

XII-089 – ESTUDO DE DUAS ARGILAS BRASILEIRAS USADAS PARA O TRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PÓS-CONSUMO

Elaine Patrícia Araújo⁽¹⁾

Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande. Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental na Universidade Federal de Campina Grande. Bióloga pela Universidade Estadual da Paraíba.

Shirley Nóbrega Cavalcanti

Mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande. Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande.

Keila Machado de Medeiros

Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Federal de Campina Grande. Graduada em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande.

Sara Verusca de oliveira

Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande. Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Federal de Campina Grande. Graduada em Química pela Universidade Estadual da Paraíba.

Hosana Emília Abrantes Sarmento Leite

Doutoranda em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande. Engenheira Civil pela Universidade Federal da Paraíba.

Endereço⁽¹⁾: Rua Chile, 149 – Monte Castelo. CEP: 58103-460. Campina Grande/PB. Tel: (83) 8817-9454. E-mail: elainepatriciaaraujo@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho, argilas bentoníticas (Tonsil e Aporofo) da região paraibana foram avaliadas no processo de tratamento de óleos vegetais pós-consumo coletados em residências e em lanchonetes da cidade de Campina Grande-PB. A reciclagem de óleos vegetais pós-consumo contribui para reduzir o descarte ambientalmente perigoso e ainda pode ter preço competitivo. Foram realizadas caracterizações nas argilas antes e após o processo de tratamento nos óleos. Uma amostra de óleo virgem foi usada para fins de comparação. A argila bentonítica Tonsil nas condições experimentais utilizadas apresentou um potencial de tratamento no óleo vegetal mais eficaz quando comparada com a argila bentonítica Aporofo, uma vez que, a primeira argila removeu boa parte das impurezas presentes no óleo. O efetivo tratamento da argila Tonsil foi confirmado pela análise comparativa de Difração de raios - X associado com os espectros de infravermelho. Verificou-se com o estudo que as argilas Bentoníticas Tonsil e Aporofo reduziram parcialmente a cor do óleo pós-consumo de lanchonete. Das argilas analisadas, a argila Tonsil foi considerada a mais adequada para o tratamento dos óleos estudados, pois esta apresentou melhores resultados quando comparados com a argila Aporofo.

PALAVRAS-CHAVE: Argila Bentonítica, Tratamento, Óleos Vegetais Pós-consumo.

INTRODUÇÃO

De acordo com Santos (1989), as argilas são materiais naturais, terrosos que apresentam granulação fina e são formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Estas são constituídas por partículas cristalinas pequenas de um número restrito de minerais, os argilominerais. Além destes argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos. Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são: a composição química e mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas; teor dos cátions trocáveis e sais solúveis; natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

A determinação das propriedades tecnológicas e o resultado dessas propriedades têm como função complementar os resultados dos ensaios de caracterização tradicionais como: Difração de raios-X,

Fluorescência de raios-X e análise granulométrica. A importância e a diversidade de uso das argilas é resultado de suas características específicas. Essa diversidade torna as argilas um dos materiais mais utilizados, seja por sua grande variedade geológica ou por oferecer um conjunto de fatores essenciais e indispensáveis em numerosos processos industriais (DUTRA *et al.*, 2006).

Segundo dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2007), o estado da Paraíba é atualmente a maior fonte de argilas bentoníticas, estando seus jazimentos localizados principalmente no Município de Boa Vista. Suas reservas totalizam cerca de 70% de argilas bentoníticas de todo o Brasil.

Silva e Ferreira (2008) relatam que as reservas nacionais de bentonita representam cerca de 3% das reservas mundiais. A produção brasileira gira ao redor de 300 mil t/a, o que representa 3% do consumo mundial. O preço médio da bentonita beneficiada é de cerca de US\$ 107/t, ao passo que a bentonita ativada pode atingir US\$ 1.800/t.

Ainda de acordo com Silva e Ferreira (2008), o mercado de bentonita está muito concentrado nos Estados Unidos, maior produtor mundial e que conta com elevados investimentos aplicados nessa indústria, os quais vêm proporcionando diversificação no seu uso e aplicação.

Diante dos problemas ocasionados pela geração de resíduos sólidos e semi-sólidos nas últimas décadas esta pesquisa teve como objetivo analisar a difração de raios-X e a espectroscopia no infravermelho de duas argilas brasileiras usadas para o tratamento de óleos vegetais pós-consumo residencial e comercial na cidade de Campina Grande-PB para produção de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material Cerâmico

As argilas cálcicas utilizadas para o tratamento dos óleos vegetais foram as argilas bentoníticas de nome comercial Tonsil e Aporofo, com granulometria de malha 200 (0,074mm) fornecidas e identificadas pela empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S/A, localizada em João Pessoa-PB.

Análise Laboratorial

Foram utilizadas duas argilas cálcicas bentoníticas para o tratamento dos óleos vegetais pós-consumo, as argilas de nomes comerciais Tonsil e Aporofo, com granulometria de malha 200 (0,074mm).

Amostras de óleos vegetais pós-consumo sem tratamento residencial e comercial foram coletadas em residências e estabelecimentos comerciais na cidade de Campina Grande-PB. Estes óleos apresentavam cores escuras e odor desagradável. Uma amostra de óleo vegetal de soja virgem foi adquirida em um estabelecimento comercial com o propósito de realizar uma comparação com as amostras de óleos vegetais pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratadas com as argilas em estudo.

Inicialmente as argilas foram peneiradas em malha #200 e depois secadas numa estufa a 60 °C por 24 h. Após este tempo, cada argila (6g) foi misturada separadamente a 100g de óleo vegetal pós-consumo, sob agitação mecânica por 5 minutos a 110°C.

As argilas cálcicas bentoníticas Tonsil e Aporofo foram caracterizadas antes e após o tratamento dos óleos vegetais pós-consumo residencial e comercial pelas técnicas de Difração de raios-X (DRX), utilizando-se o equipamento XRD-6000 marca SHIMADZU, com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1.541\text{\AA}$) operando a 40 kV e 30 mA, e velocidade de varredura de 2°/min, e Espectroscopia no infravermelho (FTIR), utilizando-se um Espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer com varredura de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . Essa metodologia foi adaptada a partir da literatura de Santos (1992).

Argilas para o tratamento de óleos vegetais pós-consumo

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. O interesse em seu uso vem está sendo relacionado principalmente à busca por

materiais que não agredam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

De acordo com Santos (1992) o poder decolorante ou de tratamento de uma argila pode ser devido, isolada ou simultaneamente, aos seguintes fatores: filtração simples, que corresponde à retenção das partículas coloridas dispersas no óleo nos capilares da argila; adsorção seletiva de corantes dissolvidos e atividade catalítica da argila.

Reciclagem de óleos vegetais pós-consumo

No Brasil, é comum o uso de óleos de soja de arroz para processos de frituras de alimentos em estabelecimentos comerciais. O óleo de soja contém 15% de ácidos graxos saturados, 22% de ácido oléico, 54% de ácido linoléico e 7,5% de ácido linolênico. O óleo de arroz contém cerca de 20% de ácidos graxos saturados, 42% de ácido oléico, 36% de ácido linoléico e 1,8% de ácido linolênico. O óleo de soja, por apresentar uma composição inferior em ácidos graxos saturados e superior em ácidos graxos poliinsaturados, é mais susceptível aos processos degradativos (VERGARA et al., 2006).

As transformações físicas que ocorrem no óleo ou gordura durante o processo de fritura incluem: escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma. As alterações químicas podem ocorrer por três tipos diferentes de reações: os óleos e gorduras podem hidrolizar para formar ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol; podem oxidar para formar peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas; e podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol e se associarem, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos (SANIBAL e FILHO, 2008; AL-KATANI, 1991).

A reciclagem de óleos vegetais pós-consumo pode ser uma solução para a diminuição de resíduos sólidos e semi-sólidos com reais benefícios quanto aos aspectos ambientais e econômicos. Se todos os resíduos produzidos no Brasil fossem realmente recuperados, não se teria, hoje, um parque industrial reciclador suficiente para absorvê-los (LIMA, 2001).

No Brasil, muitos estabelecimentos comerciais como restaurantes lanchonetes, pastelarias, hotéis e residências jogam o óleo comestível de cozinha usado na rede de esgoto. Este óleo, mais leve que a água fica na superfície criando uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água comprometendo desta forma, a cadeia alimentar aquática – os fitoplânctons. Além disso, gera problemas de higiene e mau cheiro, a presença de óleos e gorduras na rede de esgoto causando o entupimento da mesma, bem como o mau funcionamento das estações de tratamento. Para retirar o óleo e desentupir são empregados produtos químicos muito tóxicos causando danos irreparáveis ao meio ambiente (ALBERICE e PONTES, 2004).

Os óleos vegetais apresentam vantagens como combustíveis alternativos em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, com alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável. Mas devido a sua baixa volatilidade e à alta viscosidade, estes óleos vegetais precisam ser tratados e depois transesterificados para produzir o biodiesel (DANTAS, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X das argilas bentoníticas antes e após o processo de tratamento dos óleos vegetais pós-consumo.

De acordo com a Figura 1, podem-se observar as modificações estruturais das argilas Aporofo e Tonsil antes e após o processo de decoloramento dos óleos vegetais. Todos os difratogramas apresentam um pico (001) referente ao argilomineral montmorilonita de reflexão em $2\theta = 5,2^\circ$, correspondendo a uma distância interplanar basal (d_{001}) de 17\AA , calculada pela equação de Bragg. Os demais picos em 2θ de $19,94^\circ$; $20,74^\circ$ e $26,62^\circ$ mostram que as argilas em estudo apresentam como material acessório o quartzo e, os picos em 2θ em torno de $11,6^\circ$ e $12,16^\circ$ mostram provavelmente a presença de mica e illita, respectivamente. O pico em 2θ em torno de 28° é possivelmente da illita (SANTOS, 1989; DUTRA et al., 2006).

Nos difratogramas das argilas bentoníticas retidas no filtro, observa-se que o ângulo de reflexão característico do argilomineral montmorilonita ($2\theta = 5,2^\circ$) apresentou picos menos intensos, o que pode indicar numa diminuição da cristalinidade em relação à argila bentonítica antes do processo de decoloramento, mostrando a

capacidade da retenção das partículas coloridas dispersas no óleo pela argila de acordo com Santos (1992), e o mesmo ocorre na Figura 1 (b), onde percebe-se um deslocamento do pico de forma menos intensa dos mesmos, o que também pode indicar uma diminuição da cristalinidade. Isto pode ter ocorrido devido à presença de grupos químicos, os quais não estavam presentes nas argilas antes do tratamento.

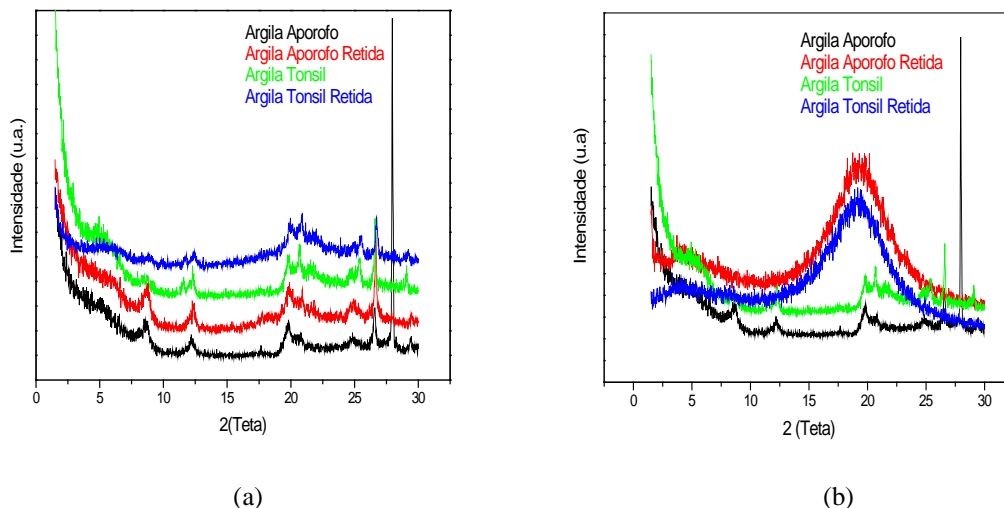


Figura 1. Difratogramas de raios-X das argilas cálcicas bentoníticas antes e após o processo de tratamento dos óleos vegetais pós-consumo: a) residencial e b) de lanchonete.

Outro aspecto importante que deve ser mencionado é que a argila Tonsil retida apresentou aparentemente uma estrutura mais amorfa quando comparada com a argila Aporofo, conforme observado nos difratogramas. Isso pode evidenciar a maior eficiência da argila Tonsil em relação à Aporofo, no poder de adsorção dos pigmentos presentes nos óleos, como também reportado por Souza (2002). Este fato pode ser confirmado por meio dos resultados de viscosidade e de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) que serão apresentados brevemente.

Os espectros Infravermelhos das argilas bentoníticas antes e após o processo de tratamento dos óleos vegetais pós-consumo estão apresentados na Figura 2.

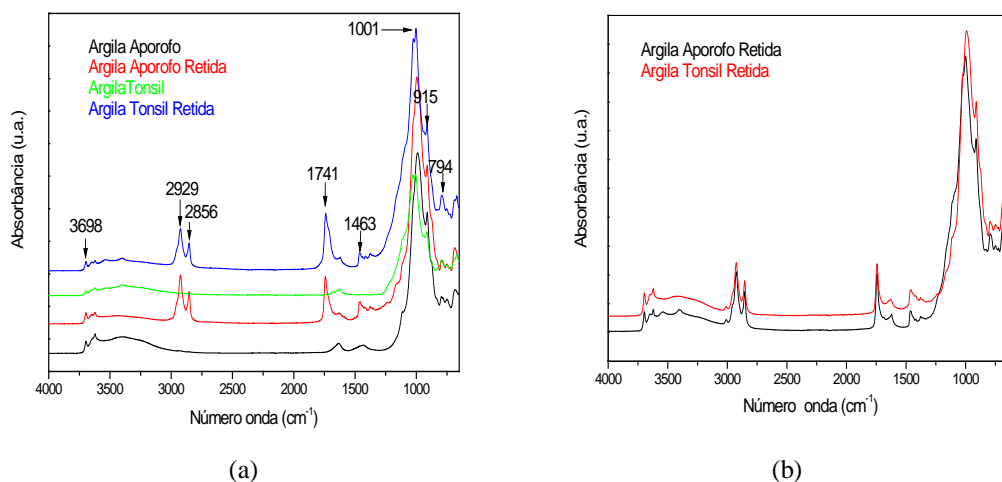


Figura 2. Espectros na região do Infravermelho das argilas Aporofo e Tonsil antes e após o processo de purificação dos óleos: a) residencial e b) de lanchonete.

Na Figura 2, as argilas retidas apresentam picos dos quais não estavam presentes nas argilas antes do tratamento. Esses picos são visualizados em 2929 e 2856 cm^{-1} correspondentes aos grupos C-H (estiramento e vibração). Em 1741 cm^{-1} pode ser visto o pico característico de éster (vibração C=O). Em 1463 cm^{-1} e 915-794 cm^{-1} podem ser identificados como parte da estrutura orgânica dos óleos, conforme também observado em Pilar *et al.*, (2008). Esses resultados podem evidenciar a eficiência do tratamento de decoloramento dos óleos

pelas argilas. É importante observar a maior intensidade dos picos em 915 cm^{-1} e 794 cm^{-1} da argila Tonsil retida em relação à argila Aporofo retida. Essa maior intensidade pode confirmar os resultados de DRX apresentados anteriormente da maior adsorção da argila Tonsil retida.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados da pesquisa, verificou-se que:

A argila bentonítica Tonsil nas condições experimentais utilizadas apresentou um potencial de tratamento no óleo vegetal mais eficaz quando comparada com a argila bentonítica Aporofo, uma vez que, a argila removeu boa parte das impurezas presentes no óleo.

O efetivo tratamento da argila Tonsil foi confirmada pela análise comparativa de Difração de raios - X associado com os espectros de infravermelho. As argilas Bentoníticas Tonsil e Aporofo reduziram parcialmente a cor do óleo pós-consumo de lanchonete. A Tonsil atuou com maior eficiência, embora a cor obtida não possa ser comparada com a cor do óleo virgem.

O óleo pós-consumo de lanchonete apresentou coloração escura em relação à amostra de óleo pós-consumo residencial, apresentando-se bastante oxidada. A cor escura ocorre devido às reações desencadeadas pelo processo térmico, reduzindo bastante a qualidade do óleo.

A partir da análise por Infravermelho do óleo virgem e pós-consumo residencial tratado, observou-se um perfil semelhante entre o óleo virgem e o óleo tratado com a argila Tonsil, particularmente quando se observa a região de insaturação do carbono.

A argila bentonítica Tonsil pode ser considerada mais adequada para o tratamento do óleo vegetal pós-consumo residencial, uma vez que, ela apresentou melhores resultados para este fim do que a argila Aporofo.

Diante dos dados analisados pode-se dizer que tratar os óleos vegetais pós-consumo a partir de argilas brasileiras se torna uma das alternativas importantes para evitar a contaminação no meio ambiente, principalmente no que se trata dos recursos hídricos, evitando-se desta forma gastos desnecessários na descontaminação desses recursos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERICE, R. M.; PONTES, F. F. F. Reciclagem de óleo comestível usado através da fabricação de sabão. Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal, v. 1, n.1, p. 073-076, 2004.
2. AL-KAHTANI, H. A. Survey of quality of used frying oils from restaurants. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, v.68, n. 11, p. 857-862, 1991.
3. DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*). 122f. Dissertação (Mestrado em Química/ Química analítica), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
4. DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Sumário Mineral Brasileiro, 2007.
5. DUTRA, R. P. S.; VARELA, NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; PASKOCIMAS, C. A.; MELO, P.T. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte-Brasil. Cerâmica Industrial. São Paulo, v. 11, p. 42-46, 2006.
6. LIMA, J. D. de. Gestão de Resíduos Urbanos no Brasil. Rio de Janeiro: ABES, p. 20-133, 2001.
7. PILAR, H. F.; LUCAS, R. C. V.; HENRIQUE, M. I.; HERMI, B. F. Caracterização e quantificação de biodiesel de mamona usando técnicas FTIR e espectroscopia luminescente. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 29 de agosto de 2008.
8. SANIBAL, E. A. A.; FILHO, J. M. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas. São Paulo, p. 48-54, 2008.
9. SANTOS, P. S., Ciência e tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo : Editora Edgard Blücher LTDA., 1989. 408p.
10. SANTOS, P. S., Ciência e tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo : Editora Edgard Blücher LTDA., 1992.p.1050-673.
11. SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. REMAP-Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Campina Grande, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

12. SOUZA, C. D. D. Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), laboratório de Tecnologias Integradas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
13. SOUZA, C. D. D. Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Laboratório de Tecnologias Integradas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
14. TEXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova*. São Paulo, v. 32, n.3, p. 809-817, 2009.
15. VERGARA, P.; WALLY, A. P.; PESTANA, V. R.; BASTOS, C.; ZAMBIAZI, R. C. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. *B. CEPPA*, v. 24, p. 207-220, 2006.