

Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativos para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal

Edson L. Foletto^{#a}, Cristina Volzone^{*b}, Ayres F. Morgado^a,
Luismar M. Porto^a

^aDepartamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, C.P. 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

^bCentro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), C.C. 49, Cno Centenario y 506 (1897) M.B. Gomet, Prov. Buenos Aires, Argentina

Received: February 1, 2001; Revised: June 26, 2001

A natural bentonite sample from Argentina was activated by sulfuric acid in different concentrations (20 and 40 wt%) and different contact time (120 and 210 min), at the same temperature (90 °C). The ratio of the mass of clay to the volume of acid solution was 1:10 (w/v). These materials were tested to verify its bleaching (decolorization) capacity of soybean oil, which was compared to a standard commercial bleaching material Fulmont Premiere. Differential thermal analysis and thermogravimetric techniques, infrared spectrometry and chemical analysis showed that the acid activation modified the clay material structural properties. Bleaching capacity was found to be dependent on the acid concentration and treatment time used. The activated Argentine material showed superior bleaching performance compared to the commercial clay used by vegetable oil refiners.

Keywords: bentonite, acid activation, decolorization

1. Introdução

Devido às suas propriedades catalíticas e adsorptivas, as argilas bentoníticas ativadas são empregadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes¹. Elas têm sido usadas como catalisadores ácidos e suportes catalíticos em diversas reações orgânicas de considerável interesse industrial^{2,3} e têm sido largamente aplicadas em indústrias de papel, óleo mineral e indústria de alimentos^{4,5,6}. Entretanto, em termos de consumo, o uso mais importante desse material é na purificação, descolorimento e estabilização de óleos vegetais⁷. Existem inúmeros trabalhos na literatura que tratam da ativação ácida de argilas. Volzone *et al.*⁸ realizaram um estudo de ativação ácida de um material esmectítico argentino, da Província de San Juan, de modo a estabelecer-se as condições ótimas em escala de laboratório, em termos de tempo de tratamento, relação sólido/ácido e concentração de ácido. O tratamento ácido em três diferentes argilas esmectíticas argentinas (amostras da Província de Río Negro, San Juan e Neuquén) foi avaliado posteriormente⁹. Morgado¹⁰ realizou um es-

tudo de ativação de bentonitas de Lages/SC - Brasil e verificou que as mesmas desenvolveram poder descolorante para óleos vegetais comparável ao das argilas comerciais. No trabalho de Souza Santos¹¹, é apresentada uma revisão sobre o estudo de ativação ácida em argilas esmectíticas brasileiras. A capacidade adsorptiva desses materiais é aumentada significativamente por tratamento com ácidos fortes. Os ácidos geralmente utilizados são o sulfúrico e o clorídrico. O ataque ácido modifica a estrutura dos materiais argilosos¹²⁻¹⁵. A ativação promove uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H⁺¹⁶, seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente lixiviação dos cátions estruturais^{17,18}.

O presente trabalho tem por objetivo demonstrar que a argila argentina pode ser ativada por tratamento com ácido sulfúrico e adquirir poder descolorante para óleo de soja equivalente ao de uma argila ativada comercial usada como referência.

*e-mail: volzcris@netverk.com.ar

#e-mail: edson@enq.ufsc.br

Trabalho apresentado no 14º CBECIMAT, Águas de São Pedro, Dezembro de 2000.

2. Materiais e Métodos

2.1. Material argiloso

Um quilograma de argila natural seca e moída, proveniente de Mendoza (Argentina), foi passada totalmente por peneira 200 mesh e utilizada para os ensaios. A amostra, denominada K, foi caracterizada em um trabalho prévio¹⁵ e corresponde a uma bentonita formada por montmorilonita e beidelita contendo como impurezas o quartzo e o feldspato.

2.2. Tratamento ácido

Utilizou-se ácido sulfúrico P.A. Preparou-se uma suspensão de 10% (p/v) de argila em solução ácida aquosa para os ensaios de ativação. Para isso, utilizou-se um balão de três bocas com agitação, refluxo e medida de temperatura. O aquecimento foi feito com manta elétrica e a temperatura usada nos ensaios foi de 90 °C. Realizou-se ensaios nas concentrações de 20 e 40% em peso de ácido sulfúrico, com tempos de contato de 120 e 210 min, tempos esses marcados após a dispersão atingir a temperatura de 90 °C. No final de cada experimento, o material foi filtrado a vácuo imediatamente após a tempo de ataque e lavado com água destilada até não se observar reação de sulfatos com cloreto de bário, nos filtrados. Posteriormente, a amostra foi posta para secar a 55 °C. Após seca, foi desagregada e passada em peneira 200 mesh. As amostras ativadas foram denominadas de K20/120, K40/120, K20/210 e K40/210.

2.3. Ensaio de descoloramento

A amostra de argila comercial utilizada como referência e a amostra de óleo de soja neutralizado e seco foram obtidas da empresa Santista-Ceval de Gaspar/SC - Brasil. O ensaio foi realizado sob agitação mecânica usando-se 0,8% de amostra de argila em relação ao peso do óleo de soja neutralizado. A temperatura de ensaio foi de 100 °C e o tempo de contato foi de 30 min. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte (nitrogênio) e pressão absoluta de 310 mmHg. Após, o óleo foi imediatamente separado da argila por filtração a vácuo. O ensaios foram realizados com o material no estado natural e com os obtidos após ativação

ácida. Testou-se também nas mesmas condições, como referência, uma argila ativada usada industrialmente no descoloramento de óleo de soja: Fulmont Premiere. A capacidade de descoloramento foi determinada pela medida da absorbância dos óleos, em um espectrofotômetro digital WFJ525-W(724) UV-visível, no comprimento de onda de máxima absorbância do óleo neutralizado: 440 nm.

2.4. Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos materiais, usou-se as técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG), infravermelho (IR) e análise química (AQ). As curvas DTA/TG foram obtidas utilizando um analisador térmico Netzsch STA 409 com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, operando em atmosfera de ar seco (35mL/min), na faixa de temperatura de 25-1000 °C. A análise química foi determinada por fluorescência de raios-X com o uso do instrumento Philips PW-2400. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um equipamento FT Perkin Elmer 16PC, com medidas de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. O teor de magnésio interlamelar foi determinado pelo método do acetato de amônio¹⁰.

3. Resultados e Discussão

O tratamento ácido modificou a composição estrutural da bentonita como pode-se observar através das mudanças ocorridas nas análises químicas na Tabela 1. O teor de magnésio octaédrico (MgO_{oct}) presente na amostra original foi calculado pela diferença entre o teor total na amostra original (MgO_t:1,56) e o teor de MgO interlamelar (0,05), determinado pelo método do acetato de amônio. Nas amostras ativadas, o MgO interlamelar foi extraído e os resultados obtidos pela AQ (ver Tabela 1) correspondem ao MgO_{oct}. Os cátions trocáveis Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ devem ter sido removidos pelo tratamento ácido e suas quantidades que permaneceram nas amostras ativadas foram consideradas correspondentes à impurezas inertes ao tratamento¹⁸. A ativação ácida origina um material com maior conteúdo de sílica e pode-se observar também uma significativa remoção de cátions localizados em posição

Tabela 1. Composição química das amostras (% de óxidos, em peso).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO _t	MgO _{oct}	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	r
K(natural)	69,53	15,58	1,56	1,51	3,49	0,55	0,65	1,23	0,09	2,70	3,38
K20/120	75,37	13,25	1,11	1,11	2,10	0,54	0,33	1,10	0,01	0,79	4,58
K40/120	75,81	12,78	1,07	1,07	2,01	0,53	0,39	1,13	0,01	0,80	4,78
K20/210	77,45	12,55	1,02	1,02	2,03	0,55	0,35	1,10	0,01	0,85	4,96
K40/210	78,51	10,32	0,85	0,85	1,59	0,54	0,32	1,04	0,01	0,88	6,15

r: razão SiO₂/(Al₂O₃ + Fe₂O₃+ MgO_{oct}).

octaédrica ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}_{\text{oct}}$). O aumento do tempo de tratamento e da concentração de ácido ocasionam um maior ataque à estrutura, observado pela diminuição da porcentagem dos cátions pertencentes à folha octaédrica e pelo aumento da relação $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}_{\text{oct}})$.

A Tabela 2 mostra com maior clareza o efeito do ataque ácido sobre a folha octaédrica da estrutura bentonítica. Nela são mostrados os elementos que constituem tal folha, expressos em moles. Pode-se observar a diminuição, em quantidade, de cada cátion após o tratamento ácido sob diferentes condições de concentração e tempo. É importante observar que o tratamento com ácido na concentração 40% e tempo de contato de 210 min é suficiente para extrair cerca de um terço do total dos cátions que compõem a folha octaédrica.

A curva da análise térmica diferencial (Fig. 1) da bentonita natural sofreu alterações consideráveis com o tratamento ácido. O primeiro pico endotérmico das bentonitas ativadas, que corresponde à perda de água interlamelar, é menos intenso e mais largo. Esse pico é fortemente dependente dos cátions em posição de troca. Com a ativação, esses cátions foram removidos e o próton do ácido prevalece nessa posição, provavelmente em conjunto com os cátions que foram removidos da folha octaédrica, que em certas circunstâncias ficam localizados em posição de troca⁸. Os picos endotérmicos localizados na zona de 500-700 °C na amostra original, correspondentes à perda de hidroxilas, se modificam notavelmente com o tratamento ácido, sendo que nas bentonitas tratadas, esses picos ocorrem a temperaturas menores e com diminuição na intensidade, tornando o material mais sensível às variações térmicas.

As curvas termogravimétricas ilustradas na Fig. 2 indicam que a diferença entre a amostra natural e as tratadas está na perda de massa decorrente da desidroxilação da estrutura que ocorre próximo a 600 °C, já que na amostra natural a curva é mais pronunciada e que nas amostras tratadas se observa uma perda contínua que começa a menores temperaturas, o que corrobora os resultados da análise térmica diferencial na Fig. 1.

Tabela 2. Remoção de cátions octaédricos (Al^{3+} , Mg^{2+} e $\text{Fe}^{2+/3+}$).

Amostra	Al^{3+} (mol)	Mg^{2+} (mol)	$\text{Fe}^{2+/3+}$ (mol)	Soma dos cátions (mol)	Total de cátions extraídos (%)
K(natural)	0,305	0,037	0,044	0,386	0,00
K20/120	0,259	0,027	0,026	0,312	19,17
K40/120	0,250	0,026	0,025	0,301	22,02
K20/210	0,246	0,025	0,025	0,296	23,31
K40/210	0,202	0,021	0,020	0,243	37,05

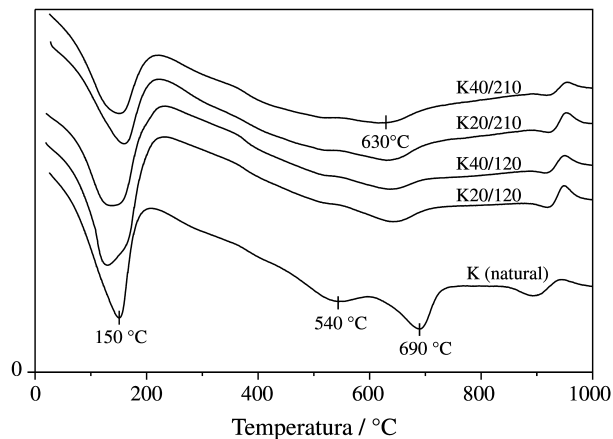


Figura 1. Curvas DTA das amostras natural e ativadas.

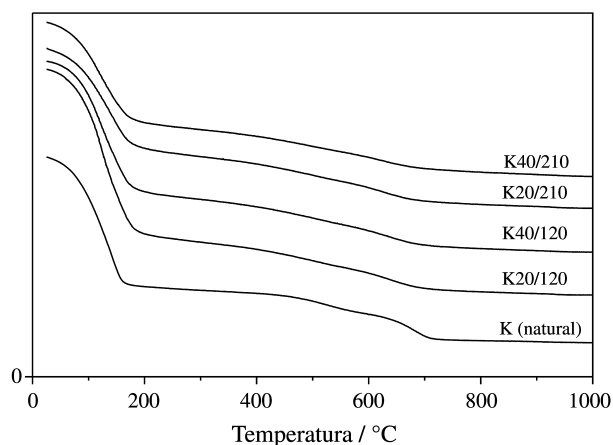


Figura 2. Curvas TG das amostras natural e ativadas.

Os valores da perda de massa (%) decorrentes da desidroxilação da amostra natural e das ativadas foram calculados a partir das curvas TG (Fig. 2). O intervalo de temperatura analisado foi: temperatura inicial de 450 °C e temperatura final de 750 °C. Os valores são apresentados na Tabela 3, bem como a porcentagem de destruição da folha octaédrica, provocada pelo ataque ácido, calculada pela diminuição da perda de peso no intervalo de temperaturas de desidroxilação, com relação à perda sofrida nessa região pela amostra não ativada. Todas as amostras tratadas

Tabela 3. Porcentagem de destruição da folha octaédrica, calculadas a partir das curvas TG.

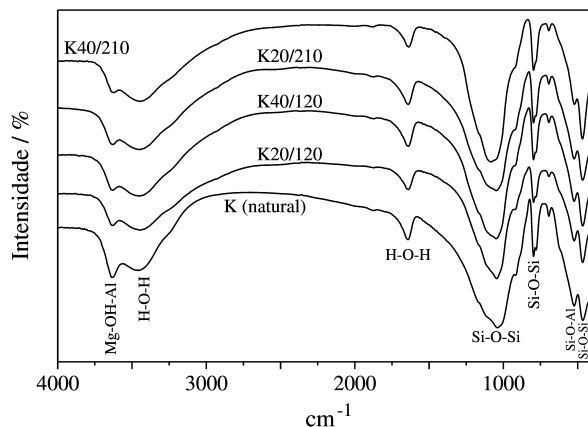
Amostra	% de perda de massa na desidroxilação, faixa: 450-750 °C	% calculada de destruição da folha octaédrica
K(natural)	2,69	0,00
K20/120	2,24	16,73
K40/120	2,11	21,56
K20/210	2,08	22,67
K40/210	1,80	33,08

apresentam de 17 a 30% da folha octaédrica destruída, o que evidencia que mesmo sob drásticas condições de ataque (por exemplo, concentração de 40% com 210 minutos), suas estruturas não são totalmente destruídas.

Os espectros de IR (Fig. 3) também indicam modificações estruturais da bentonita ocasionadas pelo processo de ativação ácida. Apesar de as bandas referentes às uniões dos átomos continuarem presentes após o tratamento ácido, pode-se observar mudanças em suas intensidades. As alterações mais notáveis podem ser observadas nas bandas localizadas em 465 cm^{-1} (Si-O-Si), 525 cm^{-1} (Si-O-Al), 3450 cm^{-1} (H_2O interlamelar) e a 3640 cm^{-1} (Mg-OH-Al).

O poder descorante das bentonitas natural e ativadas, bem como da amostra utilizada como referência é mostrado na Tabela 4. As amostras ativadas com concentração de 40% e as amostras com tempo de contato de 210 min para ambas as concentrações (20 e 40%) originam um grau de descoramento superior a 80%, obtendo-se assim materiais adsorventes com poder descorante comparável e superior ao de um produto comercial utilizado nas indústrias de refino de óleos.

As principais alterações estruturais ocorridas após ataque ácido da bentonita, observadas pelas diferentes técnicas de análise (química, térmica e por infravermelho), são apresentadas na Tabela 5, juntamente com os resultados da capacidade de descoramento de óleo de

**Figura 3.** Espectros de IR das amostras natural e ativadas.**Tabela 4.** Eficiência das bentonitas no descoramento do óleo de soja.

Material	GD (%) ¹
Óleo de soja sem amostra	0,00
Óleo tratado com amostra K (natural)	9,99
Óleo tratado com amostra K20/120	61,97
Óleo tratado com amostra K40/120	80,46
Óleo tratado com amostra K20/210	83,21
Óleo tratado com amostra K40/210	88,56
Óleo tratado com amostra referência (Fulmont Premiere)	84,56

¹GD (Grau de Descoramento) (%) = $[(A_0 - A)/A_0] \times 100$, onde "A₀" é a absorbância do óleo neutralizado e seco (antes do descoramento) e "A" é a absorbância do óleo descorado.

soja. Observa-se que o grau de descoramento aumenta à medida que se vai extraíndo os cátions octaédricos da estrutura da bentonita. O aumento da capacidade da bentonita no descoramento do óleo pode ser observado também com o aumento da porcentagem de destruição da folha octaédrica. O grau de descoramento aumenta com a diminuição da razão Si-O-Al/Si-O-Si, indicando que o ataque ácido vai removendo o cátion Al e aumentando o poder clarificante da argila.

Tabela 5. Resultados das mudanças estruturais decorrentes do ataque ácido e o grau de descoramento do óleo.

Amostra	% de destruição da folha octaédrica (TG)	% de cátions extraídos (AQ)	*Razão Si-O-Al / Si-O-Si (IR)	Grau de descoramento (%)
K(natural)	0,00	0,00	0,44	9,99
K20/120	16,73	19,17	0,31	61,97
K40/120	21,56	22,02	0,26	80,46
K20/210	22,67	23,31	0,28	83,21
K40/210	33,08	37,05	0,13	88,56

*Razão entre a intensidade das bandas localizadas em 525 cm^{-1} (Si-O-Al) e 465 cm^{-1} (Si-O-Si), obtida a partir dos espectros de IR na Fig. 3.

4. Conclusões

O ataque à estrutura da bentonita pela ação do ácido sulfúrico é fortemente dependente da concentração ácida e do tempo de ativação.

As mudanças estruturais observadas por AQ, DTA-TG e IR indicam que a alteração da folha octaédrica é sensível ao ataque ácido.

A remoção de 37% dos cátions octaédricos, causada pelo ataque com ácido sulfúrico à bentonita argentina, originou um adsorvente altamente eficiente no descoramento de óleo de soja, apresentando poder descorante superior ao da argila comercial utilizada na indústria de refino de óleos vegetais.

Agradecimentos

À Capes, pelo auxílio financeiro a um dos autores (E.L.F.).

Ao Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC), Criciúma/SC - Brasil, pelas análises químicas.

À Susana Conconi do Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (Argentina), pela realização das análises DTA-TG.

Referências

1. Prakash, K.; Jasra, R.V.; Bhat, T.S.G. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 1440-1448, 1995.
2. Mokaya, R.; Jones, W. Pillared clays and pillared acid-activated clays: a comparative study of physical, acidic and catalytic properties, *J. Catal.*, v. 153, p. 76-85, 1995.
3. Findik, S.; Gündüz, G. Isomerization of α -pinene to camphene, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 74, n. 9, p. 1145-1151, 1997.
4. Clarke, G.M. Special Clays, *Ind. Miner.*, v. 216, p. 25-51, 1985.
5. O'Driscoll, M. Bentonite: overcapacity in need of markets, *Ind. Miner.*, v. 250, p. 43-67, 1988.
6. Santarem, J. European market developments for absorbent clays, *Ind. Miner.*, v. 304, p. 35-47, 1993.
7. Christidis, G.E.; Scott, P.W.; Dunham, A.C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece, *Appl. Clay Sci.*, v. 12, p. 329-347, 1997.

8. Volzone, C.; López, J.M.; Pereira, E. Activación ácida de un material esmectítico, *Rev. Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl.*, v. 16, p. 205-215, 1986.
9. Volzone, C.; Zalba, P.E.; Pereira, E. Activación ácida de esmectitas: II. Estudio mineralógico, *An. Asoc. Quím. Argent.*, v. 76, p. 57-68, 1988.
10. Morgado, A.F. Caracterização e propriedades tecnológicas de uma argila esmectítica de Santa Catarina, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1998.
11. Souza Santos, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays: A review, *International Workshop of Activated Clays*, Proceedings, La Plata, Argentina, p. 21-31, 1998.
12. Srasra, F.; Bergaya, H.; van Damme, H.; Ariguib, N.K. Surface properties of an activated bentonite - Decolorisation of rape-seed oils, *Appl. Clay Sci.*, v. 4, p. 411-421, 1989.
13. Díaz, F.R.V.; Souza Santos, P. Efeito do ataque ácido, da ordem de adição dos reagentes e do tipo de cátion interlamelar em esmectitas. I - Distribuição de poros por porosimetria de mercúrio, *Cerâmica*, v. 37, n. 249, p. 70-75, 1991.
14. Foletto E.L.; Volzone, C.; Morgado, A.F.; Porto, L.M. Modificação estrutural de bentonitas e sua utilização como agente descorante, *IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, Neuquén, Argentina, CD ROM, p. 1081-1086, 2000.
15. Foletto, E.L.; Volzone, C.; Morgado, A.F.; Porto, L.M. Análise comparativa da ativação ácida de dois materiais argilosos com diferentes composições mineralógicas, *VI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, Salta, Argentina, p. 43-48, 2000.
16. Grim, R.E. *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 442 p., 1962.
17. Tkac, I.; Komadel, P.; Müller, D. Acid treated montmorillonites: A study ^{29}Si e ^{27}Al MAS-NMR, *Clay Miner.*, v. 29, p. 11-19, 1994.
18. Kaviratna, H.; Pinnavaia, T. Acid hydrolysis of octahedral Mg^{2+} sites in 2:1 layered silicates: An assessment of edge attack and gallery access mechanisms, *Clays Clay Miner.*, v. 42, p. 717-723, 1994.
19. Barrios, M.S.; Gonzáles, L.V.F.; Rodríguez, M.A.V.; Pozas, J.M.M. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*, v. 10, p. 247-258, 1995.