ativação com ácido, quase a totalidade da produção mundial de argilominerais ácido-ativados se refere a montmorilonitas.

A ativação ácida pode ser feita em uma montmorilonita mono ou policatiônica, não importando quais sejam os cátions. Contudo, considerando o fato de que a montmorilonita cálcica ou policatiônica, sendo  $\text{Ca}^{2+}$  o cátion trocável predominante, é de ocorrência mais frequente e com o menor preço, a ativação ácida (com ácido sulfúrico ou clorídrico) é usualmente feita em bentonitas cálcicas (VIEIRA COELHO et al., 2007). Segundo Valenzuela Díaz & Souza Santos (2001) não há evidência direta de que montmorilonitas sódicas não possam gerar material adsorvente de pigmentos presentes em óleos vegetais após tratamento com ácidos inorgânicos fortes. Porém, as montmorilonitas sódicas apresentam dificuldades durante o processo de

ativação, pois criam suspensões de elevada viscosidade e, conseqüentemente, necessitam de baixa concentração de sólidos para escoar, além de apresentarem dificuldade com as operações de mistura e transporte da suspensão ácida.

O processo de ativação consiste na formação de uma mistura de água, argila e ácido (geralmente ácido sulfúrico) com proporções previamente definidas em um reator. A mistura é mantida sob agitação e aquecimento por um determinado tempo. Terminado o tempo de ativação, a argila passa por uma lavagem que tem por objetivo retirar o excesso de ácido. Após a lavagem a argila ativada é seca, triturada e embalada.

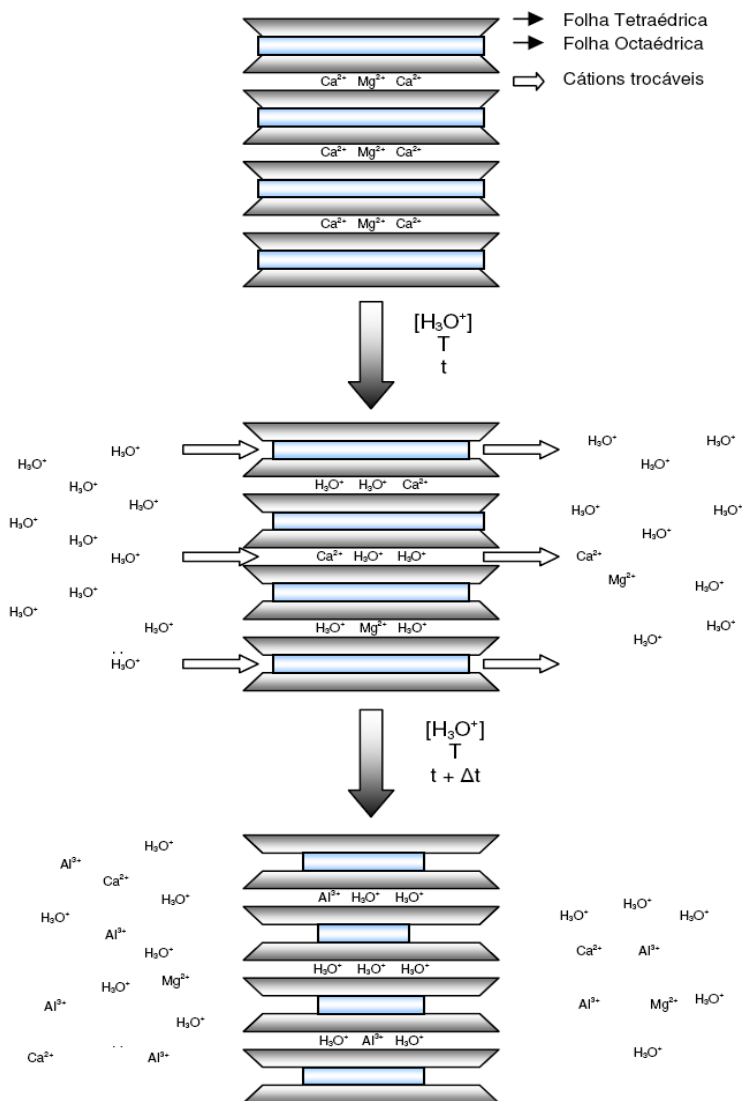
O tratamento com ácidos serve para três objetivos: dissolver alguma impureza da bentonita (calcita ou gipsita); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio  $H_3O^+$ ; dissolver, nas folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  (VIEIRA COELHO & SOUZA SANTOS, 2007).

Alterações morfológicas importantes acontecem na estrutura cristalina da montmorilonita durante e após a ativação ácida. Os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam-se e ficam como em um leque aberto (são constituídos por folhas flexíveis e moles de ácido silícico). Entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Os cátions trocáveis originais são substituídos por  $Al^{3+}$  e  $H^+$  hidratados. Os diâmetros dos poros aumentam e o seu volume interno fica mais facilmente acessível a líquidos e gases. Tanto a área específica dos cristais quanto o seu “poder descorante” (*bleaching performance*) aumentam até atingir valores máximos (que são dependentes da argila original) e, depois, ambos diminuem com o tempo de ataque por ácido.

Para Teixeira-Neto & Teixeira-Neto (2009), as propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica.

De acordo com Madejova et al. (1998) o poder de branqueamento depende dos parâmetros do processo de ativação (concentração de ácido, temperatura e tempo). A composição da camada octaédrica do argilomineral afeta substancialmente sua estabilidade contra o ataque ácido. Camadas trioctaedrais (compostas por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) dissolvem mais rapidamente do que as camadas dioctaedrais (compostas por  $Al^{3+}$ ).

Na Figura 7 são apresentadas as etapas de ativação e as modificações sofridas pela estrutura da argila ao longo do tempo de ativação.



**Figura 7 – Modificações estruturais na argila ácido-ativada.**

Fonte: Autor (2013).

### 3.6.3 Características superficiais das argilas ácido-ativadas

#### 3.6.3.1 Área de superfície e características dos poros

O aumento da área de superfície específica e volume dos poros incrementam a capacidade de adsorção de pigmentos pela argila.

A área de superfície específica, o volume, tamanho e distribuição de poros são parâmetros que afetam diretamente a capacidade de uma argila remover os pigmentos presentes em óleos vegetais. Esses parâmetros podem ser modificados mediante tratamento com ácidos inorgânicos fortes.

Noyan et al. (2007) relataram os efeitos da ativação de uma bentonita com ácido sulfúrico. Concluíram que o poder de clarificação aumenta com o incremento da área de superfície específica, acidez de superfície e porosidade, sendo que este último parâmetro apresentou-se como o mais importante.

A capacidade de adsorção de um determinado tipo de argila depende da acessibilidade das moléculas dos pigmentos nos poros da mesma. Consequentemente, o tamanho dos poros da argila é de fundamental importância para que ocorra a remoção dos pigmentos (BABAKI et al., 2008). De acordo com Gregg e Sing (1982), os poros são classificados em microporos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro superior a 50 nm). Os macroporos (localizados entre partículas) têm participação insignificante nos processos de adsorção quando comparados aos microporos e mesoporos (localizados dentro das partículas). (BABAKI et al., 2008).

Segundo Díaz e Souza Santos (2001), quanto menores forem as partículas de argila, maior será a área de superfície externa que a mesma apresentará e, portanto maior a capacidade de clarificação desta argila. Como consequência, a taxa de filtração e a retenção de óleo na argila poderão ser negativamente afetadas (baixa taxa de filtração e alta retenção de óleo). Por isso, é necessário um controle rigoroso da distribuição granulométrica da argila ativada para que se tenham partículas suficientemente finas que apresentem eficiência adequada na remoção de pigmentos, com taxa de filtração adequada e correspondente a um nível reduzido de partículas ultrafinas.



### 3.6.3.2 Sítios ativos de interação presentes nas argilas

A superfície menos reativa encontrada em uma argila sob condições normais é a superfície neutra de siloxano. Ocorre em filossilicatos 2:1 que não sofreram substituição isomórfica e na face do Si tetraédrico do grupo dos caulins. Os átomos de oxigênio da superfície do siloxano são bases fracas de Lewis (doador de um par de elétrons) e não são capazes de interagir com a água (GIESE & VAN OSS, 1993; MICHOT et al., 1994; CHARNAY et al., 2001).

A folha tetraédrica e a folha octaédrica frequentemente têm seus átomos substituídos por átomos de menor valência nos minerais do tipo 2:1. Esse fenômeno é denominado de substituições isomórficas e resulta em uma carga resultante negativa no cristal (GRIMSHAW, 1971). De acordo com Madejova et al. (1998), as substituições isomórficas promovem a geração dos mais importantes sítios ativos presentes nas superfícies de uma argila.

Substituições isomórficas na folha octaédrica geram uma deficiência de carga deslocada (distribuída por 10 átomos de oxigênio basal) enquanto as substituições isomórficas na folha tetraédrica geram uma deficiência de carga mais localizada (distribuída por 3 átomos de oxigênio basal) (JOHNSTON, 1996).

Sposito et al. (1999) reportaram que quando ocorrem substituições isomórficas na folha octaédrica o caráter de base de Lewis da superfície de siloxano é reforçado.

O excesso de carga negativa é distribuído por todos os átomos de oxigênio da superfície, tornando a superfície da argila altamente ácida. Quanto à adsorção de espécies polares e orgânicas eletricamente carregadas, a localização (folha tetraédrica ou octaédrica) das substituições isomórficas nos minerais 2:1 terá grande influência (SCHOONHEYDT & JOHNSTON, 2006).

Para equilibrar a carga negativa gerada pelas substituições isomórficas, são adsorvidos nas faces do cristal de argila cátions compensadores de carga. Quanto menor o raio e maior a carga do cátion adsorvido, maior será a capacidade de o cátion gerar sítios de Brønsted após sua hidratação. Nas bordas dos cristais podem existir cátions gerados por ligações quebradas. Estes cátions também contêm sítios de Brønsted após a hidratação. As moléculas de água polarizada em torno dos cátions trocáveis e dos átomos não coordenados podem doar prótons mais facilmente para solutos orgânicos (FERNANDES, 2007). Cátions trocáveis e átomos não coordenados sem hidratação apresentam-se como sítios ácidos de Lewis (MORENO & RAJAGOPAL, 2009).

A acidez de Lewis nas argilas é atribuída a átomos de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  presentes nas bordas quebradas dos cristais. Embora a superfície das bordas represente apenas 10% da superfície total do cristal, é suficiente para proporcionar propriedades ácidas significativas as argilas (THENG, 1974; LAMBERT & PONCELET, 1997).

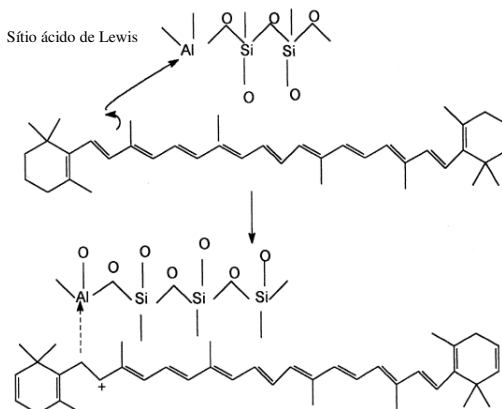
Outro tipo de sítio ativo presente em argilas está relacionado à presença de grupos hidroxila Si-OH, Al-OH e Mg-OH na superfície. Esses grupos, quando expostos a um pH baixo, são protonados, funcionando como sítios ácidos de Brønsted (SCHOONHEYDT & JOHNSTON, 2006).

#### 3.6.4 Interação entre pigmentos vegetais e superfície da argila

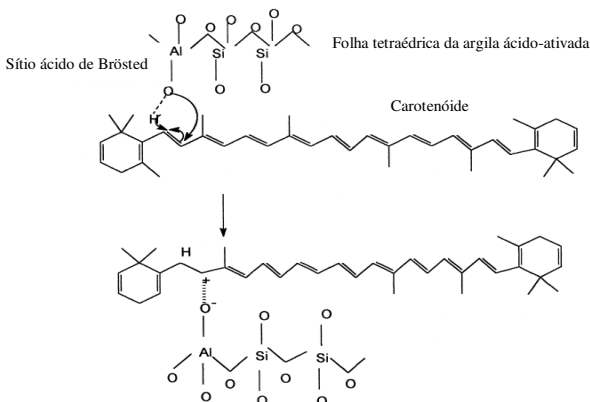
Considerando que os pigmentos presentes nos óleos vegetais são clorofila e betacaroteno, alguns autores propuseram mecanismos de interação entre a superfície das argilas ácido-ativadas e as moléculas dos pigmentos.

A molécula de betacaroteno ataca a superfície da argila na forma de um íon de carbono, formando ligações coordenadas com os sítios de Lewis (Figura 8) ou formando ligação de hidrogênio com os sítios de Brønsted (Figura 9) presentes na argila ativada (SARIER & GÜLER, 1989).

Ahmad et al. (2009) verificaram os aspectos termodinâmicos da adsorção de moléculas de betacaroteno na superfície de sílica gel e do adsorvente comercial floristil. O valor de  $\Delta H$  positivo indicou que a adsorção é um processo de natureza endotérmica. Verificaram ainda que o valor negativo de  $\Delta G$  indica que a adsorção de betacaroteno é um processo espontâneo para os adsorventes utilizados.



**Figura 8 – Mecanismo de adsorção do beta-caroteno nos sítios de Lewis.**  
**Fonte: Srasra & Trabelsi-Ayedi (2000).**



**Figura 9 – Mecanismo de adsorção do betacaroteno nos sítios de Brønsted.**  
**Fonte: Srasra & Trabelsi-Ayedi (2000).**

Mokaya et al. (1994) observaram que há dependência da acidez de Brønsted na capacidade de adsorção de clorofila na argila ativada. Eles propuseram dois mecanismos para este fenômeno, que podem ocorrer separados ou em combinação:

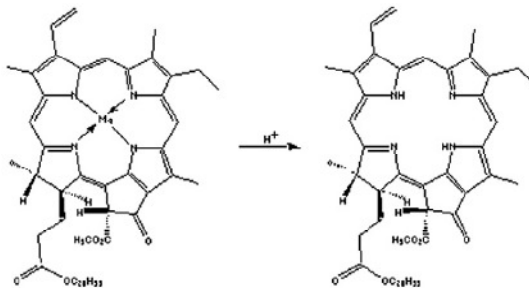
- A transferência de um próton (ou prótons) a partir da superfície da argila para a molécula de clorofila presente no óleo vegetal, torna a molécula eletricamente carregada com uma carga líquida positiva. Essa característica faz com que a mesma seja presa a

superfície negativa da argila por forças eletrostáticas. Quanto maior o número de prótons maior o número de moléculas de clorofila que poderão ser protonadas antes da adsorção.

- Adsorção de moléculas de clorofila não protonadas por sítios ácidos da superfície nos sítios de Brønsted no interior dos poros da argila. Para que haja a difusão das moléculas para o interior da argila é necessário volume e tamanho de poros adequados.

Mokaya et al. (1994) concluíram que a adsorção de clorofila em argilas ácido-ativadas é dependente da acidez de Brønsted presente nas argilas. Analisando a argila ácido-ativada carregada com moléculas de clorofila adsorvidas observou-se de fato que os sítios de Brønsted são aqueles que interagem com a clorofila. Pelo fato de que as moléculas são protonadas e em seguida adsorvidas por forças eletrostáticas, a carga negativa de superfície da argila é muito importante.

Sabah (2007) propôs que há a protonação de moléculas de clorofila por grupos hidroxila Si-OH, formando sítios de Brønsted do tipo Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, como observado na Figura 10.



**Figura 10 – Protonação da molécula de clorofila.**

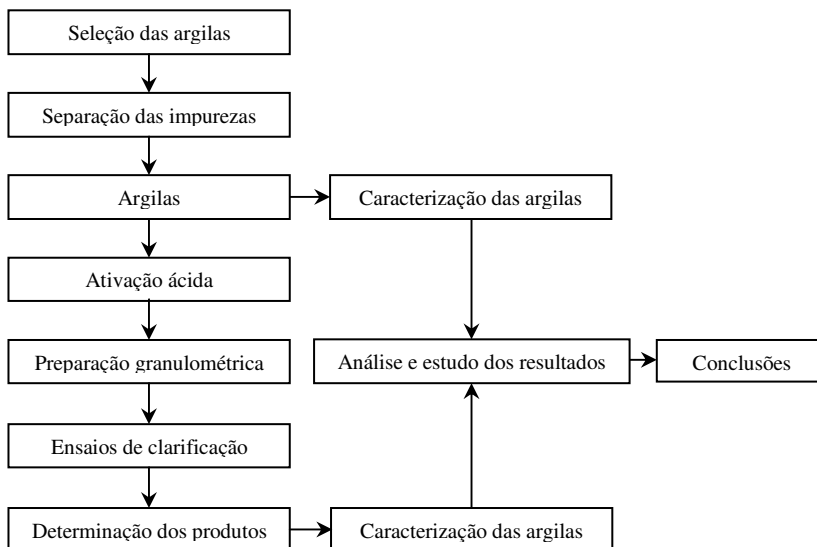
**Fonte: Sabah (2007).**

As moléculas de clorofila protonadas são adsorvidas por forças eletrostáticas na superfície da argila carregada negativamente.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 FLUXOGRAMA DO PLANEJAMENTO DO ESTUDO

Na Figura 11 são apresentadas as etapas do estudo.



**Figura 11 – Fluxograma do planejamento do estudo.**

### 4.2 SELEÇÃO DAS ARGILAS

De acordo com as informações disponíveis na literatura, quase que a totalidade das argilas descorantes produzidas industrialmente é obtida a partir do tratamento de esmectitas com ácidos inorgânicos fortes. As esmectitas são argilominerais do tipo 2:1 (duas folhas tetraédricas de sílica unidas por uma folha octaédrica de alumina). No entanto, em paralelo com a produção industrial, há estudos que sugerem que qualquer argilomineral com estrutura do tipo 2:1 desenvolve poder descorante após ativação ácida (SRASRA & TRABELSI-AYEDI, 2000; BALCI, 1999; MYRIAM, SUÁREZ e MARTIN-POZAS, 1998. Com base nessa premissa, foram selecionados 5 tipos bentonitas disponíveis no mercado (amostras de 2 kg de cada tipo), identificadas como bentonita rosa, verde, cinza, creme e vermelha.

## 4.3 PREPARAÇÃO DAS ARGILAS

### 4.3.1 Purificação das amostras de argila

As argilas são compostas, geralmente, de uma mistura de argilominerais associadas a impurezas (quartzo, feldspatos, calcário, entre outros). A impureza mais frequente em qualquer tipo de argila é o quartzo, uma vez que este mineral é abundante na crosta terrestre e geralmente está presente na formação geológica das argilas.

A ativação de argilas com ácidos inorgânicos fortes atua diretamente sobre a estrutura dos argilominerais, sendo as impurezas dissolvidas, consumidas ou inertes. Qualquer que seja o comportamento das impurezas frente ao tratamento ácido, essas não contribuem para o incremento do poder descorante de uma argila ácido-ativada. Portanto, o grau de pureza de uma argila (percentual de argilominerais) é um fator importante no estudo do desenvolvimento de poder descorante em uma argila submetida a um tratamento com ácido inorgânico forte. O quartzo comporta-se como um produto inerte e por isso faz-se necessária a remoção deste mineral presente na argila.

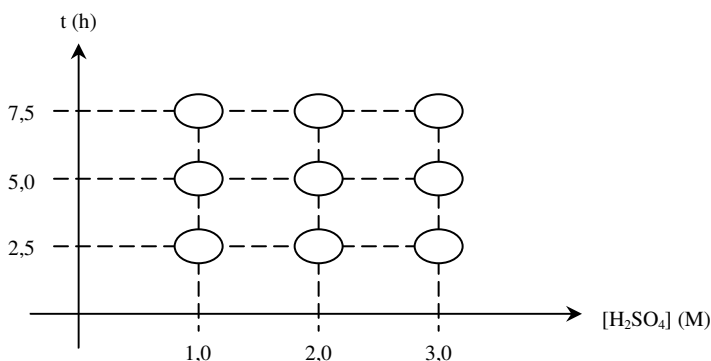
A remoção de quartzo foi feita pela dispersão da argila em água deionizada em uma proporção de 100 g de argila para 1 L de água a 80°C, passando a dispersão por uma peneira malha 400 mesh. O quartzo finamente dividido (partícula menor que 37 µm) permanece, no entanto, na amostra de argila. Essa fração foi considerada na avaliação dos resultados de ativação, uma vez que como o quartzo não contribui para a remoção de clorofila, quanto maior a fração do mesmo menor a proporção de argilominerais ativáveis por ácido.

### 4.3.2 Ativação com ácido inorgânico forte

O processo de ativação consistiu na obtenção de uma suspensão de 30% (massa de argila em relação à massa da suspensão) e adição do ácido sulfúrico concentrado (98%), mantendo o sistema água+argila+ácido com temperatura (90°C) e agitação (600 RPM) constantes por um tempo pré-determinado. Terminado o tempo de ativação a argila foi lavada para remover o excesso de acidez, secada em estufa a 60°C por 24 h. Por fim, a argila foi moída até a distribuição granulométrica desejada (100 % das partículas passante em malha 325 mesh).

### 4.3.3 Planejamento fatorial

Cada uma das cinco bentonitas pode apresentar características distintas após a ativação ácida. Por isso, o processo de ativação dos diferentes tipos de argila foi conduzido mediante a um planejamento fatorial com 2 fatores (tempo de ativação e concentração de ácido) variados em 3 níveis. Os níveis para cada fator foram selecionados com base em trabalhos publicados nessa área. Com esse planejamento fatorial de 9 corridas experimentais para cada bentonita, pretende-se obter um produto por tipo de bentonita com máximo poder de remoção de clorofila, considerando o ponto de referência a bentonita em seu estado natural.



**Figura 12 – Projeto fatorial.**

### 4.3.4 Descoramento do óleo vegetal

O óleo vegetal foi descorado pelo processo de contato da bentonita com o óleo sob agitação e temperatura constantes (600 RPM e 100°C, respectivamente) durante 20 min. Após esse tempo, o óleo foi separado da argila por filtração sob vácuo. Do óleo vegetal filtrado foi determinada a concentração de clorofila (variável resposta), através da escala Chlorophyll  $\alpha$  (escala padronizada segundo a norma AOCS Official Method Cc 13d-55 que mensura a quantidade de moléculas de clorofila em ppm contidas no óleo vegetal) no colorímetro Lovibond PFX 995. O óleo vegetal utilizado foi o óleo de soja neutro e seco fornecido pela empresa Cocamar, unidade de Maringá (PR).

### 4.3.5 Caracterização das argilas naturais e ativadas

Após o processo de separação do quartzo, as argilas selecionadas foram caracterizadas por DRX, FRX, ASE e CTC. Os produtos gerados no planejamento fatorial serão caracterizados por DRX, FRX, ASE e CTC. Os resultados obtidos serão avaliados juntamente com as caracterizações das argilas no estado natural.

Com esta metodologia pretende-se verificar se há uma técnica ou conjunto de técnicas de caracterização que consiga identificar o potencial de uma argila em seu estado natural de desenvolver poder descorante em óleos vegetais após ativação com ácido inorgânico forte.

## 4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

### 4.4.1 Difração de raios X

Para a difração de raios X (DRX), as amostras foram secas por 24 h em estufa a 60°C, desagregadas em almofariz e passadas em peneira malha 200 mesh. Os difratogramas foram obtidos no equipamento Bruker D2 Phaser, na empresa Colorminas, Içara (SC). A faixa de leitura ( $2\theta$ ) foi de 3,5 a 80° com incremento de leitura de 0,0160° a cada 0,70 s. O equipamento possui tubo de Cu com filtro de Ni, detector LynxEye® e o slit primário com abertura de 0,6 mm.

### 4.4.2 Fluorescência de raios X

As análises de fluorescência de raios X (FRX) das bentonitas naturais e ativadas foram realizadas no equipamento PW 2400 – PANalytical, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCDM) do Senai CTCmat de Criciúma (SC).

### 4.4.3 Área de superfície específica

A análise de superfície específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller). Esse método consiste na determinação do volume de gás adsorvido (geralmente nitrogênio) em uma monocamada, a partir de sua isoterma de adsorção física, sendo esta obtida à temperatura de ebulição do gás. A isoterma relaciona a quantidade do gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração de fase gasosa. Esta análise expressa a área em m<sup>2</sup>/g



disponível para que ocorram os fenômenos de adsorção (RODRIGUES, 2007).

As análises de superfície específica foram realizadas no equipamento Quantachrome NovaWin, no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE/EEL) da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.4.4 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma das propriedades básicas dos argilominerais. Pode ser um indicativo o grau de substituição isomórfica. Nas esmectitas determina a classe a qual o argilomineral pertence: sódica ou cálcica. As análises de CTC foram realizadas pelo método de espectrometria de absorção atômica no equipamento Varian AA 240 FF, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCDM) do Senai CTCmat em Criciúma (SC).



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 REMOÇÃO DE CLOROFILA

Os resultados obtidos nos ensaios de clarificação do óleo de soja com as amostras de bentonitas naturais e ativadas são apresentados na Tabela 2. Na Tabela 3 são apresentados os resultados percentuais do clorofila removido durante a clarificação. O óleo de soja neutro e seco utilizado nos ensaios de clarificação apresentou um teor inicial de clorofila de  $1,190 \pm 0,02$  ppm. Comparativamente, amostras de produtos comerciais apresentaram concentrações de clorofila residual no óleo de, respectivamente,  $0,156 \pm 0,009$  ppm (Süd Chemie 180 FF) e  $0,180 \pm 0,01$  ppm (Oil Dri Suprme ProActive).

Os resultados de clarificação das cinco amostras de bentonita que foram submetidas à ativação com ácido sulfúrico mostram que todas as amostras tiveram um incremento nas propriedades de adsorção de clorofila com a ativação ácida quando comparadas as amostras naturais (sem ativação). Comparando as amostras ativadas com os produtos comerciais pode-se observar que pelo menos em uma condição de ativação todas as bentonitas ativadas tiveram resultados compatíveis com os níveis de remoção de clorofila dos produtos comerciais.

Sendo assim, foram selecionadas as amostras com o mais alto grau de ativação (solução de ácido sulfúrico de 3 M e tempo de ativação de 7,5 h) para as caracterizações posteriores, além das amostras das bentonitas no estado natural (sem ativação).

As amostras das bentonitas no estado natural (tempo de ativação = 0 e solução ácida = 0), embora tenham apresentado capacidade de remoção de clorofila, esta não foi compatível à dos produtos comerciais.

O comportamento das bentonitas no estado natural influenciou diretamente no comportamento das mesmas após a ativação ácida. As bentonitas verde e cinza apresentaram pouca variação na capacidade de remoção de clorofila frente à intensidade da ativação ácida, isto é, mesmo em condições de ativação de mínima intensidade (solução ácida de 1 M e tempo de ativação de 2,5 h) já apresentaram valores de remoção de clorofila compatíveis com os produtos comerciais. Em contrapartida, as bentonitas rosa, vermelha e creme só apresentaram resultados satisfatórios de remoção de clorofila em condições mais intensas de ativação ácida.

**Tabela 2 - Resultados de clarificação para bentonitas naturais e ativadas.**

<i>Solução ácida (M)</i>	<i>Tempo de ativação (h)</i>	<i>Bent. Rosa: Clorofila residual (ppm)</i>	<i>Bent. Verde: Clorofila residual (ppm)</i>	<i>Bent. Cinza: Clorofila residual (ppm)</i>	<i>Bent. Creme: Clorofila residual (ppm)</i>	<i>Bent. Vermelha: Clorofila residual (ppm)</i>
0	0,0	1,031 ± 0,021	0,496 ± 0,014	0,649 ± 0,011	0,934 ± 0,014	1,052 ± 0,019
1	2,5	0,306 ± 0,011	0,137 ± 0,001	0,186 ± 0,003	0,227 ± 0,009	0,375 ± 0,011
1	5,0	0,265 ± 0,009	0,186 ± 0,006	0,173 ± 0,006	0,249 ± 0,013	0,364 ± 0,009
1	7,5	0,238 ± 0,005	0,101 ± 0,003	0,154 ± 0,005	0,247 ± 0,008	0,307 ± 0,009
2	2,5	0,151 ± 0,004	0,088 ± 0,007	0,172 ± 0,008	0,257 ± 0,011	0,356 ± 0,010
2	5,0	0,232 ± 0,003	0,099 ± 0,006	0,169 ± 0,004	0,245 ± 0,005	0,137 ± 0,008
2	7,5	0,155 ± 0,005	0,095 ± 0,009	0,134 ± 0,006	0,227 ± 0,008	0,196 ± 0,002
3	2,5	0,200 ± 0,007	0,134 ± 0,008	0,139 ± 0,001	0,258 ± 0,009	0,276 ± 0,008
3	5,0	0,170 ± 0,003	0,117 ± 0,001	0,129 ± 0,001	0,216 ± 0,011	0,300 ± 0,009
3	7,5	0,131 ± 0,009	0,132 ± 0,007	0,082 ± 0,004	0,194 ± 0,009	0,107 ± 0,003

**Tabela 3 - Resultados de remoção de clorofila para bentonitas naturais e ativadas.**

<i>Solução ácida (M)</i>	<i>Tempo de ativação (h)</i>	<i>Bent. Rosa: Remoção de clorofila (%)</i>	<i>Bent. Verde: Remoção de clorofila (%)</i>	<i>Bent. Cinza: Remoção de clorofila (%)</i>	<i>Bent. Creme: Remoção de clorofila (%)</i>	<i>Bent. Vermelha: Remoção de clorofila (%)</i>
0	0,0	13,4 ± 1,8	58,3 ± 1,2	45,5 ± 0,9	21,5 ± 1,2	11,6 ± 1,6
1	2,5	74,3 ± 0,9	88,5 ± 0,1	84,4 ± 0,3	80,9 ± 0,8	68,5 ± 0,9
1	5,0	77,7 ± 0,8	84,4 ± 0,5	85,5 ± 0,5	79,1 ± 1,1	69,4 ± 0,8
1	7,5	80,0 ± 0,4	91,5 ± 0,3	87,1 ± 0,4	79,2 ± 0,7	74,2 ± 0,8
2	2,5	87,3 ± 0,3	92,6 ± 0,6	85,5 ± 0,7	78,4 ± 0,9	70,1 ± 0,8
2	5,0	80,5 ± 0,3	91,7 ± 0,5	85,8 ± 0,3	79,4 ± 0,4	88,5 ± 0,7
2	7,5	87,0 ± 0,4	92,0 ± 0,8	88,7 ± 0,5	80,9 ± 0,7	83,5 ± 0,2
3	2,5	83,2 ± 0,6	88,7 ± 0,7	88,3 ± 0,1	78,3 ± 0,8	76,8 ± 0,7
3	5,0	85,7 ± 0,3	90,2 ± 0,1	89,2 ± 0,1	81,8 ± 0,9	74,8 ± 0,8
3	7,5	89,0 ± 0,8	88,9 ± 0,6	93,1 ± 0,3	83,7 ± 0,8	91,0 ± 0,3

## 5.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS DE CLARIFICAÇÃO

Para a análise estatística dos dados de clarificação selecionou-se a regressão linear múltipla, uma vez que Baraúna (2006) em seus estudos observou relações lineares entre os parâmetros de ativação e a capacidade de remoção de clorofila de argilas ativadas. Para a utilização desse modelo, considerou-se:

- Teor de clorofila no óleo após a clarificação como variável resposta  $y$ ;
- Tipo de bentonita como regressor  $x_1$ ;
- Solução ácida como regressor  $x_2$ ;
- Tempo de ativação como regressor  $x_3$ ;
- Interação entre solução ácida e tempo de ativação como regressor  $x_4$ ;
- Nível de confiança de 99%.

Como o regressor  $x_1$  (tipo de bentonita) apresenta um caráter qualitativo, transformou-se este regressor para uma variável quantitativa atribuindo o valor obtido no ensaio de clarificação com a bentonita no estado natural. Sendo assim, o regressor  $x_1$  passou a ser uma variável quantitativa com os seguintes valores para cada bentonita: rosa = 1,031; verde = 0,496; cinza = 0,649; creme = 0,934 e vermelha = 1,052.

Para a utilização do modelo de regressão linear múltipla considerou-se que a constante do modelo é zero (interseção com o eixo  $y$ ). Essa consideração é necessária, pois os dados de clarificação analisados por esse modelo referem-se a bentonitas ativadas e que teriam o valor da constante igual ao valor de clarificação no estado natural. Como é possível que haja uma função descontínua que divida as bentonitas no estado natural e bentonitas ativadas fez-se necessário essa consideração.

Os dados da Tabela 4 foram analisados em uma planilha eletrônica (Microsoft Office Excel 2007) com a ferramenta de análise de dados.

**Tabela 4 - Dados para a análise estatística.**

<i>Tipo de bentonita</i>	<i>Solução ácida (M)</i>	<i>Tempo de ativação (h)</i>	<i>Interação entre solução ácida e tempo de ativação</i>	<i>Clorofila (ppm)</i>
1,031	1	2,5	2,5	0,306
1,031	1	5,0	5,0	0,265
1,031	1	7,5	7,5	0,238
1,031	2	2,5	5,0	0,151
1,031	2	5,0	10,0	0,232
1,031	2	7,5	15,0	0,155
1,031	3	2,5	7,5	0,200
1,031	3	5,0	15,0	0,170
1,031	3	7,5	22,5	0,131
0,496	1	2,5	2,5	0,137
0,496	1	5,0	5,0	0,186
0,496	1	7,5	7,5	0,101
0,496	2	2,5	5,0	0,088
0,496	2	5,0	10,0	0,099
0,496	2	7,5	15,0	0,095
0,496	3	2,5	7,5	0,134
0,496	3	5,0	15,0	0,117
0,496	3	7,5	22,5	0,132
0,649	1	2,5	2,5	0,186
0,649	1	5,0	5,0	0,173
0,649	1	7,5	7,5	0,154
0,649	2	2,5	5,0	0,172
0,649	2	5,0	10,0	0,169
0,649	2	7,5	15,0	0,134
0,649	3	2,5	7,5	0,139
0,649	3	5,0	15,0	0,129
0,649	3	7,5	22,5	0,082
0,934	1	2,5	2,5	0,227
0,934	1	5,0	5,0	0,249
0,934	1	7,5	7,5	0,247
0,934	2	2,5	5,0	0,257
0,934	2	5,0	10,0	0,245
0,934	2	7,5	15,0	0,227
0,934	3	2,5	7,5	0,258
0,934	3	5,0	15,0	0,216
0,934	3	7,5	22,5	0,194
1,052	1	2,5	2,5	0,375
1,052	1	5,0	5,0	0,364
1,052	1	7,5	7,5	0,307
1,052	2	2,5	5,0	0,356
1,052	2	5,0	10,0	0,137
1,052	2	7,5	15,0	0,196
1,052	3	2,5	7,5	0,276
1,052	3	5,0	15,0	0,300
1,052	3	7,5	22,5	0,107

Os resultados obtidos na análise estatística de regressão estão apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7. A Tabela 5 apresenta os coeficientes de correlação R. O parâmetro R-quadrado pode levar a interpretações incorretas como uma medida de qualidade do ajuste para um modelo de regressão múltipla, em função do aumento do valor que a mesma sofre quando uma variável é adicionada no modelo. Neste caso, é recomendada a análise do R-quadrado ajustado, uma vez que uma nova variável adicionada ao modelo só aumentará o valor de R, se a mesma reduzir a média quadrática do erro. É uma maneira de se proteger contra ajustes em excesso; isto é, a inclusão de regressores que não são realmente úteis (Montgomery, 2007).

**Tabela 5 - Coeficientes de correlação do ajuste (primeira análise).**

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9744
R-Quadrado	0,9494
R-quadrado ajustado	0,9213
Erro padrão	0,0495
Observações	45

Para os dados avaliados, o R-quadrado ajustado apresentou valor de 0,9213, indicando que o modelo de regressão múltipla teve um ajuste satisfatório aos dados analisados. Assim, o modelo responde por 92,13% da variabilidade ao redor da média na resposta do teor de clorofila do óleo após o ensaio de clarificação para as bentonitas analisadas, por uma relação linear que envolve o tipo de bentonita (x1), solução ácida (x2), tempo de ativação (x3) e a interação entre solução ácida e tempo de ativação (x4).

A Tabela 6 apresenta o resultado estatístico da hipótese nula  $H_0$ . Na hipótese  $H_0$  as variáveis independentes x1, x2, x3 e x4 em estudo não são capazes de explicar o comportamento da variável dependente y. Nos dados analisados, a razão F apresentou valor de  $\approx 192$ , com valor p correspondente a  $1,5 \times 10^{-25}$ . Como o valor p é muito inferior ao nível de significância adotado (0,01) o teste estatístico rejeita  $H_0$ , indicando que as variáveis independentes são significativas para explicar a variância de y.

**Tabela 6 - Resultados da ANOVA (primeira análise).**

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	1,8850	0,4712	192,4563	$1,49508 \times 10^{-25}$
Resíduo	41	0,1004	0,0024		
Total	45	1,9854			

*gl*: graus de liberdade  
*SQ*: soma dos quadrados  
*MQ*: média dos quadrados  
*F*: razão F

A Tabela 7 fornece as estimativas dos coeficientes do modelo e testes estatísticos para cada coeficiente.

**Tabela 7 - Resultados da análise de regressão (primeira análise).**

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,00000	NA	NA
Tipo de bentonita (x1)	0,25024	0,02937	$1,29 \times 10^{-10}$
Solução ácida (x2)	0,01453	0,01383	0,29964
Tempo de ativação (x3)	0,00805	0,00553	0,15320
Interação entre solução ácida e tempo de ativação (x4)	-0,00831	0,00290	0,00657

Para os dados estudados foi obtida a equação (1):

$$y = 0,25024 \cdot x_1 + 0,01453 \cdot x_2 + 0,00805 \cdot x_3 - 0,00831 \cdot x_4 \quad (1)$$

Ao avaliar os testes estatísticos desse modelo (valor p na Tabela 7), percebe-se que as variáveis independentes x2 e x3 apresentam valor p superior ao nível de significância adotado (0,01). Além disso, o erro padrão dos coeficientes x2 e x3 é praticamente o valor do próprio coeficiente. Sendo assim, para os coeficientes x2 e x3 se aceita a hipótese nula H0, e podem-se excluir essas duas variáveis da equação:

$$y = 0,25024 \cdot x_1 - 0,00831 \cdot x_4 \quad (2)$$



No entanto, quando se exclui os coeficientes  $x_2$  e  $x_3$ , a equação (2) se torna inconsistente, uma vez que poderá gerar valores negativos para a presença de clorofila no óleo após o ensaio de clarificação para a máxima interação da solução ácida e tempo de ativação. Sendo assim, o modelo permaneceu com as variáveis  $x_2$  e  $x_3$ .

Outra possibilidade de abordagem é a utilização somente dos regressores  $x_1$  e  $x_4$  na análise de dados. Todas as outras considerações para a análise de regressão foram mantidas nas mesmas condições para a análise 2. Nas Tabelas 8, 9 e 10 são apresentados os resultados da análise de regressão para a segunda análise de dados somente com os regressores  $x_1$  (tipo de bentonita) e  $x_4$  (interação entre solução ácida e tempo de ativação).

**Tabela 8 - Coeficientes de correlação R (segunda análise).**

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,9730
R-Quadrado	0,9467
R-quadrado ajustado	0,9222
Erro padrão	0,0496
Observações	45

Para os dados avaliados na segunda análise, o R-quadrado ajustado apresentou valor de 0,9222, indicando que o modelo de regressão múltipla teve um ajuste satisfatório aos dados analisados e um pouco maior que o apresentado na primeira análise. Assim sendo o modelo responde por 92,22% da variabilidade na resposta do teor de clorofila do óleo após o ensaio de clarificação para as bentonitas analisadas, por uma relação linear que envolve o tipo de bentonita ( $x_1$ ) e a interação entre solução ácida e tempo de ativação ( $x_4$ ).

A Tabela 9 apresenta o resultado estatístico da hipótese nula  $H_0$ . Na hipótese  $H_0$ , as variáveis independentes  $x_1$  e  $x_4$  em estudo não são capazes de explicar o comportamento da variável dependente  $y$ . Na segunda análise, a razão F apresentou valor de  $\approx 382$ , com valor  $p$  correspondente a  $1,13 \times 10^{-27}$ . Como o valor  $p$  é muito inferior ao nível de significância adotado (0,01), o teste estatístico rejeita  $H_0$ , indicando que as variáveis independentes são significativas para explicar a variância de  $y$ . O valor da razão F e conseqüentemente o valor  $p$  apresentaram-se maior em, respectivamente, na segunda análise, quando se comparam aos resultados obtidos na primeira análise. Esse fato reforça a melhor adequação da segunda análise nesse caso.

**Tabela 9 - Resultados da ANOVA (segunda análise).**

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	1,8796	0,9398	382,1538	$1,12647 \times 10^{-27}$
Resíduo	43	0,1057	0,0025		
Total	45	1,9854			

gl: graus de liberdade

SQ: soma dos quadrados

MQ: média dos quadrados

F: razão F

**Tabela 10 - Resultados da análise de regressão (segunda análise).**

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,00000	NA	NA
Tipo de bentonita	0,28566	0,01532	$3,19 \times 10^{-22}$
Interação entre solução ácida e tempo de ativação	-0,00453	0,00113	0,00024

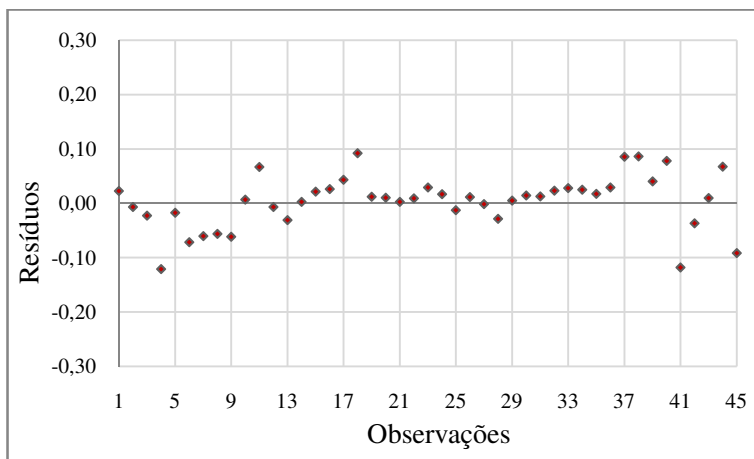
Para os dados estudados na segunda análise, é gerada a equação (3):

$$y = 0,28566 \cdot x_1 - 0,00453 \cdot x_4 \quad (3)$$

Ao serem aplicados os testes estatísticos neste modelo (valor p na Tabela 10), percebe-se que as variáveis independentes  $x_1$  e  $x_4$  apresentam valor p inferior ao nível de significância adotado (0,01). Os erros padrão dos coeficientes  $x_1$  e  $x_4$  são menores que os erros dos mesmos coeficientes na primeira análise. Sendo assim, rejeita-se a hipótese nula  $H_0$ , atribuindo as variáveis  $x_1$  e  $x_4$  significância para o modelo.

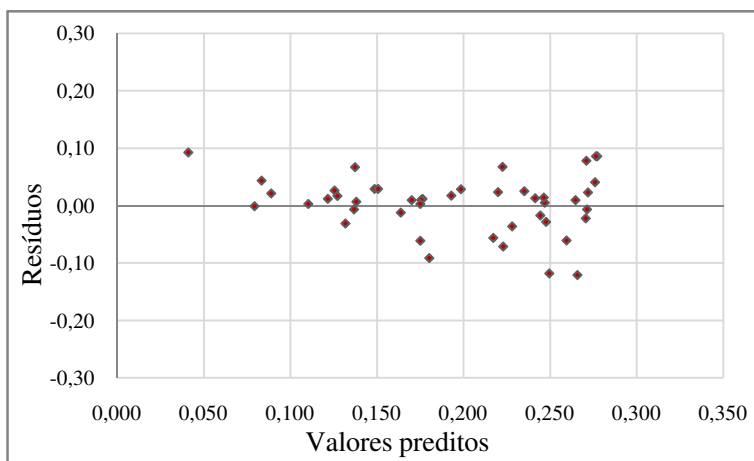
Com isso, considera-se a equação (3) como a que melhor representa a remoção de clorofila do óleo pelas bentonitas ativadas após o ensaio de clarificação para os valores de interação entre solução ácida e tempo de ativação no intervalo estudado (2,5 a 22,5).

As Figuras 13 e 14 apresentam os resíduos entre o valor medido e o valor previsto pelo modelo e os resíduos em função dos valores preditos. Na Figura 13, pode-se observar que valores previstos foram próximos dos valores reais medidos.



**Figura 13 – Resíduos entre valor medido e valor previsto.**

Ao se analisar a Figura 14, observa-se que quanto mais altos foram os valores preditos, maior é o resíduo (erro de medida), exceto em um único ponto que apresentou certa discrepância (primeiro ponto da esquerda para direita). Esse fato sugere que o erro percentual se mantém constante independente do valor previsto.



**Figura 14 – Resíduos em função dos valores preditos.**

O modelo obtido na segunda análise se mostra bastante útil na prospecção de bentonitas para ativação e posterior aplicação na remoção de clorofila de óleo de soja. A partir do poder de remoção de clorofila da bentonita no estado natural pode-se prever a intensidade da ativação (tempo e solução ácida) necessária para obter produtos com poder de remoção de clorofila compatíveis com os produtos comerciais. Esse fato contribui para a escolha de uma bentonita em detrimento a outra, uma vez que a intensidade do tratamento será responsável por uma grande parte do custo de produção destes produtos. Tendo este conhecimento, é possível estimar a rentabilidade na produção destes materiais.

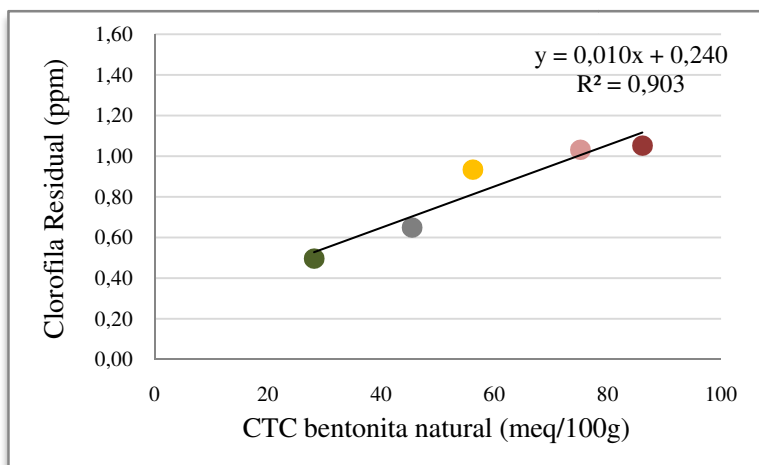
### 5.3 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

A Tabela 11 apresenta os resultados do ensaio de CTC para as bentonitas naturais e ativadas.

**Tabela 11 - CTC das bentonitas naturais e ativadas.**

<i>Amostras</i>	<i>CTC (meq / 100 g)</i>				
	<i>Na<sup>+</sup></i>	<i>K<sup>+</sup></i>	<i>Ca<sup>2+</sup></i>	<i>Mg<sup>2+</sup></i>	<i>Total</i>
Rosa Natural	1,42	0,24	56,16	17,34	75,16
Rosa Ativado	0,52	0,13	5,21	11,25	17,10
Verde Natural	0,72	2,80	19,52	5,11	28,15
Verde Ativado	0,48	1,12	1,38	2,53	5,50
Cinza Natural	5,45	0,70	16,46	22,83	45,43
Cinza Ativado	0,53	0,16	0,91	< 0,01	1,60
Creme Natural	14,39	0,93	20,64	20,23	56,18
Creme Ativado	0,64	0,24	1,35	5,17	7,39
Vermelho Natural	6,85	0,24	60,80	18,24	86,13
Vermelho Ativado	0,41	0,17	9,39	13,42	23,39

Ao avaliar as bentonitas naturais constata-se que há grande variação nos valores apresentados para CTC. Os valores de CTC para as bentonitas no estado natural apresentam uma forte correlação com a clorofila residual no óleo após os ensaios de clarificação utilizando as mesmas (gráfico da Figura 15). Em contrapartida, a clorofila residual após os ensaios de clarificação utilizando bentonitas ativadas não apresentaram correlação com a CTC da bentonita no estado natural (gráfico da Figura 16).

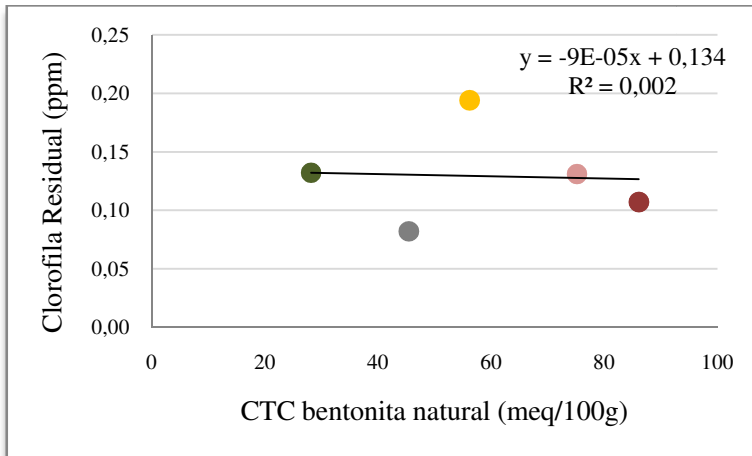


**Figura 15 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas naturais em função da CTC das bentonitas naturais.**

Os cátions trocáveis predominantes nas amostras de bentonitas naturais foram o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Portanto, o presente estudo utilizou amostras de bentonita de acordo com a indicação do estudo de Vieira Coelho & Souza Santos (2007). A bentonita creme apresentou o maior valor de  $\text{Na}^+$  como cátion trocável e por isso apresentou maiores dificuldades no processamento (elevada viscosidade da suspensão durante a ativação) confirmando os resultados obtidos por Valenzuela Díaz & Souza Santos (2001).

As bentonitas ativadas apresentaram diminuição pronunciada da CTC para os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , sendo esses cátions substituídos por  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  conforme previsto (VIEIRA COELHO & SOUZA SANTOS, 2007; TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009; HUSSIN ET AL., 2011). Ainda assim, as bentonitas rosa e vermelha conservaram parte da CTC, indicando que poderiam ser

submetidas a condições de ativação mais severas para a completa substituição dos cátions terrosos e alcalino-terrosos por  $Al^{3+}$  e  $H_3O^+$ , incrementando o poder de remoção de clorofila.



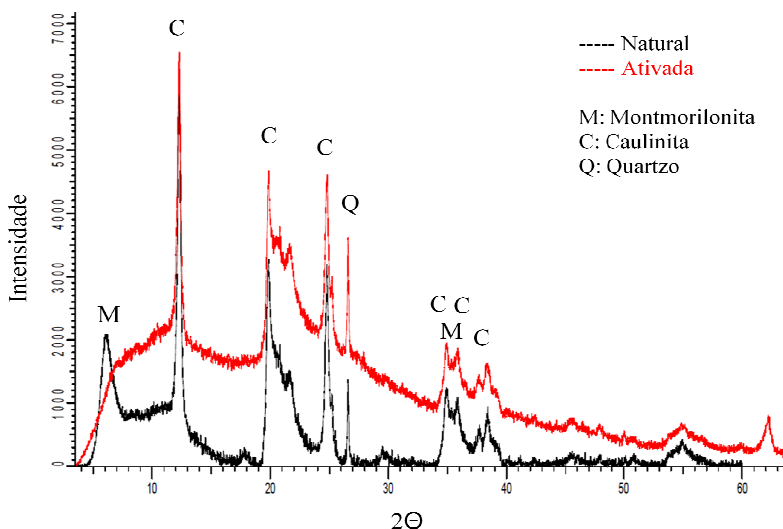
**Figura 16 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas ativadas em função da CTC das bentonitas naturais.**

#### 5.4 ANÁLISE MINERALÓGICA

Foram detectadas fases de montmorilonita (PDF 00-003-0015), quartzo (PDF 00-001-0649) e caulinita (PDF 00-001-0527), sendo a última fase a predominante na bentonita rosa no estado natural (Figura 17).

Na bentonita rosa ativada houve uma redução nos picos que indicam que grande parte do material tornou-se amorfo pela ação do ataque ácido. Embora tenha havido uma redução da cristalinidade do material, foram preservados cristais de montmorilonita e caulinita, além da acentuada presença de quartzo.

Os difratogramas de DRX comprovam a hipótese levantada na análise de CTC (preservação de parte da CTC em função da presença de cristais de esmectita na bentonita rosa ativada).



**Figura 17 – DRX bentonita rosa.**

A bentonita verde no estado natural apresentou fases de caulinita (PDF 00-058-2028), mica/ilita interestratificada, montmorilonita (PDF 00-002-0239), ilita (PDF 00-058-2015) e quartzo (PDF 01-075-8322) que é a fase predominante (Figura 18).

As fases presentes na bentonita verde ativada foram caulinita, mica/ilita interestratificada e quartzo, com diminuição na intensidade dos picos.

A ausência de um pico em  $2\theta$  igual a 6 (pico característico de argilominerais do grupo das esmectitas) na bentonita verde natural, deve-se provavelmente a um excesso de temperatura durante a secagem na preparação da amostra. Isso faz com que a distância interplanar seja diminuída, fazendo com que a difração apresente picos característicos do grupo das esmaectitas em ângulos  $2\theta$  maiores que 6.

A bentonita cinza no estado natural apresentou fases de caulinita (PDF 00-001-0527), quartzo (PDF 00-001-0649) e montmorilonita (PDF 00-003-0015) (Figura 19).

A bentonita cinza ativada apresentou fases de caulinita e quartzo. Os cristais de montmorilonita foram destruídos durante a ativação, uma vez que não houve picos referentes a estes cristais no material ativado,

além da drástica redução de CTC observada quando se comparam o material natural e ativado.

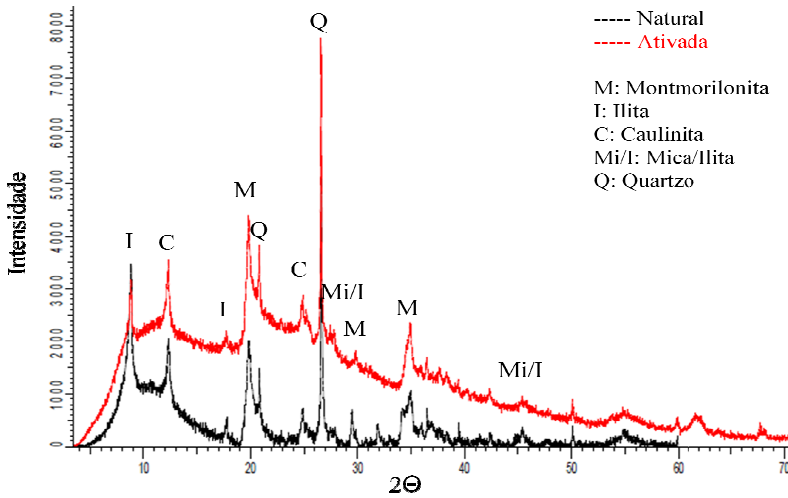


Figura 18 – DRX bentonita verde.

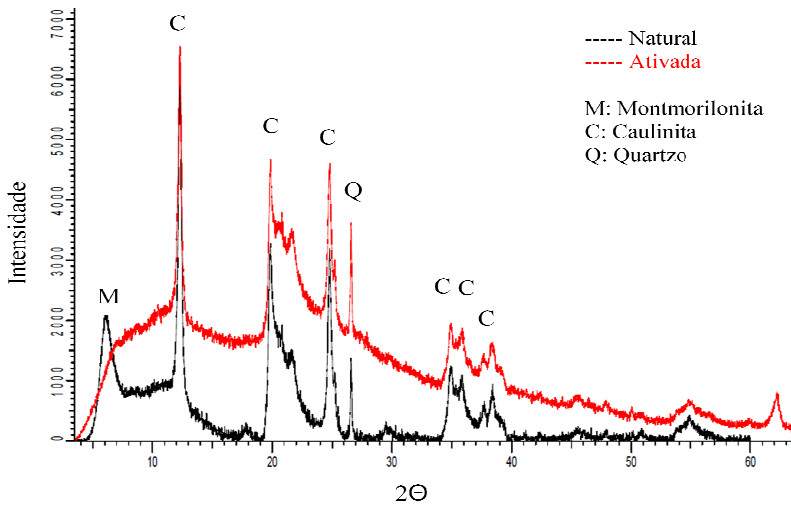
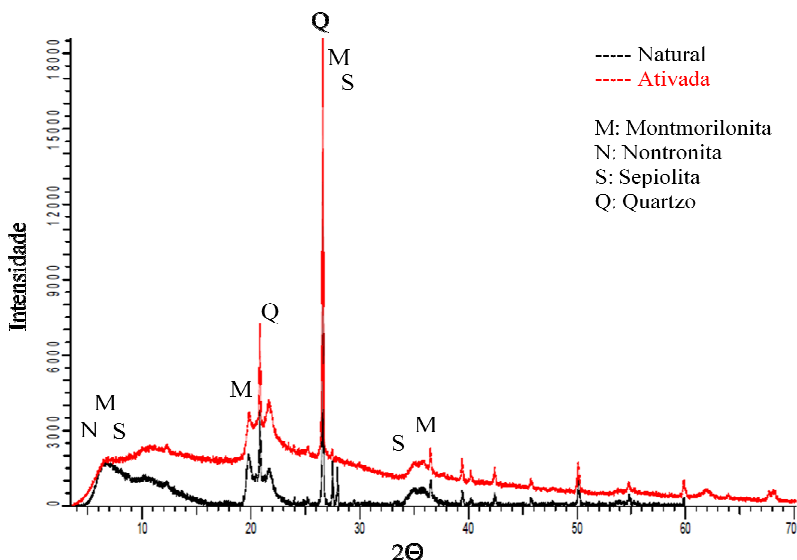


Figura 19 – DRX bentonita cinza.



As fases cristalinas presentes na bentonita creme no estado natural (Figura 20) são esmectita na forma de nontronita (PDF 00-058-2026), esmectita na forma de montmorilonita (PDF 00-013-0259), sepiolita (PDF 00-029-0863) e quartzo (PDF 01-075-8322).

Após a ativação foi identificado quartzo na bentonita creme e houve diminuição nos picos referentes à esmectita e sepiolita, indicando que o tratamento ácido destruiu parcialmente esses cristais.

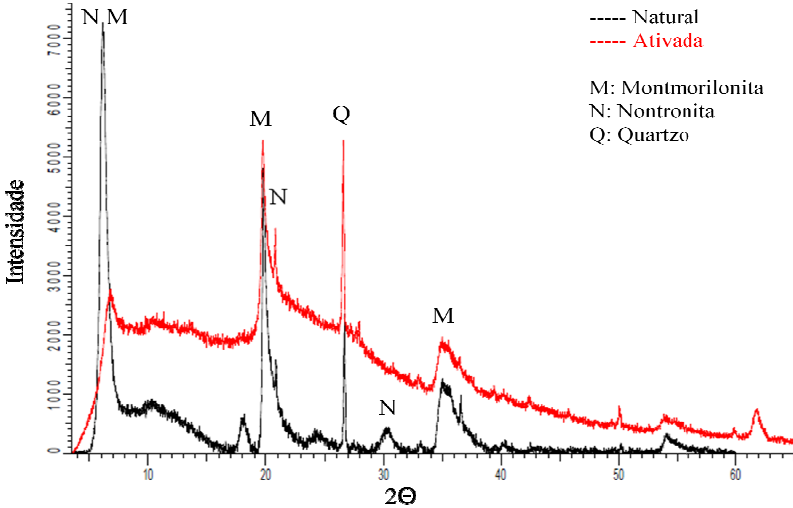


**Figura 20 – DRX bentonita creme.**

A bentonita vermelha no estado natural (Figura 21) foi a que apresentou o maior teor de esmectita. As fases presentes identificadas neste material foram esmectita na forma de nontronita (PDF 00-058-2026), esmectita na forma de montmorilonita (PDF 00-029-1498) e quartzo (PDF 00-003-0419) que apresentou picos com intensidade baixa. A fase predominante foi a esmectita na forma de montmorilonita. Após o processo de ativação ácida, a bentonita vermelha apresentou diminuição nos picos de esmectitas (nontronita e montmorilonita) indicando que esses cristais foram parcialmente destruídos durante a ativação ácida.

Assim como a bentonita rosa, a vermelha conservou parte dos cristais de esmectita, informação também corroborada pela preservação

de parte da CTC do material natural no material ativado. Mesmo assim observa-se uma diminuição expressiva do pico para  $2\theta$  igual a 6 (pico característico de argilominerais do grupo das esmectitas). Os picos referentes ao quartzo aumentaram de intensidade.



**Figura 21 – DRX bentonita vermelho.**

As bentonitas naturais selecionadas para o estudo apresentaram pelo menos um mineral do tipo 2:1 que é aplicado industrialmente na obtenção de bentonitas ácido-ativada para a remoção de clorofila do óleo de soja: a esmectita. Em alguns casos minerais do tipo 2:1 como illita, sepiolita, mica/illita interestratificada, podem também ser destinados a esta finalidade (SRASRA & TRABELSI-AYEDI, 2000; BALCI, 1999).

Para todas as bentonitas ativadas houve perda de cristalinidade (diminuição do número e da intensidade dos picos) estando estes resultados de acordo as modificações estruturais propostas por Madejova et al. (1998). A remoção de átomos octaédricos da estrutura das bentonitas faz com que haja perda de cristalinidade. Quanto mais severo for o tratamento, maior a probabilidade de haver somente quartzo após a ativação ácida (que foi o caso da bentonita creme ativada) (MADEJOVA et al., 1998).

## 5.5 ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 12 apresenta a análise química das bentonitas naturais e ativadas. Para todas as bentonitas, após a ativação, houve um decréscimo nos percentuais de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , em função de a ativação ácida remover os cátions trocáveis, substituindo-os por  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  (proveniente da dissolução da folha octaédrica) (VIEIRA COELHO & SOUZA SANTOS, 2007).

Percebe-se ainda que as bentonitas apresentaram após a ativação percentuais menores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , confirmando a expectativa teórica de remoção destes átomos das folhas octaédricas (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009).

Nas bentonitas naturais verde, cinza e creme, observam-se percentuais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maiores que nas bentonitas naturais rosa e vermelha. Esses teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode indicar que essas argilas apresentam um caráter de bentonitas trioctaedrais, quando o Fe substitui o Al na folha octaédrica. Outra característica das bentonitas verde, cinza e creme que indica que possuem caráter trioctaedral é que apresentaram perdas significativas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  após a ativação, sugerindo que estes átomos estavam alocados na folha octaédrica. Além disso, essas três bentonitas apresentaram maior poder de remoção de clorofila em condições mais brandas de ativação (1 M e 2,5 h) quando comparadas as bentonitas rosa e vermelha. Isso sugere que foram mais rapidamente dissolvidas pelo ataque ácido, estando de acordo com o comportamento de camadas trioctaedrais frente ao ataque ácido (MADEJOVA et al., 1998). As bentonitas dioctaedrais, quando somente o Al compõe as folhas octaédricas, são mais resistentes ao ataque ácido, comportamento apresentado pelas bentonitas rosa e vermelha que precisaram de condições de ativação mais severas (2 M e 7,5 h) para proporcionarem capacidade de remoção de clorofila compatíveis com os produtos comerciais.

O aumento do percentual de  $\text{SiO}_2$  pode ser explicado pela dissolução das folhas octaédricas e preservação dos tetraedros de sílica, gerando um produto amorfo e com alto percentual de  $\text{SiO}_2$  (MADEJOVA et al., 1998).

**Tabela 12 - FRX das bentonitas naturais e ativadas.**

<i>Amostras</i>	<i>% mássico de óxidos</i>										<i>Perda ao fogo</i>
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>MnO</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	
Rosa Natural	65,92	17,41	2,34	0,12	0,15	2,60	4,79	0,27	0,07	< 0,05	6,29
Rosa Ativado	77,87	10,80	1,04	0,14	0,12	0,18	2,58	0,18	0,09	< 0,05	6,97
Verde Natural	50,25	20,83	8,45	0,24	3,95	2,60	2,85	0,12	0,91	0,54	9,25
Verde Ativado	62,53	18,26	5,22	0,28	2,59	0,11	1,15	< 0,05	1,05	0,14	8,66
Cinza Natural	53,87	26,86	4,16	0,23	0,43	0,92	2,04	< 0,05	1,17	0,06	10,25
Cinza Ativado	62,38	22,66	2,66	0,08	0,41	0,07	0,78	< 0,05	1,38	0,05	9,52
Creme Natural	64,76	14,94	8,07	0,59	0,59	1,20	2,51	< 0,05	0,85	0,08	6,38
Creme Ativado	76,55	10,98	3,30	0,12	0,36	0,10	1,01	< 0,05	1,04	< 0,05	6,49
Vermelho Natural	61,68	18,39	3,68	0,18	0,20	2,89	5,77	0,09	0,10	< 0,05	6,99
Vermelho Ativado	72,76	12,90	2,45	0,10	0,15	0,21	3,56	0,06	0,12	< 0,05	7,63

## 5.6 ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A Tabela 13 apresenta os resultados do ensaio de BET para as bentonitas naturais e ativadas.

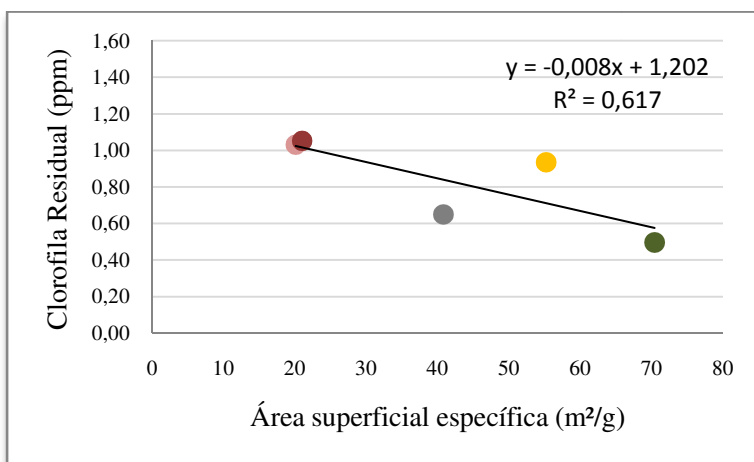
Avaliando os resultados, contata-se grande variação nos valores de área superficial específica para os diferentes tipos de bentonitas no estado natural. Constata-se ainda que todas as bentonitas tiveram incremento expressivo na área superficial específica após a ativação. Estes resultados reforçam a teoria de que o tratamento ácido dissolve a folha octaédrica, removendo átomos de Mg, Fe e principalmente Al desta região da estrutura cristalina, aumentando assim a área superficial específica, estando esses resultados de acordo com os resultados obtidos por Vieira Coelho & Souza Santos (2007), Teixeira-Neto & Teixeira-Neto (2009) e Hussin et al. (2011) em seus estudos.

A obtenção de diferentes áreas de superfície específica tanto para bentonitas naturais quanto para bentonitas após a ativação, deve-se aos diferentes tipos e proporções distintas de argilominerais presentes nas bentonitas, diferentes formações geológicas e diferentes estágios de alteração geológica.

**Tabela 13 - ASE das bentonitas naturais e ativadas.**

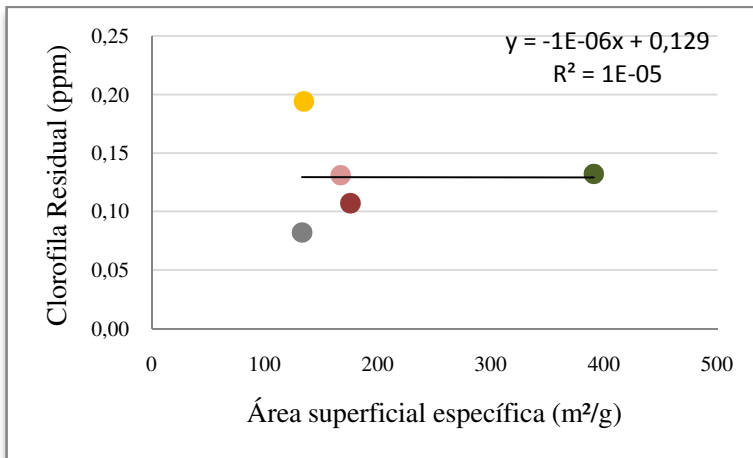
<i>Amostras</i>	<i>Área de superfície específica (m<sup>2</sup>/g)</i>
Rosa Natural	20,1
Rosa Ativado	167,0
Verde Natural	70,4
Verde Ativado	390,8
Cinza Natural	40,8
Cinza Ativado	132,9
Creme Natural	55,2
Creme Ativado	134,4
Vermelho Natural	21,0
Vermelho Ativado	175,6

A capacidade de remoção de clorofila das bentonitas naturais apresentou, embora fraca, uma correlação com a área superficial específica desses materiais (gráfico da Figura 22). Quanto maior a área superficial específica maior a capacidade da bentonita natural de remover clorofila do óleo (menor teor de clorofila residual após a clarificação).



**Figura 22 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas naturais em função da ASE das bentonitas naturais.**

Quando se relaciona a capacidade de remoção de clorofila das bentonitas ativadas com a área superficial específica das mesmas não se encontra nenhuma correlação (gráfico da Figura 23).



**Figura 23 – Concentração de clorofila residual após clarificação com bentonitas ativadas em função da ASE das bentonitas ativadas.**

Esse resultado, embora aparentemente contrário aos princípios da adsorção (quanto maior a área disponível, maior a adsorção) está relacionado à quantidade de clorofila presente no óleo neutro e seco (antes da clarificação). Provavelmente, a adsorção de clorofila tenha atingido um equilíbrio para a quantidade de clorofila presente no óleo, isto é, mesmo o material com menor área superficial específica possuía área suficiente para adsorver clorofila até atingir o equilíbrio. Sendo assim, o desempenho das bentonitas ativadas foi parecido, embora as áreas superficiais específicas tenham apresentado valores distintos. Para se avaliar a influência da área superficial específica das bentonitas ativadas seria necessário executar ensaios de carregamento (clarificação com diferentes percentuais de bentonita ativada para se obter a capacidade máxima de adsorção de clorofila para cada bentonita ativada).

## 6. CONCLUSÃO

As bentonitas naturais (antes da ativação ácida) verde e cinza apresentaram certa capacidade de remoção de clorofila do óleo de soja. Já as bentonitas naturais rosa, creme e vermelha praticamente não removeram clorofila durante o ensaio de clarificação.

Os resultados de remoção de clorofila obtidos a partir da clarificação do óleo de soja com as diferentes bentonitas ativadas apresentaram-se compatíveis com os resultados de remoção de clorofila dos produtos comerciais. Para cada bentonita houve pelo menos uma condição de ativação (tempo e concentração de ácido) em que a remoção de clorofila apresentou compatibilidade com os produtos comerciais. Para terem esta compatibilidade, as bentonitas verde e cinza necessitaram de condições de ativação menos intensas, enquanto as bentonitas rosa, creme e vermelha precisaram de ativação mais severa. Esses resultados apontam que a intensidade da ativação necessária depende da capacidade de remoção de clorofila da bentonita no estado natural. A análise estatística dos resultados de remoção de clorofila propôs um modelo matemático que a partir da capacidade de remoção de clorofila da bentonita no estado natural indica a condição de ativação ácida para a obtenção de uma bentonita ativada com mesmo nível de remoção de clorofila do óleo de soja de um produto comercial.

A capacidade de troca catiônica apresentou relação linear e inversa com a capacidade de remoção de clorofila das bentonitas naturais. Para a área superficial específica, observou-se uma relação linear e proporcional, embora fraca, com a capacidade de remoção de clorofila das bentonitas naturais. Para as bentonitas ativadas, essas relações não foram detectadas, provavelmente em função de que a baixa concentração de clorofila do óleo neutro e seco tenha atingido o equilíbrio na adsorção das moléculas de clorofila na bentonita antes da saturação (máxima capacidade de adsorção). Esses resultados sugerem que quanto menor a relação CTC/ASE, melhor o desempenho de uma bentonita no estado natural na remoção de clorofila do óleo de soja e conseqüentemente menor a intensidade da ativação ácida necessária para obtenção do mesmo nível de capacidade de remoção de clorofila dos produtos comerciais.

A análise de DRX apontou a presença de argilominerais do grupo das esmectitas em todas as amostras de bentonitas naturais e a diminuição dos picos desses argilominerais com a ativação ácida. Outros minerais do tipo 2:1, que também são susceptíveis à ativação

ácida, foram identificados (ilita, mica e sepiolita). A análise de FRX mostrou que houve diminuição dos átomos octaédricos Mg, Fe e principalmente Al após ativação ácida indicando que parte da folha octaédrica foi dissolvida durante a ativação.



## 7. SUGESTÕES

Como sugestões para estudos futuros recomenda-se estudar o poder de remoção de clorofila do óleo de canola (concentração de clorofila  $\approx 15$  ppm) de bentonitas ativadas, para que se possa conhecer a relação de área de superfície específica com a capacidade máxima por unidade de massa de remoção de clorofila. Pode-se também variar a quantidade de bentonitas ativada na clarificação (ensaios de carregamento). Outra sugestão é selecionar bentonitas com base na relação CTC/ASE e verificar se esta relação tem aplicabilidade para outras amostras diferentes das selecionadas nesse estudo.



## 8. REFERÊNCIAS

AHMAD, A.L.; CHAN, C.Y.; ABD SHUKOR, S.R.; MASHITAH, M.D. Adsorption kinetics and thermodynamics of Beta-carotene on silica-based adsorbent, **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 378–384, 2009.

ALABARSE, F. G. **Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ALBERS, A. P.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.

ARANHA, I. B. **Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas**. 2007. 88 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BABAKI, H.; SALEM, A.; JAFARIZAD, A. Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 2-3, p. 263-268, 2008.

BALCI, S. Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. **Clay Minerals**, v. 34, n. 4, p. 647-655, 1999.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas acido-ativadas**. 2006. 173 f. Tese. (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. **Estatística: para cursos de engenharia e informática**. São Paulo: Atlas, 2004.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química dos alimentos**. São Paulo: Varela, 1989.

CALARGE, L. M. **Estudo mineralógico e geoquímico de bentonitas do sul da bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo Uruguai)**. 2001. Tese (Doutorado em Geociência) – Instituto de Geociência, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala industrial**. 1998. 188 f. Tese - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CHARNAY, C.; LAGERGE, S.; PARTYKA, S. Assessment of the surface heterogeneity of talc materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 233, p. 250-258, 2001.

CLARKE, G. M. Specialty clays. **Industrial Minerals**, v. 9, n. 216, p. 25-52, 1985.

DORSA, R. **Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados**. Campinas: GEA Westfalia, 2000. 284 p.

FERNANDES, C. E. **Argilas modificadas como catalisadores ácidos sólidos**. 2007. 254 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Química da Madeira, Universidade da Madeira, Madeira, 2007.

FERRI, M. G. **Fisiologia vegetal**. 2. ed. São Paulo: EPU-EDUSP, 1979. 350 p.

GIESE, R. F.; VAN OSS, C. J. The surface thermodynamic properties of silicates and their interactions with biological materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 28, p. 327–346, 1993.

GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão**. 2007. 85 f.. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. ed., London: Academic Press, 1982.

GRIMSHAW, R. W. **Chemistry and physics of clays**. 4. ed. Virginia: TechBooks, 1971. 1024 p.

GUNAWAN, N. S.; INDRASWATI, N.; JU, Y. H.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S. Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil, **Applied Clay Science**, v. 47, p. 462-464, 2010.

HELLER-KALLAI, L. Thermally modified clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. (Eds.) **Handbook of clay science**. Oxford, 2006, p. 289-308.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; WAN DAUD, W. M. A. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 90-106, 2011.

JOHNSTON, C. T. Sorption of organic compounds on clay minerals In: SAWHNEY, B. (Ed.). **Organic Pollutants in the Environment**. Boulder, CO: Clay Minerals Society 1996, p. 1-44.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of  $\beta$ -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 22, p. 137-144, 2002.

KARAKASSIDES, M. A.; GOURNIS, D.; PETRIDIS, D. An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites. **Clay minerals**, v. 34, p. 429-438, 1999.

KLOPROGGE, J. T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, n. 1, p. 5-41, 1998.

LAMBERT, J. F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics in Catalysis**, v. 4, p. 43-56, 1997.

LIMA JUNIOR, L. G.; FREDERICO, C. W.; FERNANDES, M. V. S.; LOIOLA, A. L.; DE ALMEIDA ANDRADE, J. C. R.; MOURA, C. P.; MATTOS, I. C.; NOGUEIRA NETO, J. A.; SILVA, R. L. D. Caracterização geoquímica, mineralogia, termogravimétrica e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província de Borborema. **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, n. 1, p. 7-16, 2011.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B.; BALTAR, C. A. M. **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003.

MADEJOVA, J.; BUJDAK, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, p. 1397-1409, 1998.

MARKARIAN, J. Wood-plastic composites: current trends in materials and processing. **Plastics Additives & Compounding**, v. 7, p. 20-26, 2005.

MICHOT, L. J.; VILLIERAS, F.; FRANCOIS, M.; YVON, J.; LEDRED, R.; CASES, J. M. The structural microscopic hydrophilicity of talc. **Langmuir**, v. 10, p. 3765-3773, 1994.

MOKAYA, R.; JONES, W.; DAVIES, M. E.; WHITTLE, M. E. The mechanism of chlorophyll adsorption on acid-activated clays. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 111, p. 157-163, 1994.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4ª ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MORALES-CARRERA, A. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A.; STACCHISSINI, A. S. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2287-2293, 2009.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MYRIAM, M.; SUÁREZ, M.; MARTIN-POZAS, J. M.; Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment, **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 3, p. 225-231, 1998.

NOVIKOVA, Y. A.; KORSKOV, V. G. Structure and functional composition of the surface of Cambrian clay as influenced by

modification conditions. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 536-540, 2003.

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, p. 156-163, 2007.

OKWARA, C.A.; OSOKA, E.C. Caustic activation of local clays for palm oil bleaching. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 1, p. 526–529, 2006.

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

PATTERSON, H. B. W. **Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice**. 2. ed., Urbana: American Oil Chemists' Society, 1992. 242 p.

PILUSKI, J. E. A.; HOTZA, D. Caracterização de bauxita ativada antes e depois da saturação com óleo mineral isolante. **Química Nova**, v. 31, p. 1165-1169, 2008.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SABAH, E. Decolorization of vegetable oils: chlorophyll-a adsorption by acid activated sepiolite, **Journal of Colloid Interface Science**, v. 310, p. 1–7, 2007.

SARIER, N.; GÜLER, C. The mechanism of beta-carotene adsorption on activated montmorillonite, **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 66, n. 7, p. 917–923, 1989.

SARIKAYA, Y.; ÖNAL, M.; BARAN, B.; ALEMDAROGLU, T.; The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 5, p. 557–562, 2000.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; EINZWEILER, J. **Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva com modelagem por redes neurais.** Proceeding of the IV Brazilian Conference on Neural Networks, p. 396-399, 1999.

SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. **Surface and interface chemistry of Clay Minerals.** In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. (Eds.) **Handbook of clay science.** Oxford, 2006, p. 87-113.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, L. A. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: Síntese e caracterização.** 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6ª ed., Editora LTC, São Paulo, 2000.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas.** V. 1. Edgar Blucher: São Paulo, 1992. 340 p..

SPOSITO, G.; SKIPPER, N.T.; SUTTON, R.; PARK, S.; SOPER, A.K.; GREATHOUSE, J.A. Surface geochemistry of the clay minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 96, n. 7, p. 3358-3364, 1999.

SRASRA, E.; TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of acid activated glauconite. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 71-84, 2000.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W.; HECKTHEUER, L. H. H. As Clorofilas. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 748-755, 2005.



TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THENG, B. K. G. **The chemistry of clay-organic reactions**. New York: Wiley, 1974. 343 p.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, p. 273-278, 2006.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.

VAUGHAN, D. E. W.; LUSSIER, R. J.; MAGEE, S. J. Jr. Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents. **US Patent 4 176 090**. W. R. Grace New York, NY, 1979.

VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

VON ELBE, J. H. Colorantes. In: FENNEMA, O. W. **Química de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza: Wisconsin-Madison, 2000, p. 782-799.

WELTJE, G. J.; TJALLINGII, R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 274, p. 423-438, 2008.