



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDSON LUIZ FOLETTTO

TESE DE DOUTORADO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
BENTONITAS MODIFICADAS E SUA UTILIZAÇÃO
NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Orientador: Prof. Dr. Luismar Marques Porto

Co-orientadora: Dr^a Eng^a Cristina Volzone

Florianópolis, dezembro de 2001

**Preparação e Caracterização de Bentonitas Modificadas e sua Utilização
na Clarificação de Óleos Vegetais**

Por

Edson Luiz Foletto

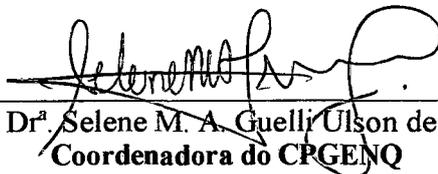
Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Luismar Marques Porto
Orientador



Dr.ª Cristina Volzone
Co-orientadora



Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen - Presidente



Dr.ª Cristina Volzone



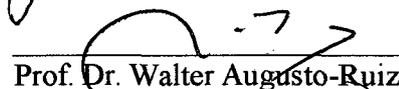
Prof. Dr. Francisco Rolando Vatenziela Díaz



Prof. Dr. Humberto Gracher Riella



Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst



Prof. Dr. Walter Augusto-Ruiz

Florianópolis, 10 de Dezembro de 2001

*Há homens que lutam um dia e são bons;
Há homens que lutam um ano e são melhores;
Há homens que lutam muitos anos e são muito bons;
Porém, há os que lutam durante toda a vida. Estes são os imprescindíveis.*

Bertolt Brecht

Aos meus pais,
aos meus irmãos e
aos meus sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Luismar Marques Porto, pela amizade, apoio, confiança, ensinamentos recebidos, e pela liberdade de trabalho que me proporcionou;

À minha co-orientadora, Dr^a Cristina Volzone, do Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC/Argentina), pela amizade e ensinamentos recebidos e, principalmente, pela sua intensa dedicação a este trabalho;

Ao Prof. Ayres Ferreira Morgado, pela colaboração e sugestões;

Ao Prof. Luiz Fernando Dias Probst, do Departamento de Química da UFSC, por participar conjuntamente no estudo da reação de isomerização do β -pineno, o qual faz parte deste trabalho;

Ao Químico Antoninho Valentini, pelo apoio na realização dos testes catalíticos de isomerização do β -pineno;

Ao Prof. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, por participar conjuntamente no estudo reológico das argilas naturais;

Ao Professor Humberto Gracher Riella, por estar sempre pronto a ajudar;

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, por presidir a comissão examinadora na ausência do Prof. Luismar Marques Porto; e ao Prof. Dachamir Hotza, pelo apoio;

Ao CETMIC/Argentina, em nome do Dr. Esteban Aglietti, pelo apoio financeiro que tornou possível minha ida ao CETMIC, para complementação deste trabalho, e pelas análises de DRX e ATD-TG realizadas para este trabalho;

À Melissa Medeiros Braz, pelo amor e carinho; ao Eugênio, Mércia e Erika, pela convivência;

Ao Edevilson Silva, pela atenção e amizade;

Aos grandes amigos Daniel Alves Nunes e Elídio Angioletto;

Aos colegas do Laboratório de Tecnologias Integradas Fábio, Claudiomira, Patrícia, Fátima, Carlos, Carlos Darlan, Cristiana e Liliane, pela convivência;

À empresa AEB Bioquímica Latinoamericana, pelo fornecimento das amostras de argila;

À Susana Conconi (CETMIC/Argentina), pela realização das análises de ATD-TG;

Aos colegas da pós-graduação, funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química por sempre terem colaborado de uma forma ou de outra;

À CAPES, que outorgou a bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho;

À UFSC, pela oportunidade;

A todas aquelas pessoas que, de alguma forma, contribuíram para o êxito deste trabalho;

A Ele, que de uma forma ou de outra, foi o verdadeiro autor de tudo isso;

BIOGRAFIA DO AUTOR



Edson Luiz Foletto nasceu em São João do Polêsine-RS. Em 1989 ingressou na Universidade Federal de Santa Maria - RS para o Curso de Engenharia Química. Estagiou no período de agosto a dezembro de 1993 na empresa Sadia Concórdia S.A.- Ind. Com. (Três Passos - RS). Obteve o título de Engenheiro Químico em janeiro de 1994. Trabalhou na empresa Sadia Concórdia S.A. - Ind. Com. (Três Passos - RS) de 1994 a 1995, como Engenheiro Químico, atuando na área de Controle de Qualidade. No ano de 1996 foi selecionado e ingressou no curso de mestrado em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Desenvolveu trabalho na área de desenvolvimento de processos químicos, com enfoque em preparação de catalisadores para a remoção de poluentes atmosféricos, onde envolvia o Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores (LABORE). Em 1998 foi selecionado e ingressou no curso de doutorado também na UFSC no curso de Engenharia Química. Realizou o trabalho no Laboratório de Tecnologias Integradas (INTELAB), com enfoque em caracterização e preparação de adsorventes para uso na clarificação de óleos vegetais. Durante este período, produziu 8 artigos completos em periódicos, 20 trabalhos completos e 15 resumos em anais de eventos, nacionais e internacionais.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO 1 – CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	1
1.1 - Introdução.....	1
1.2 - Caracterização do problema.....	3
1.3 - A hipótese de trabalho.....	3
1.4 - Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 - Argilas.....	5
2.2 - Esmeclitas como parte integrante das argilas bentoníticas.....	9
2.3 - Ativação ácida de bentonitas para uso na clarificação de óleos vegetais.....	18
2.4 - Estudos reológicos de bentonitas para uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo.....	28
2.5 - Reação catalítica de isomerização do β -pineno.....	30
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 - Materiais.....	32
3.2 - Métodos.....	33
3.2.1 - Caracterização das argilas naturais.....	33
3.2.1.1 - Análises mineralógicas e químicas.....	33
3.2.1.2 - Análises complementares.....	35
3.2.2 - Caracterização das argilas ativadas.....	37
3.2.3 - Ativação ácida das argilas.....	38
3.2.4 - Ensaio de avaliação para aplicações tecnológicas.....	40
3.2.4.1 - Clarificação de óleos vegetais.....	40
3.2.4.2 - Ensaio de viscosidade.....	42
3.2.4.3 - Reação de isomerização do β -pineno.....	43
3.2.4.3.1 - Aparelhagem utilizada no teste catalítico.....	43

3.2.4.3.2 - Reação catalítica.....	45
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 - Caracterização das matérias-primas.....	47
4.2 - Estudo do efeito do ataque ácido sobre as propriedades estruturais das bentonitas.....	55
4.2.1 - Difração de raios-X.....	56
4.2.2 - Análise química.....	57
4.2.3 - Estudo da influência da composição mineralógica das bentonitas naturais nas mudanças estruturais das argilas ativadas.....	62
4.2.4 - Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG).....	64
4.2.5 - Espectroscopia de infravermelho.....	69
4.3 - Resultados dos ensaios de clarificação de óleos vegetais.....	72
4.4 - Influência das propriedades estruturais das argilas ativadas sobre a clarificação de óleo.....	78
4.5 - Avaliação das bentonitas em outras aplicações.....	82
4.5.1 - Determinação da viscosidade das bentonitas naturais.....	83
4.5.2 - Teste catalítico: isomerização do β -pineno em fase gasosa.....	84
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
APÊNDICE.....	110

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

2.1 - Análise química de argilominerais esmectíticos, % (Keller, 1985).....	14
2.2 - Fórmulas idealizadas das espécies de esmectitas (Konta, 1995).....	15
2.3 - Perda de OH ⁻ da estrutura de diferentes esmectitas (Volzone, 1997).....	17
2.4 - Revisão da literatura sobre as condições para ativação de bentonitas...	26

CAPÍTULO 3

3.1 - Condições de ativação ácida utilizadas nas argilas K e W.....	38
---	----

CAPÍTULO 4

4.1 - Análise química das amostras naturais e das suas respectivas frações argilas, expressas em % de óxidos, em peso.....	52
4.2 - Composição mineralógica das bentonitas naturais K e W.....	53
4.3 - Composição química das bentonitas naturais e das ativadas (% de óxidos, em peso).....	59
4.4 - Elementos (Si ⁴⁺ , Mg ²⁺ _{oct} , Al ³⁺ e Fe ^{2+/3+}) expressos em moles, % de cada cátion octaédrico extraído, total de cátions octaédricos extraídos e razão Si ⁴⁺ / (Al ³⁺ + Mg ²⁺ _{oct} + Fe ^{2+/3+}).....	60
4.5 - Teores de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ contidos nos componentes argilosos de cada bentonita, antes e após o ataque com ácido sulfúrico.....	63
4.6 - Porcentagem de destruição da folha octaédrica nas amostras ativadas, calculadas a partir das curvas de ATG.....	69
4.7 - Razões entre as intensidades das bandas de IR das amostras K e W, naturais e amostras ativadas.....	72
4.8 - Propriedades estruturais das argilas e o grau de clarificação de óleo....	78
4.9 - Viscosidades Fann das bentonitas naturais.....	84
4.10 - Velocidades de reação de conversão de β-pineno em canfeno, α-pineno e limoneno, em diferentes temperaturas.....	89
4.11 - Resultados de clarificação do óleo de soja.....	111
4.12 - Resultados de clarificação do óleo de algodão.....	112
4.13 - Resultados de clarificação do óleo de mamona.....	112
4.14 - Resultados de clarificação do óleo de girassol.....	113

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

- 2.1 - Representação esquemática da (a) unidade tetraédrica simples de composição SiO_4 , (b) folha em arranjo hexagonal de tetraédros SiO_4 e da (c) projeção da folha tetraédrica de SiO_4 sobre o plano das folhas tetraédricas (Grim, 1962)..... 6
- 2.2 - Representação esquemática da (a) unidade octaédrica simples e da (b) folha em arranjo hexagonal de octaédros. Alumínio é o cátion utilizado como exemplo (Grim, 1962)..... 7
- 2.3 - Diagrama esquemático da unidade estrutural da esmectita, na forma tridimensional (Grim, 1962)..... 11
- 2.4 - Diagrama esquemático da unidade estrutural da esmectita, na forma bidimensional (Siddiqui, 1968)..... 12
- 2.5 - Esquema da isomerização do β -pineno em canfeno..... 31

CAPÍTULO 3

- 3.1 - Esquema do aparato utilizado nos experimentos de ativação ácida..... 39
- 3.2 - Esquema do aparato utilizado nos ensaios de clarificação de óleos de soja, girassol, algodão e mamona..... 41
- 3.3 - Esquema da unidade experimental para o teste catalítico..... 44

CAPÍTULO 4

- 4.1 - Difratogramas de raios-X das argilas naturais (E = esmectita, C = caulinita, Q = quartzo, F = feldspato, G = gesso)..... 48
- 4.2 - Espaçamento $d(001)$ das amostras K e W orientadas (a) naturais, (b) calcinadas e (c) glicoladas..... 49
- 4.3 - Difratogramas de raios-X das amostras saturadas com lítio, seguido de tratamento térmico e solvatação com glicerol..... 50
- 4.4 - Curvas de ATD das bentonitas naturais K e W..... 51
- 4.5 - Difratogramas de raios-X das frações argilas K e W (E = esmectita, Q = quartzo, G = gesso, C = caulinita)..... 52
- 4.6 - Difratogramas de raios-X das bentonitas K e W, natural e ativadas e das bentonitas comerciais ativadas..... 56

4.7	- Porcentagem de cátions octaédricos removida das estruturas das amostras K e W pelo ataque ácido.....	61
4.8	- Curvas de ATD da amostra K, natural e amostras ativadas.....	65
4.9	- Curvas de ATD da amostra W, natural e amostras ativadas.....	65
4.10	- Curvas de ATD das amostras KS8/3,5, WS8/3,5 e Tonsil Actisil 220FF	66
4.11	- Curvas de ATG da amostra K, natural e amostras ativadas.....	67
4.12	- Curvas de ATG da amostra W, natural e amostras ativadas.....	68
4.13	- Espectros de IR da amostra K, natural e amostras ativadas.....	70
4.14	- Espectros de IR da amostra W, natural e amostras ativadas.....	71
4.15	- Grau de clarificação de óleo de soja com as diferentes amostras.....	73
4.16	- Grau de clarificação de óleo de algodão com as diferentes amostras...	75
4.17	- Grau de clarificação de óleo de mamona com as diferentes amostras..	76
4.18	- Grau de clarificação de óleo de girassol com as diferentes amostras....	77
4.19	- Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. razão Si-O-Al / Si-O-Si.....	79
4.20	- Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. razão Mg-OH-Al / H ₂ O.....	79
4.21	- Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. razão Si / (Al+Mg+Fe)	79
4.22	- Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. cátions octaédricos extraídos.....	79
4.23	- Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. destruição da folha octaédrica.....	79
4.24	- Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 2 h vs. razão Si-O-Al / Si-O-Si.....	80
4.25	- Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 2 h vs. razão Mg-OH-Al / H ₂ O.	80
4.26	- Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 2 h vs. razão Si / (Al+Mg+Fe).....	80
4.27	- Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 2 h vs. cátions octaédricos extraídos.....	80
4.28	- Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 2 h vs. destruição da folha octaédrica.....	80

4.29 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 3,5 h vs. razão Si-O-Al / Si-O-Si.	81
4.30 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 3,5 h vs. razão Mg-OH-Al / H ₂ O.....	81
4.31 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 3,5 h vs. razão Si / (Al+Mg+Fe)	81
4.32 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 3,5 h vs. cátions octaédricos extraídos.....	81
4.33 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H ₂ SO ₄ 4 e 8N por 3,5 h vs. destruição da folha octaédrica.	81
4.34 - Conversão do β-pineno e seletividade para canfeno, α-pineno e limoneno em função do tempo para as amostras natural e ativada. Temperatura = 97 °C, W/F = 25gh/mol.....	85
4.35 - Conversão de β-pineno em função do tempo espacial para as diferentes temperaturas.....	86
4.36 - Conversão de β-pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 58 °C.....	87
4.37 - Conversão de β-pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 68 °C.....	87
4.38 - Conversão de β-pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 79 °C.....	88
4.39 - Conversão de β-pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 90 °C.....	88
4.40 - Relação de Arrhenius das velocidades iniciais (r ₀) para os diferentes isômeros.....	90

RESUMO

Duas amostras de argilas bentoníticas argentinas de composições mineralógicas diferentes foram ativadas com ácidos clorídrico e sulfúrico, em diferentes concentrações e tempos, com o intuito de se avaliar a influência de suas propriedades estruturais, decorrentes do tratamento ácido, sobre a clarificação de óleos vegetais. Inicialmente foi realizado um conjunto de ensaios de caracterização nas amostras em seu estado natural, o que permitiu constatar que as argilas em questão eram constituídas principalmente de argilominerais esmectíticos, contendo impurezas tais como quartzo, feldspato, caulinita e gesso. Os argilominerais esmectíticos presentes são das espécies montmorilonita e beidelita. Para o estudo dos efeitos do ataque ácido nas estruturas das argilas, as amostras naturais e depois de ativadas foram caracterizadas através de análise química, difração de raios-X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, e espectroscopia de infravermelho. Observou-se que a composição mineralógica das matérias-primas (argilas naturais) e as condições operacionais dos tratamentos ácidos utilizados nesse trabalho (tipo de ácido, concentração e tempo) influenciaram as propriedades estruturais do produto final (argilas ativadas). Dos ensaios de clarificação de óleo, observou-se uma influência das propriedades estruturais dos produtos (argilas ativadas) sobre seu desempenho para a clarificação de óleos. As argilas ativadas apresentaram um poder de clarificação de óleos vegetais comparável ou superior ao de argilas comerciais utilizadas como referência. As argilas foram também avaliadas para outras aplicações de interesse: a) foram realizados ensaios de viscosidade com as duas bentonitas no estado natural, com o objetivo de se verificar seu potencial para uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo; (b) foram realizados testes catalíticos usando uma amostra de argila natural e uma ativada para determinar suas propriedades catalíticas (seletividade e energia de ativação) para a reação de isomerização do β -pineno.

ABSTRACT

Two samples of bentonite clays from Argentina with different mineralogical composition were activated with chloridric and sulfuric acids under different concentrations and different treating times, in order to evaluate the influence of their structural properties, resulting from the acid attack, for the bleaching of vegetable oils. Initially, a set of characterization assays was carried out for the samples in their natural state, which allowed us to conclude that the clays were constituted mainly by smectite clay minerals containing impurities such as quartz, feldspar, kaolinite and gypsum. Smectite clay minerals present were identified as montmorillonite and beidellite species. To study the effects of the acid attack on the clay structures, natural and activated samples were characterized by chemical analyses, X-ray diffraction, differential thermal and thermogravimetric analyses, and infrared spectroscopy. It was found that the mineralogical composition of the raw material (natural clays) and the operational conditions of acid treatments used in this work (type of acid, concentration and time) strongly affected the structural properties of the final product (activated clays). From the bleaching runs it was observed that structural properties of the products (activated clays) influenced oil clarification performance. The activated clays showed an oil bleaching capacity comparable, and in some cases superior, to some commercial clays used as reference. The clays were also evaluated for other applications of interest: a) viscosity assays were performed with two clays in their natural state to verify their potential for use in oil well drilling; (b) catalytic tests were carried out using natural and activated clay samples to quantify their catalytic properties (selectivity and activation energy) for the gas phase isomerization of β -pinene.

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1 INTRODUÇÃO

Face à natureza investigativa deste trabalho, e por tratar-se de uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Tecnologias Integradas – INTELAB/EQA/UFSC, será dada especial atenção aos conceitos, propriedades e definições mineralógicas que possam auxiliar futuros estudos que visem desenvolver aplicações desses materiais em processos de interesse da engenharia química. Oferece-se aqui também algumas observações de interesse histórico e documental, pondo em perspectiva o atual interesse nas propriedades tecnológicas das argilas com o grande volume de conhecimentos já adquiridos no passado.

Bentonitas são argilas constituídas essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas. Contêm também minerais como micas, feldspatos, caulinita, quartzo, e carbonatos, que atuam como inertes ou enchimento. As argilas esmectíticas (ou esmectitas) possuem um conjunto de propriedades únicas que lhes confere, além de um extenso uso industrial, um amplo interesse científico. São empregadas, dentre outras aplicações, como agentes clarificantes de óleos vegetais, minerais e animais, componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo, como catalisadores e suportes catalíticos, na clarificação de vinhos, cervejas e sucos, na fabricação de argilas organofílicas para uso em tintas, em pesticidas, detergentes e cosméticos. O argilomineral montmorilonita é a espécie mais abundante dos

argilominerais do grupo das esmectitas. É o mineral predominante que compõe a bentonita, bem como, as terras Fuller, e é o principal componente dos solos de áreas áridas e semiáridas. Mais de 99 % da produção mundial de argilas esmectíticas é composta primordialmente do argilomineral montmorilonita. A grande maioria dos depósitos de esmectitas do tipo montmorilonita fora dos Estados Unidos é do tipo cálcica. Já se conhece, entretanto, a ocorrência de montmorilonita sódica no México, Argentina, África do Sul, Turquia, Japão e Austrália. Outras espécies de esmectitas, e que compõem uma bentonita, são a beidelita, nontronita, saponita e a hectorita, e as menos comuns na natureza são a volkonskoita, medmontita, stevensita e a lebergita. Essas espécies são diferenciadas pela estrutura cristalina e pela composição química.

As propriedades tecnológicas das argilas dependem principalmente das propriedades dos argilominerais presentes, da composição mineral total e das condições de processamento. Muitas propriedades dos argilominerais podem ser largamente derivadas de sua estrutura cristalina e composição química.

Na indústria, argilominerais esmectíticos são geralmente classificados como sódicos ou cálcicos, dependendo de qual íon trocável é predominante nos espaços interlamelares da estrutura. Esmectitas sódicas possuem a propriedade de inchar quando expostas à água, e em suspensões aquosas aumentam a viscosidade dos líquidos, propriedade muito importante na preparação de fluidos de perfuração de poços de petróleo. As esmectitas cálcicas não incham em água, e quando tratadas com ácidos fortes servem para clarificar óleos. Existem também as argilas que clarificam óleos sem tratamento ácido, que são as terras Fuller. Na realidade, cada argila possui características próprias que devem ser determinadas experimentalmente.

As esmectitas podem ser identificadas através de análises de difração de raios-X, sendo que outras análises como capacidade de troca de cátions, inchamento de Foster, análise térmica diferencial, composição química elementar, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica, dentre outras, podem ser utilizadas para auxiliar na sua identificação.

1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Países sul-americanos, como o Brasil e a Argentina, embora possuidores de reservas de argilas bentoníticas, utilizam muitas vezes formulações importadas para diversas aplicações industriais, em particular para a clarificação de óleos vegetais.

Acredita-se que o potencial dessas argilas pode ser melhor explorado a partir do conhecimento de suas propriedades estruturais, ainda muito pouco conhecidas e exploradas científica e tecnologicamente.

1.3 A HIPÓTESE DE TRABALHO

Procurar-se-á demonstrar neste trabalho que as argilas estudadas, *in natura* ou após tratamento adequado, desenvolvem propriedades desejáveis e constituem excelente matéria-prima regional para várias aplicações de interesse industrial. Após devidamente caracterizadas, nossa hipótese será testada frente a estudos de clarificação de óleos vegetais, com uma reação catalítica heterogênea e com ensaios de escoamento viscoso.

1.4 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é:

- Avaliar a influência das propriedades estruturais das argilas ativadas na clarificação de óleos vegetais.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar mineralogicamente duas bentonitas naturais sul-americanas (Argentinas).
- Determinar a fórmula estrutural aproximada das esmectitas presentes nas bentonitas estudadas.
- Estudar os efeitos do tratamento ácido sobre as estruturas da bentonita através de técnicas de caracterização.
- Avaliar a influência da composição mineralógica, comparando duas bentonitas de diferentes composições, nas mudanças estruturais das argilas ativadas.
- Demonstrar que as bentonitas possuem potencial de uso como agentes clarificantes de óleos vegetais, após serem ativadas com ácidos inorgânicos fortes.
- Avaliar as bentonitas em outras aplicações:
 - a) Realizar ensaios de viscosidade e verificar se as bentonitas naturais apresentam potencial de uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo.
 - b) Verificar se uma amostra de argila natural e uma ativada apresentam atividade catalítica para a reação de isomerização do β -pineno em fase gasosa e obter os parâmetros cinéticos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ARGILAS

As argilas têm sido, ao longo dos séculos, de grande utilidade como matéria-prima nas atividades do homem, como por exemplo nas artes plásticas e na tecnologia cerâmica. Entretanto, no século passado elas começaram a ser utilizadas em novas aplicações como, por exemplo, na indústria química e petroquímica.

Na atualidade existem inúmeras variedades de processos químicos industriais que utilizam diversos tipos de argilas em alguma de suas etapas. No livro de Shreve (1980) são listadas várias áreas e setores de indústrias de processamento químico no qual se usa argila em algum ponto dos processos industriais, seja ela diretamente ou como componente específico, acessório ou alternativo.

Uma argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter materiais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais constituem um grupo especial de minerais (Souza Santos, 1989).

A definição de mineral, segundo o American Museum of Natural History, é "um material inorgânico de ocorrência natural, com uma composição química definida e com uma estrutura interna fixa dos átomos constituintes; portanto, é um material cristalino" (Souza Santos, 1989).

Segundo a definição do Comité Internacional pour l'Étude des Argiles (Mackenzie *apud* Díaz, 1994), "argilominerais cristalinos são silicatos hidratados de metais di e trivalentes, com estrutura cristalina em camadas (lamelar ou fibrosa) constituídos por folhas ou planos contínuos de tetraedros SiO_4 ordenados em arranjo de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos que coordenam metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 micrometros".

Os argilominerais são constituídos por estruturas atômicas que envolvem duas unidades fundamentais: uma é constituída por tetraedros de composição SiO_4 , com o silício ao centro eqüidistante dos oxigênios nos vértices, ligados entre si para formar folhas em arranjo hexagonal, contínua em duas direções (Figura 2.1). Essa folha é chamada tetraédrica (T). A outra unidade está formada por cátions em coordenação octaédrica (Figura 2.2), sendo que cada cátion se encontra eqüidistante de seis oxigênios. Os cátions que participam dessa unidade são Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e, ocasionalmente, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+ . A estrutura é contínua em duas direções e é chamada octaédrica (O).

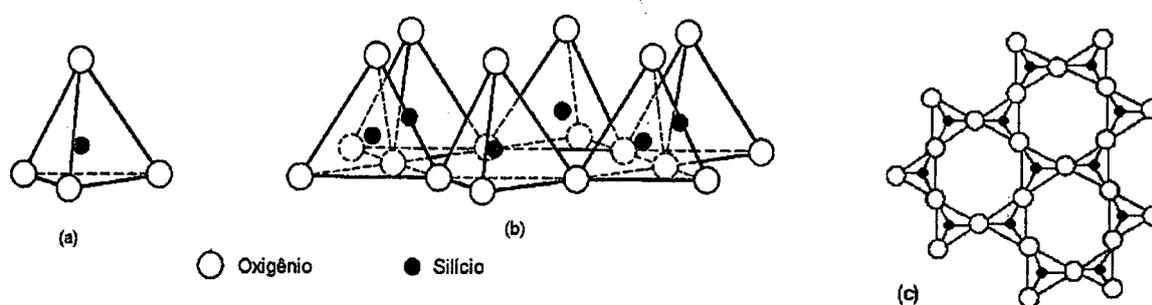


Figura 2.1 - Representação esquemática da (a) unidade tetraédrica simples de composição SiO_4 , (b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO_4 e da (c) projeção da folha tetraédrica de SiO_4 sobre o plano das folhas tetraédricas (Grim, 1962).

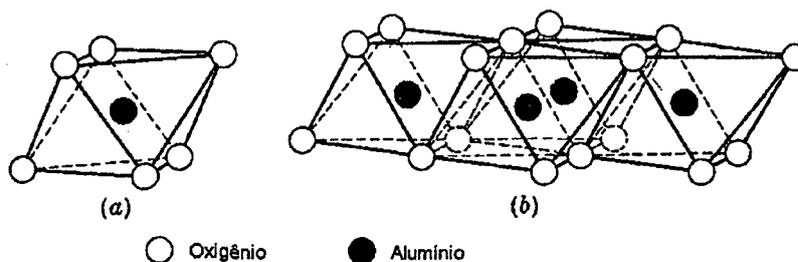


Figura 2.2 - Representação esquemática da (a) unidade octaédrica simples e da (b) folha em arranjo hexagonal de octaedros. Alumínio é o cátion utilizado como exemplo (Grim, 1962).

Ambas as folhas, tetraédrica e octaédrica se unem para formar camadas (constituídas de duas ou mais folhas) e dar origem à unidade estrutural fundamental dos chamados filossilicatos. Um exemplo de unidade estrutural de um argilomineral é a da esmectita, apresentada na Figura 2.3, na seção 2.3.

Os argilominerais são classificados em sete grupos em função da composição química e da estrutura cristalina. Pode-se dizer também que são classificados de acordo com o número e a razão de folhas na camada estrutural fundamental, a substituição de cátions existentes nos octaedros e tetraedros e a carga resultante das camadas (Konta, 1995):

I - Grupo da *caulinita* e da *serpentina*, filossilicatos de duas folhas, onde a razão T:O = 1:1 e a carga da camada = 0. O subgrupo da caulinita, cuja fórmula idealizada para a caulinita é $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ e para a haloisita, $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. O subgrupo da serpentina, com um exemplo de fórmula idealizada para a crisotila, $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.

II - Grupo das *micas*, filossilicatos de três folhas, onde a razão T:O = 2:1 e a carga da camada é ≤ 2 . Exemplo de uma fórmula idealizada da argila mica mais comum, a illita, é $\text{K}_2\text{Al}_4[(\text{Si}_5\text{Al}_2)\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

III - Grupo da *vermiculita*, filossilicatos expansíveis, de três folhas, onde a razão T:O = 2:1 e a carga da camada varia de 1,2 a 1,8. Exemplo de uma fórmula

idealizada de uma vermiculita trioctaédrica é $(Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_6[(Si>Al)_8O_{20}](OH)_4.nH_2O$.

IV - Grupo das *esmectitas*, filossilicatos fortemente expansíveis, de três folhas, onde a razão T:O = 2:1 e a carga da camada varia de 0,5 a 1,2. Ver exemplos de fórmulas idealizadas na Tabela 2.2 (Página 14).

V - Grupo da *pirofilita* e do *talco*, filossilicatos não-expansíveis, de três folhas, onde a razão T:O = 2:1 e a carga da camada = 0. Um subgrupo é representado pela pirofilita $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$ e outro subgrupo, pelo talco, $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$.

VI - Grupo das *cloritas*, silicatos de quatro folhas, onde a razão T:O:O = 2:1:1 e a carga da camada varia de 1,1 a 3,3. Um exemplo de clorita dioctaédrica é a donbassita: $Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4Al_4(OH)_{12}$.

VII - Grupo da *paligorsquita* e da *sepiolita*, com estrutura fibrosa. As fórmulas são, respectivamente, $Mg_5[Si_8O_{20}](OH)_2(OH_2)_4.4H_2O$ e $Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4(OH_2)_4.nH_2O$.

Os argilominerais ocorrem também como camadas mistas ou interestratificados. Nesse caso, são formados de uma mistura de mais de um argilomineral. Camadas mistas de illita e montmorilonita e de clorita e vermiculita são de ocorrências particularmente comuns.

A identificação mineralógica de uma argila, a nível de grupos de argilominerais componentes e minerais detritais, deve ser iniciada pela técnica de difração de raios-X. Essa técnica deverá ser complementada, especialmente se ocorrerem misturas de argilominerais e outros minerais, por análise térmica diferencial, composição química elementar, microscopia eletrônica e capacidade de troca de cátions. Com esses ensaios são obtidas informações de natureza

fundamental para uma posterior seleção do tipo de utilização tecnológica aplicável à determinada argila.

Siddiqui (1968) sugere e descreve detalhadamente três mecanismos de formação geológica dos argilominerálias: por intemperismo de rochas ígneas, por alteração hidrotérmica e por sedimentos marinhos. Maiores detalhes fogem ao escopo deste trabalho, e não serão aqui considerados. O leitor é, no entanto, convidado a consultar o trabalho de Morgado (1998), que apresenta uma revisão sobre a formação geológica de argilominerais, e de outros autores, como Millot (1970), Grim (1962) e Souza Santos (1989), que também descrevem a formação de argilas.

2.2 ESMECTITAS COMO PARTE INTEGRANTE DAS ARGILAS BENTONÍTIAS

O termo *bentonita* foi primeiramente sugerido por Knight em 1898 (*apud* O'Driscoll, 1988) na descrição de um material argiloso altamente coloidal encontrado em leitos cretáceos, e se deriva do lugar onde pela primeira vez foi encontrado, Fort Benton, no Estado de Wyoming, EUA.

A bentonita é um nome comercial da argila formada principalmente por filossilicatos do grupo da esmectita. Pode conter impurezas como quartzo, feldspatos, micas e carbonatos. Um grande número de definições tem sido proposto para a bentonita, baseadas na mineralogia, origem e usos. A aceitação dessas definições pode variar de país para país. Além disso, uma variedade de argilas bentoníticas tem sido identificadas, cada qual com suas características mineralógicas e propriedades particulares. As definições, para essas, também variam mundialmente. O termo *terras Fuller*, por exemplo, é usado nos Estados

Unidos para todas as argilas utilizadas para a clarificação de óleos e como adsorventes, enquanto, na Inglaterra a definição é baseada mais na mineralogia do que nos usos, e refere-se a uma argila esmectítica cálcica (O'Driscoll, 1988).

No Brasil, é comum o uso dos termos *bentonita* e *bentonítico* para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhuma referência quanto à origem geológica ou à sua composição mineralógica (Souza Santos, 1992a).

Ross e Shannon *apud* Millot (1970), definiram bentonitas como sendo o produto de transformação *in situ* de cinzas, tufos, ou vidros vulcânicos. Essas argilas são largamente compostas de argilominerais esmectíticos, e são geralmente altamente coloidais e plásticas.

Uma definição adequada e popular para bentonita como um mineral industrial é a oferecida por O'Driscoll (1988): bentonita é uma argila consistindo essencialmente de argilominerais do grupo da esmectita, onde as propriedades físicas são ditadas pelo mineral dominante, não importando a origem e ocorrência.

Antigamente as esmectitas eram denominadas de montmorilonitas. O termo *montmorilonita* foi proposto por Damour e Salvétat *apud* Millot (1970), e foi assim nomeado por seu lugar de origem, Montmorillon (Vienne, França). O nome *montmorilonita* é atualmente usado para definir uma espécie mineral do grupo das esmectitas. Como mencionado anteriormente, esmectita é o nome usado para designar um grupo de argilominerais, dos quais os mais importantes são montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita e hectorita.

A unidade estrutural cristalina da esmectita foi sugerida em 1933 por Hofmman e colaboradores, e modificada posteriormente por Marshall (1935) e Hendricks (1942). A estrutura é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas e uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 2.3).

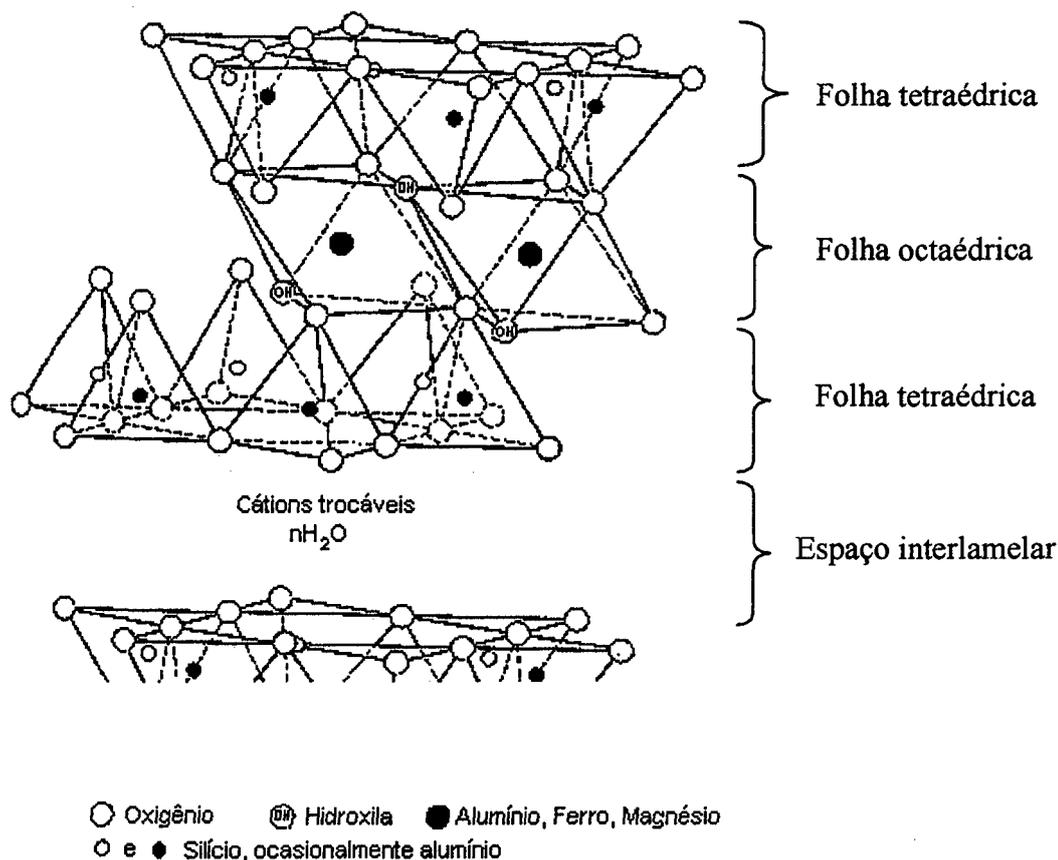


Figura 2.3 - Diagrama esquemático da unidade estrutural da esmectita, na forma tridimensional (Grim, 1962).

Na Figura 2.4, tem-se o diagrama esquemático da estrutura da cela unitária da esmectita na forma bidimensional (Siddiqui, 1968). O espaçamento basal "c" é a distância entre as camadas, e pode ser medido por difração de raios-X. Esse espaçamento, denominado $d(001)$, varia de 9,6 a 21,4 Å, dependendo do grau de hidratação da argila. A espessura da camada de água entre as camadas ou espaço interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível.

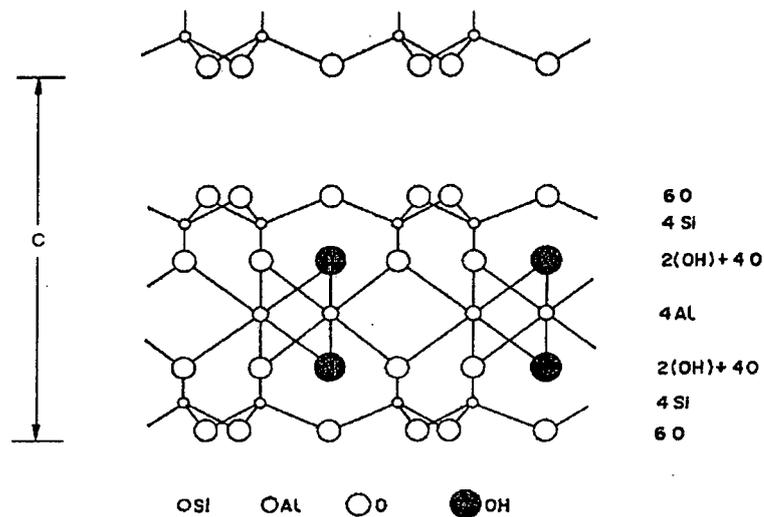


Figura 2.4 - Diagrama esquemático da unidade estrutural da esmectita, na forma bidimensional (Siddiqui, 1968).

A presença de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica é a base para classificar as estruturas das esmectitas como sendo filossilicatos 2:1. Esta característica estrutural diferencia as argilas esmectíticas das caulíníticas, que contêm uma folha tetraédrica e uma octaédrica (estrutura 1:1), e das argilas cloríticas que contêm duas folhas tetraédricas e duas octaédricas (estrutura 2:1:1). A estrutura da illita é similar à da esmectita, mas na illita as folhas tetraédricas adjacentes estão ligadas por íons K^+ que não são trocáveis (Odom, 1984).

As camadas estruturais das esmectitas estão ligadas entre si por forças de van der Waals e encontram-se entre elas cátions hidratados trocáveis e moléculas de água em arranjos orientados. Os cátions trocáveis mais comuns são K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e estão presentes entre as camadas estruturais das esmectitas, para equilibrar a deficiência de cargas positivas que resultam das substituições internas de íons de diferentes valências nas folhas tetraédrica (onde Si^{4+} é substituído por Al^{3+}) e octaédrica (Al^{3+} ou Fe^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+}).

A presença de cátions hidratados entre as unidades estruturais da esmectita é propriedade específica de argilas esmectíticas.

Os argilominerais do grupo das esmectitas são diferenciados pelos tipos e localização dos cátions nas folhas tetraédricas e octaédricas. Numa cela unitária composta de 20 átomos de oxigênio e 4 íons hidroxilas, existem 8 sítios tetraédricos e 6 octaédricos. Quando dois terços dos sítios são ocupados por cátions trivalentes, os argilominerais são classificados como dioctaédricos (montmorilonita, beidelita, nontronita); e quando todas as posições na folha octaédrica são ocupadas por cátions divalentes, os argilominerais são classificados como trioctaédricos (saponita, hectorita, sauconita). Volskonskoita, sauconita, medmontita, stevensita e a lebergita são menos comuns na natureza e apresentam características químicas e estruturais especiais (Brindley e Brown, 1980).

A montmorilonita tem alto teor de alumínio e baixo grau de substituição de Al^{3+} por Si^{4+} na folha tetraédrica. A beidelita também é rica em alumínio, mas apresenta uma substituição maior de Al^{3+} por Si^{4+} . A nontronita é rica em ferro no qual o Al^{3+} é largamente substituído por Fe^{2+} . A saponita tem uma grande substituição de 2Al^{3+} por 3Mg^{2+} e uma pequena substituição de Al^{3+} por Si^{4+} . A hectorita resulta da substituição do 3Mg^{2+} por 2Al^{3+} e mostra substituição de Li^+ por Mg^{2+} . A substituição de Al^{3+} por Zn^{2+} resulta na sauconita (Siddiqui, 1968). Análises representativas de argilominerais esmectíticos são dadas na Tabela 2.1, a seguir.

Tabela 2.1 - Análise química de argilominerais esmectíticos, % (Keller, 1985).

Componente	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	51,14	47,28	43,54	55,86	42,99	34,46
Al ₂ O ₃	19,76	20,27	2,94	0,13	6,26	16,95
Fe ₂ O ₃	0,83	8,68	28,62	0,03	1,83	6,21
FeO			0,99		2,57	
MnO	traços			nenhum	0,11	
ZnO	0,10					23,10
MgO	3,22	0,70	0,05	25,03	22,96	1,11
CaO	1,62	2,75	2,22	traços	2,03	
K ₂ O	0,11	traços		0,10	traços	0,49
Na ₂ O	0,04	0,97		2,68	1,04	
Li ₂ O				1,05		
TiO ₂	nenhum			nenhum		0,24
P ₂ O ₆						
F				5,96		
H ₂ O removida:						
T = 150°C	14,8	19,72	14,05	9,90	13,65	6,72
T > 150°C	7,99		6,62	2,24	6,85	10,67

Origem:

A: Montmorilonita, Montmorillon, França.

B: Beidelita, Beidell, Colorado, EUA.

C: Nontronita, Woody, Califórnia, EUA.

D: Hectorita, Hector, Califórnia, EUA.

E: Saponita, Ahmeek Mine, Michigan, EUA.

F: Sauconita, Friedensville, Pensilvânia, EUA.

A fórmula estrutural das esmectitas é derivada comumente de sua composição química com base numa carga catiônica de +22, de acordo com a relação aniônica O₁₀(OH)₂, correspondendo à meia cela unitária. Esse procedimento de cálculo foi sugerido por Ross e Hendricks (1945), Foster (1951) e, posteriormente, por Köster (1977).

Na Tabela 2.2 estão apresentadas as fórmulas idealizadas de alguns argilominerais do grupo das esmectitas.

Tabela 2.2 - Fórmulas idealizadas das espécies de esmectitas (Konta, 1995).

Espécie	Fórmula
Montmorilonita	$M_{x+y}^+ (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{4-y} (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})_y [\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}] (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Beidelita	$M_x^+ \text{Al}_4 [\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}] (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Nontronita	$M_x^+ \text{Fe}_4^{3+} [\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}] (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Saponita	$M_x^+ \text{Mg}_6 [\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}] (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

M^+ representa os cátions alcalinos adsorvidos no espaço interlamelar (especialmente Na^+) onde, entretanto, cátions alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) também ocorrem, geralmente na forma $M_{x/2}^{2+}$.

As propriedades estruturais e químicas de argilominerais esmectíticos podem ser encontradas nos livros de Grim (1962), Brindley e Brown (1980), Moore e Reynolds Jr. (1989), Souza Santos (1989), e no trabalho de Odom (1984).

A identificação mineralógica dos argilominerais por difração de raios-X está descrita por Brindley e Brown (1980) e Souza Santos (1989), por técnicas de espectroscopia no infravermelho por Farmer (1974), por análise térmica diferencial por Souza Santos (1989), e por técnicas optico-eletrônicas modernas por Souza Santos (1992b).

A quantidade de íons que um argilomineral é capaz de permutar com uma solução líquida que contém íons de troca (por exemplo, Ba^{2+}) é denominada como sua "capacidade de troca catiônica" (CTC). Este valor representa na realidade uma medida do grau de substituição isomórfica do argilomineral (Pozzi e Galassi, 1994).

Para argilominerais esmectíticos, a CTC constitui uma importante propriedade, pois os cátions trocáveis influem fortemente nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas.

A CTC das esmectitas varia entre 70-150 meq/100g de argila. Weaver e Pollard (1973), mencionam que 80 % da CTC das esmectitas é devida às cargas

resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e 20 % devida às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas da partícula. A CTC de uma argila está diretamente ligada à sua composição química/mineralógica. Argilas esmectíticas em seu estado natural possuem grande quantidade de água nos espaços interlamelares, que possibilita uma maior mobilidade de íons, facilitando a reação de troca catiônica (Barak, 1989). A estrutura dessas argilas é do tipo 2:1 e, portanto a probabilidade de ocorrência de substituição isomórfica é maior do que aquela esperada para um caulim ou uma haloisita (estrutura 1:1). Além disso, o espaço interlamelar para o caso das esmectitas, por exemplo, é maior e pode acomodar os cátions que se adsorvem à estrutura para compensar seu excesso de carga negativa (Prasad *et al.*, 1991).

Há dois tipos de bentonitas para uso industrial: um tipo são bentonitas que tem o sódio como o cátion interlamelar preponderante e a propriedade de inchar em água, apresentando habilidade para desenvolver tixotropia (neste trabalho, tixotropia é definida como sendo uma transformação sol-gel isotérmica e reversível). Dispersões coloidais diluídas de bentonitas tornam-se menos rígidas e viscosas pela agitação, e tornam-se mais espessas (gelificam) pelo repouso. Estas propriedades são essenciais para uso em fluidos para perfuração de poços de petróleo. Outro tipo, são bentonitas geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas, isto é, não contêm nenhum cátion interlamelar preponderante, ou contêm cálcio como cátion interlamelar preponderante. As bentonitas que incham em água, quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a bentonita sódica adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando o seu volume, a menos que fique confinada num espaço limitado ou que a quantidade de água disponível seja

limitada. Essa adsorção de água de modo contínuo, provoca um desfolhamento das partículas até completa dispersão em água, proporcionando às bentonitas sódicas os seus usos tecnológicos exclusivos, típicos e característicos. Por outro lado, as bentonitas preponderantemente cálcicas, quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares. Em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas não acontece, e com isso, não se tem o desfolhamento acentuado das partículas, e estas precipitam rapidamente quando em dispersões aquosas. Essas argilas são usadas principalmente na clarificação de óleos, após serem ativadas quimicamente, e como ligantes de moldes de areia para fundição (Souza Santos, 1992a).

A desidratação também é uma propriedade importante das esmectitas, pois muitas aplicações derivam dessa característica. Todas as esmectitas perdem água entre 100 e 250 °C. Esta perda de água localizada entre as camadas corresponde à desidratação da esmectita (Grim e Kulbicki, 1961).

Entre 400 e 750 °C, inicia-se a destruição da estrutura da argila pela perda de hidroxilas em forma de água. Essa desidroxilação ocorre a diferentes temperaturas, dependendo fundamentalmente da espécie esmectítica. Na Tabela 2.3 tem-se as temperaturas aproximadas de perda de hidroxilas de diferentes espécies esmectíticas.

Tabela 2.3 - Perda de OH⁻ da estrutura de diferentes esmectitas (Volzone, 1997).

Espécie Esmectítica	Temperatura (°C)
Nontronita	450
Beidelita	560
Montmorilonita	640-710
Hectorita	720
Saponita	790

Ao redor de 900 °C ocorre a destruição da estrutura e a recristalização em novas fases.

Algumas das principais aplicações das bentonitas são:

- em maior quantidade: fluidos de perfuração de poços de petróleo, ligantes para moldes de areia para fundição, aglomerantes de minério de ferro, clarificação de vinhos, cervejas e sucos, peletização de minerais (para ração animal), clarificação de óleos vegetais, minerais e animais, em catalisadores, pesticidas, adsorventes de dejetos de animais domésticos.
- em menor quantidade: produtos farmacêuticos, cosméticos, louça sanitária, doméstica e técnica, lubrificantes, tintas, detergentes, colas, adesivos, purificação de águas, fertilizantes, peças cerâmicas para construção, revestimento ou cobertura de papel, argamassas, emulsões, impermeabilizantes, sabões.

Os trabalhos de Grim (1962), Odom (1984 e 1987), O'Driscoll (1988), Souza Santos (1992a) e Konta (1995) citam inúmeros usos industriais de bentonitas.

2.3 ATIVAÇÃO ÁCIDA DE BENTONITAS PARA USO NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Uma matéria mineral pode ser considerada ativada quando lhe é modificada a estrutura por tratamento apropriado (térmico, químico, etc.) de forma a torná-la apta para determinadas utilizações, como para a clarificação de óleos, adsorção de gases e filtração.

Segundo Siddiqui (1968), o termo "bleaching earths" (argilas clarificantes ou descorantes) aplica-se a argilas que, no estado natural ou após ativação física ou química, possuem a capacidade de adsorver as substâncias que dão cor aos óleos.

As argilas clarificantes costumam ser do tipo terras Fuller e bentonitas ativadas por ácido inorgânico forte. Terra Fuller é um termo amplo que geralmente denomina qualquer argila que no seu estado natural possua capacidade de adsorver componentes coloridos de óleos vegetais, animais ou minerais.

As argilas utilizadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácidos são argilas bentoníticas que, no estado natural, têm um poder clarificante muito baixo, mas que desenvolvem um elevado poder clarificante pelo tratamento com ácido mineral, sendo os mais utilizados, o ácido clorídrico e o sulfúrico (Norris, 1982).

Siddiqui (1968) descreve processos industriais de ativação ácida de argilas e cita várias referências que tratam da descrição de processos de ativação. Embora já estabelecidos há várias décadas, esses processos continuam sendo utilizados sem grandes alterações.

Nutting *apud* Grim (1962) mostrou que somente algumas bentonitas podem ser ativadas, enquanto que o tratamento ácido pode ser prejudicial para outras. A bentonita sódica de Wyoming (EUA), por exemplo, não poder ser ativada por tratamento ácido por se decompor totalmente.

Devido às suas propriedades catalíticas e adsorptivas, desenvolvidas pelo processo de ativação, as argilas bentoníticas ativadas são empregadas industrialmente como catalisadores e suportes catalíticos.

Elas têm sido usadas como catalisadores ácidos e suportes catalíticos em diversas reações orgânicas de considerável interesse industrial (Thomas *et al.*, 1950; Mokaya e Jones, 1994; 1995; Findik e Gündüz, 1997; Chitnis e Sharma, 1997) e têm sido largamente aplicadas em indústrias de papel e celulose, bebidas e açúcar, óleo mineral e indústria de alimentos (Clarke, 1985; O'Driscoll, 1988). Entretanto, em termos de consumo, o uso mais importante de bentonitas ativadas é na purificação,

clarificação e estabilização de óleos vegetais (Christidis *et al.*, 1997). Uma nova aplicação de bentonita ativada está sendo na alimentação animal, onde essas agem como absorventes de micotoxinas (Murray, 2000).

A remoção da cor do óleos triglicéridicos por adsorção é uma das etapas mais importantes no processo de refino dos óleos vegetais. Uma bentonita ativada não só é utilizada para a remoção de componentes coloridos (pigmentos, por exemplo), mas também para a remoção de traços de metais, fosfolípidios, sabões, e produtos de oxidação tais como peróxidos (Andersen, 1962; 1982; Clarke, 1985; Griffiths, 1990; Patterson, 1992; O'Brien, 1998; Falaras *et al.*, 1999).

A quantidade de argila usada na etapa de clarificação depende do tipo de adsorvente usado e do tipo de óleo a ser refinado, bem como da quantidade de componentes coloridos e outras impurezas que se deseja remover. A porcentagem de argilas usadas geralmente varia de 0,25 a 2 %, e somente em casos extremos são requeridas quantidades superiores. A produção de um óleo com aceitável estabilidade oxidativa requer um controle cuidadoso de temperatura durante a etapa de clarificação com o uso de argilas. Poucos problemas ocorrem quando as temperaturas de clarificação permanecem abaixo de 110 °C e medidas são tomadas para controlar a oxidação do óleo, exceto por algumas oscilações de cor observadas durante ensaios cinéticos com temperaturas abaixo de 80 °C (Oliveira *et al.*, 2001). Para a maioria dos óleos a temperatura ideal de clarificação varia na faixa de 80-110 °C. O tempo de contato entre o óleo e o adsorvente usual para o processo de clarificação está na faixa de 20-30 minutos.

Numerosos trabalhos têm sido reportados elucidando os mecanismos de adsorção de pigmentos tais como clorofila (Morgan *et al.*, 1985; Taylor *et al.*, 1989; Mokaya *et al.*, 1994) e β -caroteno (Sarier e Güler, 1989; Liew *et al.*, 1993) contidos nos óleos vegetais, sobre a superfície das argilas, e são relatadas também as

relações entre as propriedades físico-químicas dessas argilas e a sua eficiência de adsorção. O princípio da clarificação é baseado em muitos mecanismos de adsorção incluindo a adsorção física pelas forças de van der Waals, ligações químicas covalentes ou iônicas, troca iônica, aprisionamento molecular e decomposição química (Pritchard, 1994).

A adsorção de pigmentos sobre adsorventes clarificantes de óleos vegetais tem sido, nas últimas décadas, descrita por isothermas de adsorção, sendo mais largamente usadas as de Freundlich e de Langmuir. Elas foram desenvolvidas para explicar a adsorção de um único componente de soluto de uma solução. Entretanto, quando dois ou mais componentes adsorvíveis podem ocupar o mesmo sítio de adsorção, a interpretação das isothermas de adsorção se torna complexa (Toro-Vazquez e Mendez-Montealvo, 1995). Logo, o efeito da interação de componentes tais como pigmentos, ácidos graxos livres e fosfolipídeos sobre a eficiência de adsorção não é, em geral, considerado. As isothermas têm sido úteis para comparar a eficiência de clarificação entre adsorventes, e assim, comparar valores comerciais entre eles. Há diversos trabalhos que tratam da aplicabilidade das isothermas de adsorção no estudo da remoção de componentes específicos do óleo (Gutfinger e Letan, 1978; Khoo *et al.*, 1979; Proctor e Snyder, 1987; Achife e Ibesemi, 1989; Proctor e Palaniappan, 1989; 1990; Topallar, 1998). Pouca atenção tem sido dada, no entanto, aos aspectos cinéticos do processo de clarificação, e colaborações neste sentido foram recentemente realizadas nos trabalhos de Zanotta (1999) e Oliveira (2001), em nosso laboratório.

Vários autores têm estudado as mudanças físicas e químicas que as bentonitas sofrem após serem submetidas a tratamentos com ácidos fortes (Escard *et al.*, 1950; Tschapek e Ruhstaller, 1955; Volzone *et al.*, 1986; Mendioroz *et al.*, 1987; Volzone *et al.*, 1988; Komadel *et al.*, 1990; Díaz e Souza Santos, 1991;

Vicente *et al.*, 1996; Kooli e Jones, 1997; Breen *et al.*, 1997; Morgado, 1998; Foletto *et al.*, 2000a; Foletto *et al.*, 2000b; Foletto *et al.*, 2000c).

Outros tipos de argilas também têm sido ativadas com ácidos, e as suas propriedades finais analisadas: paligorsquita (Corma *et al.*, 1987; González *et al.*, 1989; Corma *et al.*, 1990; Barrios *et al.*, 1995), vermiculita (Suquet *et al.*, 1991), sepiolita (Corma *et al.*, 1986) e caulinita (Rodrigues *et al.*, 1999; Sabua *et al.*, 1999).

A cinética e os mecanismo de dissolução de esmectitas em HCl têm sido descritos por vários autores (Osthaus, 1954; Fahn, 1973; Novák e Cicel, 1978).

A ativação de uma bentonita com ácidos inorgânicos serve para remover impurezas tais como calcita e matéria orgânica, desagregar partículas (Vicente *et al.*, 1996), substituir cátions interlamelares por H^+ (Thomas *et al.*, 1950; Grim, 1962), e dissolver alguns cátions pertencentes às folhas tetraédricas e octaédricas com subsequente lixiviação desses cátions da estrutura (Novak e Cicel, 1978; Tkac *et al.*, 1994; Kaviratna e Pinnavaia, 1994; Foletto *et al.*, 2000b; Foletto *et al.*, 2000c).

Essas mudanças na estrutura cristalina da esmectita resultam no aumento da área superficial, da porosidade, da acidez superficial (Grim, 1962; Morgan *et al.*, 1985; Srasra *et al.*, 1989; Taylor *et al.*, 1989; Jovanovic e Janackovic, 1991; Kumar *et al.*, 1995; Falaras *et al.*, 1999), e na diminuição da densidade das partículas (Grim, 1962).

Christidis *et al.* (1997) citam que o aumento da área superficial da bentonita ativada e a acidez superficial desenvolvida pelo tratamento ácido tem um papel importante na determinação das propriedades das argilas na clarificação dos óleos. No entanto, esses fatores não podem ser considerados isoladamente determinantes da atividade adsorptiva. Geralmente, um substancial aumento na área superficial é necessário para desenvolver propriedades cataiíticas/adsorptivas comerciais adequadas, mas não há uma correlação universal entre a área superficial e a

atividade catalítica/adsortiva, isto é, um material com grande área superficial não produz necessariamente um cataisador/adsorvente satisfatório. Isto reforça a importância de se desenvolver uma extensa caracterização para a verificação das propriedades finais (pós-tratamento) desenvolvidas por argilas de diferentes origens.

Morgan *et al.* (1985), Zaki *et al.* (1986) e Christidis *et al.* (1997) observaram que a capacidade ótima de clarificação de uma bentonita ativada não está associada à máxima área superficial. Isso se explica porque esse processo não é meramente um processo de adsorção física (Siddiqui, 1968, Khoo *et al.*, 1979, Morgan *et al.*, 1985). No entanto, Falaras *et al.* (1999) observaram recentemente uma dependência linear da eficiência de clarificação com a área superficial e a acidez.

Fahn (1973) mostrou que a atividade clarificante de bentonitas ativadas não depende somente da área superficial, mas também do volume de microporos.

Morgan *et al.* (1985) reportaram que poros de diâmetros a 20-50 Å são adequados para adsorção e atribuem a redução da capacidade adsortiva de bentonitas ao alto grau de ativação ácida, que resulta em um material com poros de diâmetro acima de 60 Å. Taylor *et al.* (1989), por outro lado, reportaram que poros de diâmetro 50-200 Å são os mais adequados e também observaram uma correlação entre a acidez superficial e a capacidade adsortiva. Essas contradições apresentadas pela literatura servem para mostrar que o fenômeno não é ainda bem compreendido, e exige maior investigação.

Hymore (1996) observou que a adição de íons Fe^{3+} numa bentonita ativada melhora significativamente a sua eficiência na clarificação de óleo de palma.

Kheok e Lim (1982) verificaram que o aumento inicial na eficiência de clarificação com o aumento da concentração ácida, usada no processo de ativação da argila, é resultado da deficiência de carga na estrutura da argila, devido à lixiviação do Al^{3+} . Entretanto, um decaimento na eficiência de clarificação foi

observado quando se ativou a argila em uma concentração ácida maior, devido ao colapso da estrutura da argila, resultado da excessiva lixiviação de Al^{3+} pelo ácido.

Kolta *et al.* (1976) observaram que a capacidade de clarificação é fortemente dependente do conteúdo de esmectita existente na bentonita e do método de ativação.

A área superficial aumenta linearmente com a intensidade do tratamento ácido atingindo um ponto de valor máximo a partir do qual a área superficial e a capacidade de clarificação começam a decair progressivamente (Kheok e Lim, 1982; Taylor e Jenkins, 1987; Griffiths, 1990). O mesmo ocorre com a acidez superficial que, após atingir um máximo, decai progressivamente com a severidade do tratamento ácido (Taylor e Jenkins, 1987; Kumar *et al.*, 1995). Isso ocorre devido ao colapso da estrutura cristalina da argila em concentrações ácidas elevadas.

A valor máximo de área superficial obtido com o tratamento ácido varia de uma argila para outra em função das suas propriedades estruturais, mas geralmente se encontra na faixa de 200-400 m^2/g e a eficiência máxima de clarificação é usualmente atingida abaixo desse valor máximo (Morgan *et al.*, 1985; Griffiths, 1990). É interessante notar que, Taylor e Jenkins (1987) observaram que a eficiência máxima de clarificação ocorreu após o valor máximo da área superficial encontrada em uma bentonita. Eles concluíram que a atividade adsortiva e catalítica de uma argila ativada dependem de uma combinação de propriedades físicas e químicas como área superficial e acidez, bem como de propriedades intrínsecas das argilas naturais anteriores ao processo de ativação.

Minerais não esmectíticos tais como caulinita e micas (Morgan *et al.*, 1985), argilas nigerianas "Okija" (Nkpa *et al.*, 1989), argilas zambianas (Habile *et al.*, 1992), silicatos de magnésio, sintéticos tais como fosfatos de zinco e outros tipos de

aluminossilicatos (Taylor *et al.*, 1989) têm sido reportados como ineficientes, ou adsorventes inferiores às esmectitas na clarificação de óleo.

No processo de ativação ácida, os principais fatores que influenciam nas características dos produtos finais (argilas ativadas) são a concentração do ácido, a relação argila/ácido, temperatura e tempo de tratamento. Para determinar as condições ótimas de ativação, as argilas devem ser ensaiadas sob diversas condições de tratamento e o seu poder clarificante deve ser medido, pois não existe um método que se aplica a todos os tipos de argila, já que cada argila possui propriedades químicas e texturais próprias. Logo, a preparação de argilas ativadas requer um extremo grau de controle de variáveis de preparação e operacionais, para se obter um poder clarificante máximo. O tratamento ácido não pode ser severo para algumas argilas, pois pode lixiviar em demasia os cátions da estrutura cristalina, com perda da seletividade. Logo, condições drásticas de ativação devem ser evitadas, de modo que a estrutura cristalina da argila seja mantida, pelo menos de forma parcial (Morgado, 1998).

A escolha do tipo de ácido (H_2SO_4 ou HCl) a ser usado no processo de ativação está baseada principalmente no seu valor econômico. Srasra *et al.* (1989) realizaram ativação, mantendo-se as mesmas condições operacionais, com três ácidos diferentes, HNO_3 , HCl e H_2SO_4 , e verificaram que a argila tratada com HCl apresentou um poder clarificante, para o óleo de colza, superior às tratadas com os outros dois ácidos. Não foram encontrados na literatura trabalhos que comparam os efeitos da ativação, usando diferentes ácidos, sobre a estrutura da argila. Neste trabalho realizou-se a ativação com ácido sulfúrico e clorídrico utilizando as mesmas condições com o intuito de se verificar possíveis diferenças nas propriedades estruturais do produto final e correlacionar essas propriedades com o poder clarificante de óleos vegetais.

Na Tabela 2.4 são mostrados alguns trabalhos que tratam de ativação ácida de bentonitas, bem como as suas principais condições de ativação.

Tabela 2.4 - Revisão da literatura sobre as condições para ativação de bentonitas.

Referência	Ácidos utilizados	Temperatura e tempo de ataque	Relação argila/ácido	Condições ótimas de ativação
Gonzalez (1952)	H ₂ SO ₄ e HCl 1,25 a 20 % em peso	100 °C sob refluxo e 2 horas	3/10	H ₂ SO ₄ 20 % HCl 20 %
Mills <i>et al.</i> (1950)	HCl 5 a 25 % em peso	Ebulição sob refluxo; tempo variável	1/10	10 % e 3,5 horas
Winer (1954)	HCl 1:1	Sob refluxo 100 °C	1/2,5	2 horas
Heyding <i>et al.</i> (1960)	H ₂ SO ₄ 10 a 50 %	100 °C 6 horas	1/5	30 %
Makki e Flicoteaux (1976)	H ₂ SO ₄ 0,1 a 10N	70 °C 2 horas	1/10	5N
Kheok e Lim (1982)	H ₂ SO ₄ 10 a 40 %	Não informaram a temperatura e o tempo	1/2	20 %, para remoção de fosfolipídeos
Volzone <i>et al.</i> (1986)	HCl 0,5 a 10N	Temperatura de ebulição 5 a 90 minutos	1/10	15 minutos 5,5N
Volzone <i>et al.</i> (1988)	HCl 5,5N	Temperatura de ebulição 5 a 120 minutos	1/10	Depende do tipo de argila utilizada
Breen <i>et al.</i> (1995)	HCl 6M	95 °C 0,5; 5 e 15 horas	1/100	0,5 horas
Jovanovic e Janackovic (1991)	HCl 0,5 a 4M	Temperatura de 75°C 4 horas	1/10	2M
Palza (1991)	H ₂ SO ₄ 7,5; 15 e 25 %	60 e 80°C 0,5 e 3 horas	Não informou	Aplicou o Proc. Fatorial: Temp.:80 °C e t: 3 horas, para clarificação de óleo.
Volzone e Pereira (1992)	H ₂ SO ₄	Temperatura de ebulição 1 a 5 horas	1/47	3 horas
Baraúna e Souza Santos (1996)	HCl 1:1 (v/v)	50 e 90 °C 2 e 6 horas	1/1,5 1/2,51	Aplicaram o Proc. Fatorial: Temp.:90 °C e tempo: 6 horas, para clarificação de óleo
Hassan e Abdel- Khalek (1998)	HCl 2 a 7N	Não informaram a temperatura 1 a 7 horas	Não informaram	6N e 5 horas, para clarificação de óleo
Falaras <i>et al.</i> (1999)	H ₂ SO ₄ 1; 4 e 8N	80 °C 2 horas	1/50	4N, para clarificação de óleo
Morgado (1998)	HCl 5 a 30 % e H ₂ SO ₄ 10 a 40 %	90 °C HCl 2 horas H ₂ SO ₄ 3,5 horas	1/4	HCl 20 %, H ₂ SO ₄ 25 %, para clarificação de óleo

Adaptado de Morgado (1998).

Morgado (1998) realizou um intenso trabalho de ativação ácida em uma argila esmectítica de Lages, Santa Catarina, para uso no branqueamento de óleos vegetais, obtendo um poder adsorvente na clarificação de óleos comparável, em algumas condições, às argilas comerciais.

Volzone *et al.* (1986) realizaram um estudo de ativação ácida de um material esmectítico argentino, 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 diferentes argilas esmectíticas argentinas foi avaliado posteriormente (Volzone *et al.*, 1988).

Palza (1991) e Baraúna e Souza Santos (1996) aplicaram técnicas de planejamento fatorial em seus experimentos de ativação de argilas esmectíticas, visando otimizar as condições a serem usadas na clarificação de óleos vegetais.

Volzone e Pereira (1992) observaram que o conteúdo de água presente em uma bentonita antes do tratamento ácido, influencia no comportamento textural do produto.

No trabalho de Souza Santos (1998), é apresentada uma revisão sobre o estudo de ativação ácida em argilas esmectíticas brasileiras.

Com base no que é reportado na literatura sobre os processos de ativação de argilas, determinou-se as condições de ativação das argilas estudadas neste trabalho, que se encontram descritas no Capítulo 3, Tabela 3.1. Optou-se por manter constante a temperatura e a razão argila/ácido, variando-se a concentração dos ácidos HCl e H₂SO₄ e o tempo de tratamento.

Uma variedade de técnicas têm sido utilizadas para examinar o nível de decomposição das argilas com o ataque ácido e caracterizar os produtos resultantes do tratamento; dentre elas, a análise química (Kooli e Jones, 1997; Falaras *et al.*, 1999; Foletto *et al.*, 2000a; Foletto *et al.*, 2000b; Foletto *et al.*, 2000c), difração de

raios-X (Morgado e Souza Santos, 1996; Christidis *et al.*, 1997; Falaras *et al.*, 1999; Foletto *et al.*, 2000d), espectroscopia de infravermelho (Christidis *et al.*, 1997; Kloprogge *et al.*, 1998; Foletto *et al.*, 2000c), análise térmica diferencial e termogravimétrica (Siddiqui, 1968; Foletto *et al.*, 2001), acidez superficial (Frenkel, 1974; Breen, 1991; Kumar *et al.*, 1995; Falaras *et al.*, 1999), análise de área superficial específica por adsorção de nitrogênio (Volzone *et al.*, 1988; Jovanovic e Janackovic, 1991; Mendioroz *et al.*, 1987), porosimetria de mercúrio (Díaz e Souza Santos, 1991; Volzone e Hipendinger, 1997), espectroscopia Mössbauer (Gracia *et al.*, 1989; Luca e MacLachlan, 1992) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (Tkac *et al.*, 1994; Breen *et al.*, 1995). Em termos tecnológicos, a avaliação das mudanças estruturais decorrentes da ativação pode ser feita através de testes de clarificação de óleos vegetais, minerais e animais, adsorção de compostos orgânicos e em reações catalíticas.

2.4 ESTUDOS REOLÓGICOS DE BENTONITAS PARA USO COMO FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

O fluido ou lama injetada nas sondas rotativas de poços de petróleo é definido por Rogers *apud* Souza Santos (1992a) como "mistura de água com argila que permanece em suspensão durante tempo considerável".

Algumas das funções que o fluido deve realizar durante a perfuração são: lubrificar e esfriar a broca e hastes de perfuração; vedar as paredes do poço evitando que a água inunde-o; exercer pressão sobre as paredes para evitar desmoronamento.

Quando agitada, a lama tixotrópica se comporta como um sol e, no seu movimento ascendente, transporta para a superfície as partículas trituradas de rocha no fundo do poço sendo perfurado. Na superfície, a lama é recolhida em um tanque, onde as partículas sólidas se depositam com maior ou menor facilidade conforme a viscosidade. Quando em repouso, ou sem agitação na coluna de perfuração, o sistema "argila + água" adquire propriedades de gel, mantendo em suspensão tanto as partículas inertes como os detritos da trituração das rochas (Souza Santos, 1992a).

As argilas usadas para fluido de perfuração de poços de petróleo são bentonitas sódicas que possuem a propriedade de se dispersar espontaneamente (inchar) em água, produzindo géis tixotrópicos em concentrações superiores a 2 %.

De acordo com o API (American Petroleum Institute, 1979), uma dispersão aquosa contendo 6 % (ou menos) em peso de argila, deve apresentar leitura mínima igual a 30, a 600 rpm, medida no viscosímetro Fann (o que dá uma viscosidade aparente (VA) de $L_{600}/2 = 15$ cP, isto é, leitura mínima de 15 centipoise (cP) a 600 rpm, dividida por 2, e deve ter razão *yield point*/viscosidade plástica máxima de 3. A viscosidade plástica (VP) é igual a $L_{600} - L_{300}$, isto é, o valor da leitura a 600 rpm menos o valor da leitura a 300 rpm e é dada em cP. O *yield point* (ou ponto de escoamento), é dado em $\text{lbf}/100 \text{ ft}^2$ (libras-força por 100 pés quadrados), e é dada pela leitura a 300 rpm, menos o valor da viscosidade plástica, ou seja, $(L_{300} - VP)$. Deve ter ainda resíduo na peneira 200 mesh (abertura de 0,074 mm) de no máximo 4 %, em massa, umidade máxima de 10 % e volume de filtrado máximo de 15 cm^3 .

Em países que não possuem argilas esmectíticas sódicas, que apresentem na sua forma bruta ou natural a propriedade de inchar em água, é prática industrial usual tratar argilas esmectíticas não preponderantemente sódicas com carbonato de sódio, obtendo-se por reações de troca catiônica, argilas esmectíticas que incham em

água, tornando-as apropriadas para uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo (Díaz, 1994).

A maturação temporal e térmica de dispersões aquosas de bentonitas melhoram suas propriedades reológicas, devido ao aumento do grau de inchamento em água (Díaz e Souza Santos, 1995).

Vários trabalhos apresentam estudos visando melhorar o comportamento tixotrópico das suspensões bentoníticas. Há artigos que elucidam a influência de alguns fatores, tais como concentração de argila, tamanho e forma das partículas da argila, pH, concentração de eletrólitos na suspensão, propriedades eletrostáticas das partículas das argilas, cátions trocáveis e tipo de argila, no comportamento reológico da suspensão de argilas bentoníticas (Alther, 1986; Brandenburg e Lagaly, 1988; Volzone e Garrido, 1991; Erdogan e Demirci, 1996; Díaz *et al.*, 1996; Morgado, 1998; Çalimli *et al.*, 1999; Morgado e Souza Santos, 1999; Güngör e Ece, 1999).

Neste trabalho, avaliou-se o potencial de duas argilas bentoníticas argentinas (como recebidas, sem tratamento) para uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo.

2.5 REAÇÃO CATALÍTICA DE ISOMERIZAÇÃO DO β -PINENO.

Monoterpenos são compostos largamente encontrados na natureza e ocorrem em quase todas as plantas. São largamente usados na indústria alimentícia, farmacêutica, perfumaria e cosméticos (Kirk e Othmer, 1983). O mais importante produto industrial é o canfeno, um intermediário da síntese da cânfora, produzido a partir do α -pineno, um monoterpeno, sobre catalisadores ácidos, na ausência de água; o canfeno pode também ser produzido a partir do β -pineno (Findik e Gündüz,

1997). Essa reação está esquematizada na Figura 2.5. Os catalisadores utilizados nessa reação são óxidos minerais, sais inorgânicos, argilas ativadas e grupos específicos de silicatos como haloisita e zeólitas (mordenita, faujasita, ZSM-5, USY, clinoptilolita).

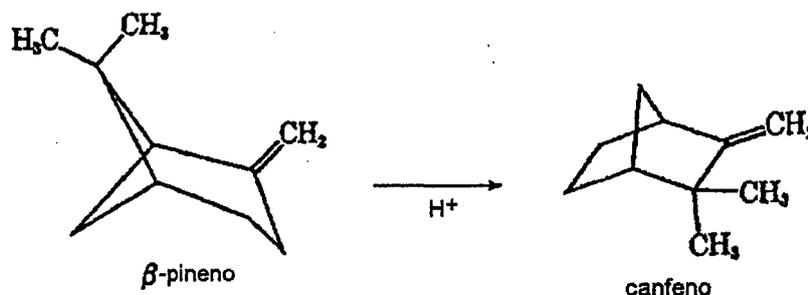


Figura 2.5 - Esquema da isomerização do β -pineno em canfeno.

Como resultado do processo reacional, tem-se a obtenção de vários produtos isoméricos tais como canfeno, limoneno, triciclano, terpinoleno, terpineno e outros. Estudos da isomerização do α -pineno em fase líquida sobre diversos tipos de catalisadores, visando determinar ou melhorar a seletividade dos produtos, principalmente do canfeno, têm sido reportados (De Stefanis *et al.*, 1995, Severino *et al.*, 1993; 1996; Lopez *et al.*, 1998; Volzone *et al.*, 1999). Alguns trabalhos sobre a cinética da reação envolvendo o α -pineno em fase líquida foram recentemente realizados (Findik e Gündüz, 1997; Allahverdiev *et al.*, 1998; 1999); entretanto, não foram encontrados na literatura aberta trabalhos que tratam da cinética da reação de isomerização do β -pineno em fase gasosa.

Neste trabalho, realizou-se um estudo da reação de isomerização do β -pineno em fase gasosa, usando argila como catalisador.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizadas neste trabalho duas bentonitas naturais extraídas de diferentes minas da localidade de Potrerillos, localizada a cerca de 50 km ao sul da capital Mendoza, na Província de Mendoza, Argentina. As amostras foram denominadas de K (mina San Mitre) e W (mina Mitre 1). Os nomes das minas de origem das amostras foram informados pela empresa mineradora que gentilmente nos cedeu as amostras, AEB Bioquímica Latinoamericana Ltda. Segundo a empresa, essas argilas foram extraídas mecanicamente, secas à temperatura ambiente e desagregadas em moinho de martelo.

As argilas foram recebidas no Laboratório de Tecnologias Integradas (INTELAB) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC em embalagens plásticas de 1 kg cada; já se encontravam secas, moídas e com diâmetros inferiores a 0,074 mm (200 mesh). Esse material, como recebido, foi empregado no estudo da ativação ácida de argilas e subsequente uso na clarificação de óleos vegetais, na determinação das propriedades reológicas das argilas naturais e no estudo da reação catalítica de isomerização do β -pineno em fase gasosa.

Não foram encontrados, na literatura aberta, trabalhos que utilizassem as argilas dessas duas minas para esses tipos de estudos.

3.2 MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as técnicas e os procedimentos utilizados para a caracterização das argilas no estado natural e das argilas ativadas por ácidos. Posteriormente, são descritos os procedimentos utilizados na ativação ácida das bentonitas, nos ensaios de clarificação de óleos vegetais, nos ensaios reológicos das bentonitas naturais, e nos testes catalíticos de isomerização do β -pineno em fase gasosa, usando como catalisadores uma amostra de argila natural e uma ativada.

3.2.1 Caracterização das argilas naturais

3.2.1.1 Análises mineralógicas e químicas

A caracterização por difratometria de raios-X (DRX) das argilas naturais (brutas) foi realizada em um equipamento Philips 3020, com controlador PW3710, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5405$ nm) e filtro de Ni a 40 kV e 20 mA. A velocidade angular foi de 1° (2 θ)/min. Essa técnica foi empregada neste trabalho com vários objetivos distintos; por isso, o intervalo de medida da varredura (2 θ) foi diferente em alguns casos, conforme será relatado posteriormente. Os DRX apresentados neste trabalho foram realizados no CETMIC (Argentina).

A identificação mineralógica qualitativa das bentonitas, para a identificação das fases presentes, foi realizada através da técnica de difratometria de raios-X nas amostras naturais. O intervalo de medida 2 θ foi de 3 a 70°.

Para a confirmação da presença dos argilominerais esmectíticos nas bentonitas, foi realizado DRX nas amostras orientadas sobre lâmina de vidro, naturais (como recebidas), calcinadas a 500 °C por 4 horas e solvatadas por etileno glicol por 48 horas (Brindley e Brown, 1980). O intervalo de medida 2θ foi de 3 a 13°.

Para a identificação das espécies esmectíticas presentes, foi realizado DRX sobre a amostra saturada com lítio. A saturação com Li é feita através da técnica chamada de ensaio de Greene-Kelly (Greene-Kelly, 1953). O procedimento realizado foi o seguinte: adicionou-se a argila em uma solução aquosa de LiBr 3 M (concentração de argila de 3 %, em peso, em relação à solução), agitou-se inicialmente por alguns minutos e deixou-se em repouso durante 24 horas. Após esse período de contato, a solução de LiBr foi renovada; agitou-se novamente por alguns minutos e deixou-se em repouso por duas horas. Esse processo foi repetido por mais uma vez. Em seguida, fez-se três lavagens sucessivas com uma solução de 0,03 M de LiBr em álcool metílico, para remover o sal em excesso. Cada lavagem foi realizada durante cinco minutos, sob agitação. Ao final, uma porção da amostra em suspensão foi depositada, utilizando-se uma pipeta, sobre uma lâmina de vidro e deixada ao ar até secar. Posteriormente, a lâmina foi posta em um recipiente fechado contendo glicerol para solvatação. Esse recipiente permaneceu em estufa a uma temperatura de 100 °C durante toda uma noite. Subseqüentemente, a lâmina de vidro com a amostra foi levada a 250 °C durante 8 horas, previamente às análises de difração de raios-X. O intervalo de medida 2θ foi de 3 a 12°.

A identificação mineralógica quantitativa das bentonitas foi determinada com o auxílio das técnicas de difratometria de raios-X e análise química via fluorescência de raios-X (FRX). A composição química de todas as amostras estudadas neste trabalho foi determinada por fluorescência de raios-X com o uso do equipamento

Philips PW-2400. A perda de peso a 1000 °C também foi determinada. As análises por FRX foram realizadas no Centro de Tecnologia em Cerâmica (Criciúma/SC).

Para a obtenção das fórmulas estruturais aproximadas das esmectitas, foi feita uma separação de partículas por decantação aquosa para obtenção da fração argila, isto é, uma fração rica em esmectita, com partículas de diâmetros inferiores a 2 µm. A fórmula foi determinada a partir dos resultados da composição química da fração argila de cada bentonita estudada. O ensaio para a obtenção da fração argila foi realizado da seguinte maneira: misturou-se 20 gramas de argila em 2000 ml de água, num recipiente cilíndrico de 9,5 cm de diâmetro e 30 cm de altura e agitou-se até completa dispersão; deixou-se em repouso durante 8 horas, para a decantação das partículas mais pesadas, e removeu-se por sifonamento uma quantidade de suspensão correspondente à altura de 10 cm medida a partir da superfície do líquido. Essa quantidade foi levada à estufa até secagem completa, a uma temperatura máxima de 60 °C para obtenção das partículas, que foram posteriormente desagredadas e passadas em peneira 200 mesh. Realizou-se também análise de DRX na “frações argilas” das amostras K e W para verificar a eficiência do processo de separação, que se deu através da diminuição da intensidade dos picos correspondentes às impurezas presentes nas bentonitas. O intervalo de medida 2θ para este caso foi de 3 a 70°.

3.2.1.2 Análises complementares

Foi utilizada a técnica de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), como complemento do ensaio de Greene-Kelly, na identificação das espécies esmectíticas presentes nas bentonitas.

As curvas de ATD e ATG foram obtidas com o analisador térmico Netzsch STA 409 com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, operando em atmosfera de ar seco (35 ml/min), na faixa de temperatura de 25-1000 °C. Utilizou-se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referência. As análises térmicas realizadas nas amostras ativadas foram semelhante às realizadas nas amostras naturais. As curvas de ATD/TG foram feitas no CETMIC (Argentina).

Foi realizado o ensaio de inchamento em água, também denominado de inchamento de Foster (Foster, 1953). O procedimento usado para a determinação do inchamento de Foster foi o seguinte: em 100 ml de água destilada contida numa proveta de 100 ml, adicionou-se 1,0 g de argila, lentamente, até atingir o fundo da proveta. Após 24 horas em repouso, à temperatura ambiente, o volume de argila “inchada” no fundo da proveta foi medido em ml e o inchamento expresso em ml/g.

Determinou-se o teor do cátion Mg^{2+} interlamelar com o intuito de se conhecer o teor de Mg^{2+} octaédrico, obtido a partir da diferença entre o Mg^{2+} total, determinado pela composição química da bentonita natural, e o Mg^{2+} interlamelar, determinado pelo método do acetato de amônio (Morgado, 1998), conforme procedimento descrito a seguir: pesou-se cerca de 5 gramas de amostra em erlenmeyer de 250 ml e colocou-se 200 ml de solução aquosa de acetato de amônio 3M, pH = 7,15. Agitou-se por 13 horas em agitador magnético; deixou-se em repouso por aproximadamente 20 horas para que as partículas suspensas decantassem. O sobrenadante foi sifonado e centrifugado, e recolhido num recipiente de vidro, para determinação do Mg^{2+} . O material decantado foi lavado por quatro vezes sucessivas com etanol absoluto e centrifugado, recolhendo-se o sobrenadante junto à solução previamente extraída. As extrações contidas no recipiente foram levadas à secura em temperatura não superior a 60°C, tratadas com 2 ml de ácido nítrico comercial e avolumadas para 100 ml, sendo que em

seguida foi feita a leitura do teor de Mg^{2+} interlamelar em espectrômetro de absorção atômica Hitachi Z8230, dotado de corretor Zeeman.

3.2.2 Caracterização das argilas ativadas

Para verificar as mudanças estruturais ocorridas com o processo de ativação ácida foram realizadas as seguintes análises nas bentonitas no estado natural e após serem ativadas com ácido: difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho (IR), análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), e análise química. Foram realizadas também, para fins comparativos, algumas análises de caracterização em algumas amostras de argilas comerciais utilizadas como referência.

Os difratogramas de raios-X das amostras ativadas nesta pesquisa e das argilas comerciais utilizadas como referência foram obtidos no mesmo equipamento utilizado para a caracterização mineralógica das matérias-primas (Ver item 3.2.1.1). O intervalo de medida 2θ foi de 3 a 70° .

Os espectros de infravermelho foram obtidos com o equipamento Perkin Elmer 16 PC, com medidas de número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram misturadas com o suporte KBr e prensadas, formando pastilhas de 1 cm de diâmetro. As análises de IR foram realizadas na Central de Análises, no Departamento de Química da UFSC.

3.2.3 Ativação ácida das argilas

As bentonitas K e W foram ativadas mantendo-se constantes a relação argila/solução ácida (1/10, g/ml) e a temperatura de ativação (90 °C), variando-se os outros parâmetros, conforme dados da Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições de ativação ácida utilizadas nas argilas K e W.

Ácidos utilizados	Tempo de ativação	Concentração ácida
HCl	2 horas	4 e 8N
H ₂ SO ₄	2 horas	4 e 8N
H ₂ SO ₄	3,5 horas	4 e 8N

Testes preliminares mostraram que as argilas ativadas durante 2 h com ácido sulfúrico foram ligeiramente mais eficientes na clarificação de óleo do que às ativadas durante 2 h com ácido clorídrico, porém essas amostras não atingiram valores de clarificação comparáveis ao das argilas comerciais usadas neste trabalho com referência. Após esses ensaios preliminares, decidiu-se aumentar o tempo de ativação com o uso do ácido sulfúrico para 3,5 horas.

As argilas ativadas foram designadas KC4/2; KC8/2; WC4/2; WC8/2; KS4/2; KS8/2; WS4/2; WS8/2; KS4/3,5; KS8/3,5; WS4/3,5; WS8/3,5; totalizando 12 amostras. Na designação das argilas, "C" e "S" correspondem aos ácidos usados na ativação, clorídrico e sulfúrico, respectivamente, sendo "4" e "8" suas respectivas concentrações normais, e "2" e "3,5", os tempos de tratamento ácido em horas.

O aparato utilizado nos experimentos de ativação ácida das argilas encontra-se esquematizado na Figura 3.1.

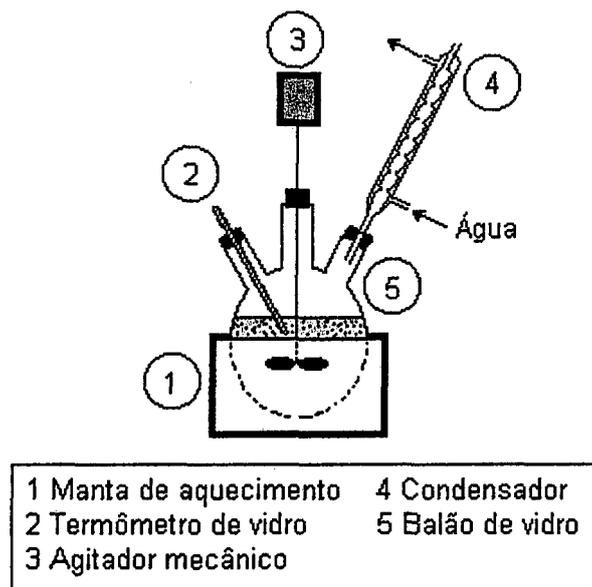


Figura 3.1 - Esquema do aparato utilizado nos experimentos de ativação ácida.

Quarenta gramas de amostra bentonítica foram adicionados em 400 ml de solução ácida (relação argila/ácido = 1/10) em um balão de três bocas de 1000 ml com agitação mecânica (velocidade aproximada de 1700 rpm), sistema de refluxo (condensador com água como meio refrigerante) e medida de temperatura (termômetro de vidro). O aquecimento foi feito com manta elétrica e a temperatura usada foi de 90 °C. Os ensaios foram conduzidos nas concentrações e tempos citados na Tabela 3.1. Após o ataque ácido, a massa de argila foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até não se observar reação de cloretos com nitrato de prata nos filtrados para as argilas ativadas com ácido clorídrico, e reação de sulfatos com cloreto de bário nas argilas ativadas por ácido sulfúrico.

Em seguida, o produto foi posto para secar a 55-60 °C. Após seco, foi desagregado, passado em peneira 200 mesh e armazenado para posterior uso nos ensaios de clarificação de óleos.

3.2.4 Ensaios de avaliação para aplicações tecnológicas

As argilas ativadas foram testadas na clarificação de óleos vegetais. De forma complementar: - Testou-se uma amostra de argila natural e uma ativada como catalisadores da reação de isomerização do β -pineno em fase gasosa; - As argilas bentoníticas naturais K e W foram testadas para verificar se possuem potencial de uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo.

3.2.4.1 Clarificação de óleos vegetais

A capacidade clarificante das argilas ativadas foi testada usando os seguintes óleos vegetais: soja, girassol, algodão e mamona.

A procedência dos óleos foi a seguinte:

- óleo de soja e girassol: Santista Ceval Alimentos S.A., Gaspar-SC
- óleo de algodão: Vicentín S.A.I.C., Argentina
- óleo de mamona: Brasway S.A. Ind. Com., Feira de Santana – BA

Para avaliar a eficiência das amostras ativadas na clarificação de óleos, foram realizados testes comparativos utilizando-se as argilas comerciais disponíveis no laboratório (utilizadas neste trabalho como referência): Tonsil Actisil 220FF, Fulmont Première, Fulmont AA, Fulmont F180 e Engelhard F118.

O aparato utilizado para os ensaios de clarificação de óleos está esquematizado na Figura 3.2.

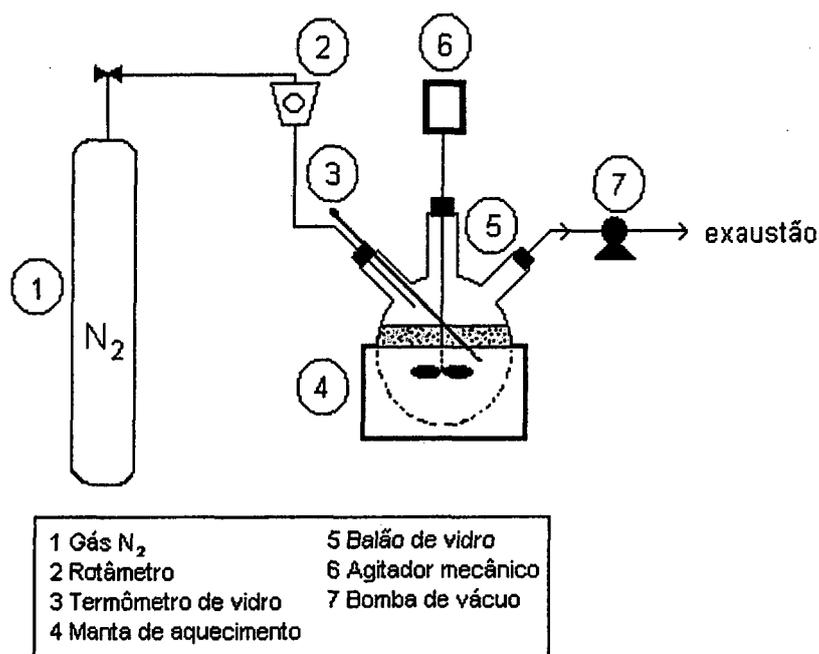


Figura 3.2 - Esquema do aparato utilizado nos ensaios de clarificação de óleos de soja, girassol, algodão e mamona.

Uma quantidade de argila correspondente a 1 % (p/p) em relação à quantidade de óleo (para os óleos de soja, algodão e de mamona) e a 0,5 %, para o óleo de girassol, foi adicionada ao óleo semi-refinado (neutro e seco) em um balão de três bocas de 250 ml, sob agitação mecânica (velocidade aproximada de 1700 rpm) e com medição de temperatura (termômetro de vidro). O aquecimento foi feito com manta elétrica, a temperatura de ensaio foi de 100 °C, e o tempo de contato nessa temperatura foi de 30 minutos. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio (White Martins Gases Industriais S.A. 4.6) a uma pressão absoluta de 310 mmHg. Após o processo de clarificação, o sistema "óleo+argila" foi filtrado a vácuo utilizando papel filtro, kitazato, funil de büchner e bomba de vácuo (J/B, Mod. DV-200N-250, 7 cfm, 2 estágios).

A mudança da cor do óleo clarificado foi determinada espectrofotometricamente na região do visível pela medida da absorbância no comprimento de onda da máxima absorbância do óleo não clarificado (neutro e seco). Utilizou-se um espectrofotômetro digital WFJ 525-W e uma cubeta de vidro de 0,5 x 1,0 cm para as leituras de absorbância.

A eficiência ou grau de clarificação (GC, expresso em %) das argilas ativadas foi determinada pela seguinte equação:

$$GC (\%) = \left(\frac{A_o - A}{A_o} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde "A_o" é a absorbância do óleo não clarificado (neutro e seco) e "A" é a absorbância do óleo após ser clarificado.

3.2.4.2 Ensaios de viscosidade

Os ensaios de viscosidade das dispersões das argilas naturais K e W foram realizados conjuntamente com o professor Francisco Rolando Valenzuela Díaz, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

Os ensaios de viscosidade foram conduzidos de acordo com as especificações API (1979). As viscosidades foram medidas em um viscosímetro Fann modelo 35.

O procedimento utilizado foi o seguinte: uma quantidade de argila foi adicionada aos poucos, em água sob agitação mecânica. Após toda a argila ser adicionada, a suspensão permaneceu por mais 20 minutos sob agitação. Tampou-se

o recipiente e manteve-se a suspensão em repouso durante 24 horas, onde após, se agitou por 5 minutos e se efetuou a medida no viscosímetro Fann, nas velocidades de 600 e 300 rpm. Utilizou-se neste trabalho um agitador mecânico Quimis, modelo 235.1 e um recipiente de polipropileno de 750 ml com diâmetro de 10,7 cm. As suspensões para estes ensaios foram preparadas nas concentrações de 6 e 7 %, em peso, de argila.

3.2.4.3 Reação de isomerização do β -pineno

Os estudos de isomerização catalítica do β -pineno foram realizados conjuntamente com o Químico Antoninho Valentini, supervisionado pelo professor Luiz Fernando Dias Probst, do Departamento de Química da UFSC.

3.2.4.3.1 Aparelhagem utilizada no teste catalítico

O sistema reacional utilizado na isomerização do β -pineno é constituído por uma unidade experimental (Figura 3.3), localizado no Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Química da UFSC. O teste catalítico foi realizado em fase gasosa, à pressão atmosférica.

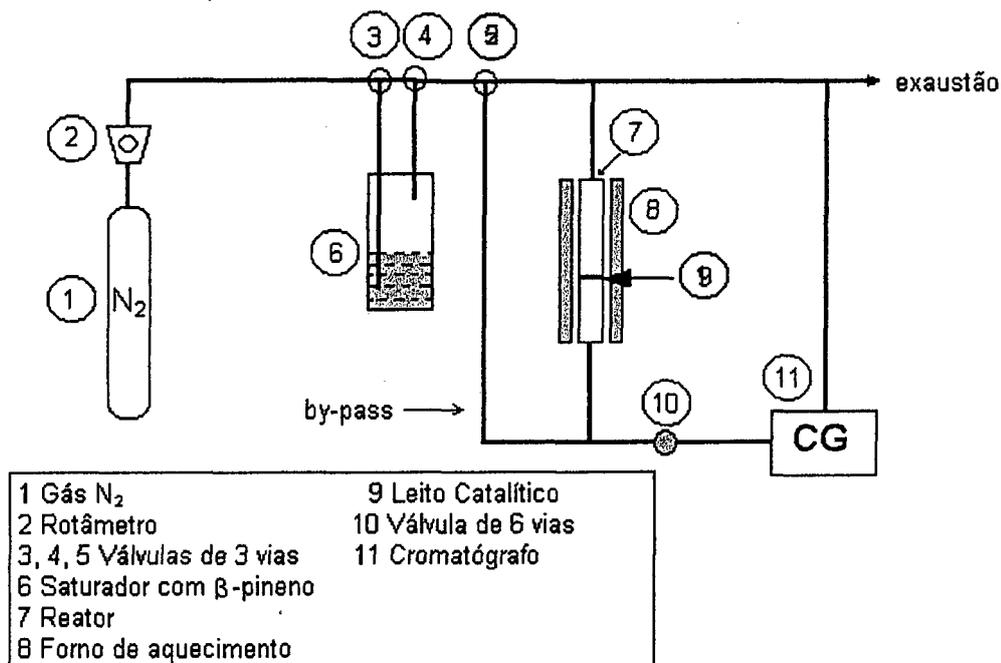


Figura 3.3 - Esquema da unidade experimental para o teste catalítico.

A unidade experimental reacional consiste basicamente de um cilindro de gás N₂, usado como gás de arraste do reagente β-pineno e como gás de arraste do cromatógrafo (1), rotâmetro para a medida do fluxo de gás (2), válvulas de 3 vias (3, 4, 5), saturador com β-pineno (6), reator (7), forno de aquecimento (8), placa porosa (leito catalítico) (9), válvula de injeção de seis vias (10) e cromatógrafo (Shimadzu GC-14B), para análise dos gases.

O gás de arraste, N₂ (*White Martins Gases Industriais S.A. 4.5*), é introduzido ao sistema passando pelo saturador onde encontra-se o reagente β-pineno (em fase líquida) sob temperatura constante (20 °C). A mistura, agora na fase gasosa, é então inserida no reator de leito fixo com temperatura controlada; os produtos reacionais são posteriormente analisados em linha, por cromatografia gasosa. O controle de temperatura do saturador foi realizado utilizando-se um banho termostatizado (*MicroQuímica, modelo MQBTZ99-20*). A temperatura reacional foi controlada com módulo MQSCF-03 PID, composto de dois termopares, um localizado internamente

ao reator na altura do leito catalítico, e o outro externamente ao reator. A amostragem foi realizada pela injeção de volumes constantes da mistura gasosa, através de válvula de injeção de seis vias. Para a análise cromatográfica, foi utilizada uma coluna capilar CBP1 com 25 m de comprimento e diâmetro de 0,22 mm, tipo fase ligada, material de sílica fundida. As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes: temperatura da coluna: 5 min a 40 °C, rampa de aquecimento de 5 °C até 80 °C; temperatura do detector: 220 °C; temperatura do vaporizador: 180 °C.

3.2.4.3.2 - Reação catalítica

O β -pineno de alta pureza (Fluka, 99 %), foi o reagente utilizado nos testes catalíticos. Para a obtenção dos dados e cálculo de área dos picos cromatográficos fez-se uso do integrador eletrônico (Shimadzu C-R6A). Para a obtenção dos dados cinéticos manteve-se a conversão do β -pineno abaixo de 10 %, para permitir o tratamento dos dados pelo método diferencial de análise. Esses valores foram adquiridos após o sistema ter atingido o regime estacionário, e em condições isotérmicas. A temperatura reacional foi variada na faixa de 59 a 90 °C com o objetivo de obter-se dados a quatro valores diferentes de temperatura. Para cada temperatura, variou-se o fluxo de gás reagente a quatro diferentes valores. Esses valores (faixa) de temperatura e fluxo gasoso, foram selecionados com o intuito de se obter conversões abaixo de 10 %. Neste trabalho utilizou-se como catalisadores uma amostra de argila natural K e uma amostra de argila ativada em condições relativamente brandas (amostra KS4/3,5).

Uma quantidade de 3 mg de amostra de argila foi previamente aquecida a 115 °C durante 30 minutos, sob fluxo de N₂ (20 cm³_N/min), no próprio leito catalítico. Esta etapa visava remover da superfície do catalisador impurezas tais como água, CO₂ e O₂. Nesse processo, inicialmente procedeu-se o ajuste do fluxo de gás e, posteriormente, promoveu-se a elevação da temperatura do leito catalítico a uma taxa de 10 °C/minuto, até 115 °C. Depois disso, ajustava-se o sistema à temperatura desejada. Uma vez estabilizada a temperatura, iniciava-se a etapa de reação, fazendo-se passar o gás reagente pelo reator.

A velocidade de reação para a conversão de β-pineno em produtos foi calculada em moles de β-pineno convertidos por unidade de tempo e unidade de massa do catalisador, e dada pela seguinte expressão (Fogler, 1999):

$$(-r_A) = \frac{F_A \cdot X_A}{W}, \quad (3.2)$$

onde:

$(-r_A)$ é a velocidade de reação para conversão do β-pineno, expressa em moles convertidos por unidade de tempo e unidade de massa do catalisador;

F_A é a vazão molar do β-pineno na alimentação, moles de carga por unidade de tempo;

X_A é a conversão do β-pineno;

W é a massa de catalisador (g).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados em função das etapas de avaliação programadas descritas anteriormente. Numa primeira etapa são apresentados e analisados os resultados de caracterização das argilas naturais estudadas, como recebidas. Numa segunda etapa, são discutidos os resultados da influência do ataque ácido sobre as estruturas das argilas. Posteriormente, são discutidos os resultados dos ensaios de clarificação de óleos vegetais e suas correlações com as propriedades estruturais das argilas ativadas. Por último, avaliam-se as bentonitas em outras aplicações de interesse industrial: faz-se um estudo reológico das argilas naturais para verificar seu potencial no uso como fluidos de perfuração de poços de petróleo e um estudo da reação de isomerização do β -pineno em fase gasosa utilizando como catalisadores sólidos uma amostra de argila natural e uma ativada.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios-X das argilas naturais utilizadas neste trabalho, como recebidas. É possível observar o pico característico de argila esmectítica a 14-15 Å. Observam-se também outros picos principais

correspondentes a minerais não esmectíticos: quartzo (3,34 Å) e feldspato (3,18 Å) na amostra K, e quartzo (3,34 Å), feldspato (3,18 Å), caulinita (7,13 Å) e gesso (7,56 Å) na amostra W. A reflexão correspondente à distância basal $d(060)$ a 1,449 Å sugere que o argilomineral esmectítico é dioctaédrico (Zandonadi *apud* Díaz, 1994). A presença dos argilominerais esmectíticos dioctaédricos montmorilonita e beidelita foi confirmada através do resultado do ensaio de Greene-Kelly, que será posteriormente apresentado (Figura 4.3).

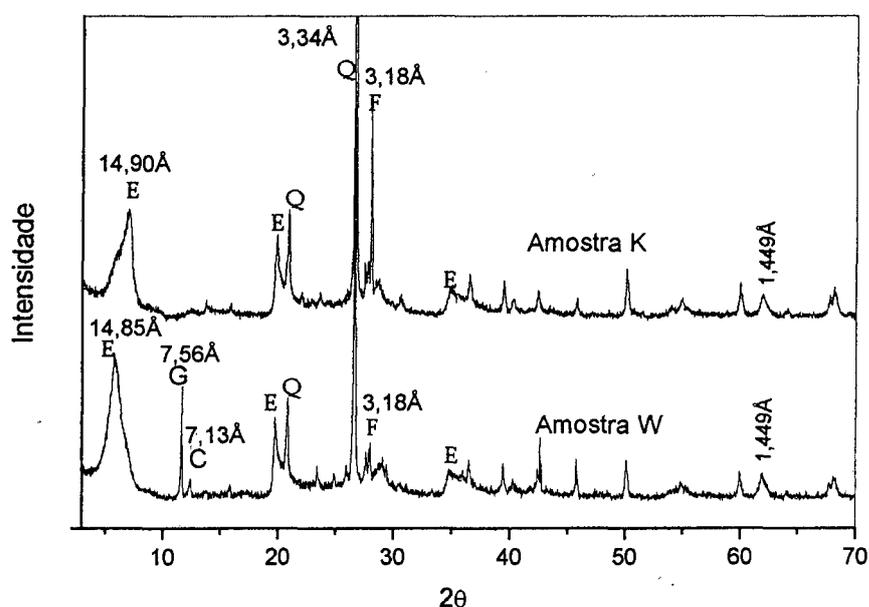


Figura 4.1 - Difratogramas de raios-X das argilas naturais (E = esmectita, C = caulinita, Q = quartzo, F = feldspato, G = gesso).

Para identificar a presença de argila esmectítica nas bentonitas K e W, foram realizadas análises de DRX nas amostras naturais, calcinadas e glicoladas, cujos espaçamentos $d(001)$ são apresentados na Figura 4.2. Os resultados de ambas as bentonitas analisadas (K e W) indicam que efetivamente se tem uma resposta característica de esmectitas, ou seja, o espaçamento basal $d(001)$ se contrai a 9,46

Å (amostra K) e 9,70 Å (amostra W) quando são calcinadas a 500 °C, e se expande a 16,86 Å (amostra K) e 16,95 Å (amostra W), quando as amostras são glicoladas, em concordância com o que é sugerido por Brindley e Brown (1980).

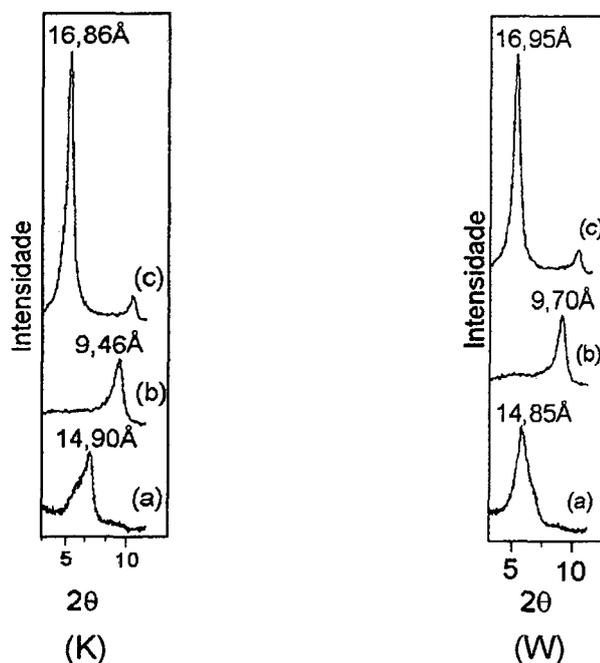


Figura 4.2 - Espaçamento d(001) das amostras K e W orientadas (a) naturais, (b) calcinadas e (c) glicoladas.

As espécies esmectíticas (montmorilonita e beidelita) presentes nas amostras bentoníticas naturais foram identificadas através de DRX (Figura 4.3). A montmorilonita foi detectada pela contração do espaçamento d(001) a 8,80 Å (amostra K) e 8,95 Å (amostra W), e a beidelita pelo aumento do espaçamento a 17,29 Å (amostra K) e 17,76 Å (amostra W) (Greene-Kelly, 1953), em relação ao espaçamento d(001) das amostras naturais (14,90 Å para a amostra K e 14,85 Å para a amostra W). As proporções das espécies na fase esmectita foram obtidas pelo cálculo das áreas dos picos correspondentes. Os resultados indicaram que a

proporção montmorilonita/beidelita na bentonita K é 34/66 e na bentonita W é 21/79. A diferença entre montmorilonita e beidelita é que a primeira possui maior deficiência de cargas nas folhas octaédricas, e a segunda, nas folhas tetraédricas.

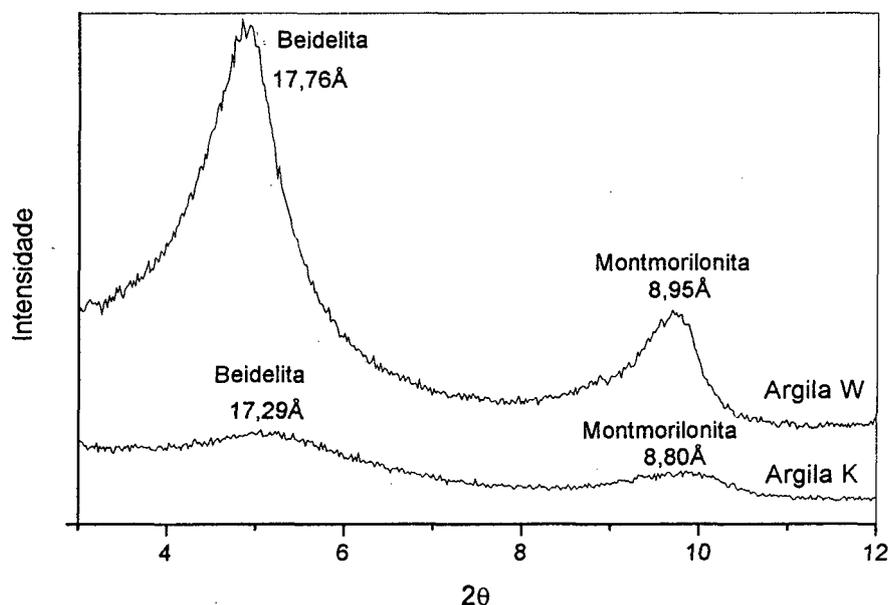


Figura 4.3 - Difratogramas de raios-X das amostras saturadas com lítio, seguido de tratamento térmico e solvatação com glicerol.

A confirmação da presença dos argilominerais montmorilonita e beidelita na fase esmectita das bentonitas foi possível através de realização da análise térmica diferencial, cujas curvas são mostradas na Figura 4.4. O primeiro pico endotérmico corresponde à água adsorvida na argila, o pico endotérmico a $600-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a presença de montmorilonita e o pico endotérmico a $550-600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a presença de beidelita (Grim e Kulbicki, 1961). Na Tabela 2.3 (Ver item 2.2) são listadas as temperaturas de perda de OH^- pelo aquecimento térmico para alguns tipos de esmectitas.

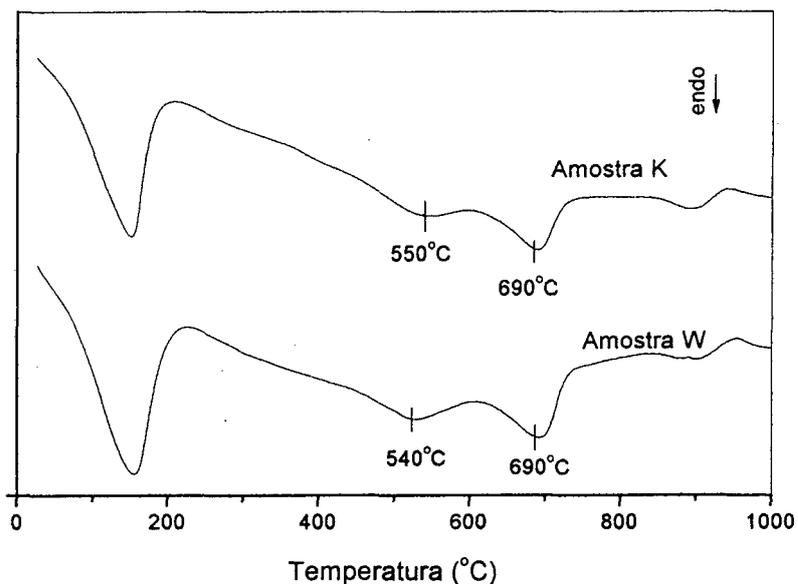


Figura 4.4 - Curvas de ATD das bentonitas naturais K e W.

Os difratogramas correspondentes às frações argilas K e W, obtidas pelo fracionamento por decantação aquosa das bentonitas naturais, encontram-se na Figura 4.5. Observa-se o pico característico da esmectita em ambas as amostras. Os picos correspondentes às impurezas diminuíram de intensidade (ou desapareceram) com relação aos dos difratogramas das amostras naturais correspondentes, como recebidas (Ver Figura 4.1). Os picos correspondentes ao quartzo diminuíram de intensidade em ambas as amostras, enquanto que os picos correspondentes ao feldspato desapareceram. Com isso, evidencia-se que a concentração de impurezas é menor na fração argilosa.

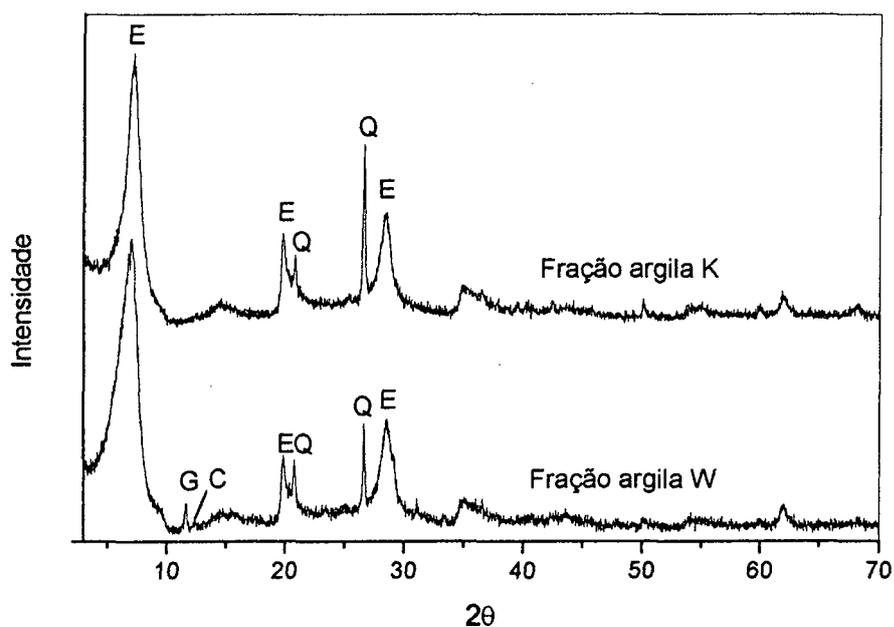


Figura 4.5 - Difratomogramas de raios-X das frações argilas K e W (E = esmectita, Q = quartzo, G = gesso, C = caulinita).

Na Tabela 4.1 estão mostradas as composições químicas das bentonitas naturais e das suas respectivas frações argila.

Tabela 4.1 - Análise química das amostras naturais e das suas respectivas frações argilas, expressas em % de óxidos, em peso.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	PF
K	69,53	15,58	3,49	1,56	0,65	2,70	1,23	0,55	0,09	4,60
Fração K	61,18	20,06	5,33	2,10	0,30	3,76	0,48	0,41	0,05	6,32
W	65,18	17,51	4,53	1,18	1,57	2,24	0,86	0,42	0,08	6,24
Fração W	58,81	20,29	6,59	1,35	1,24	2,82	0,34	0,40	0,03	8,14

PF - Perda ao fogo a 1000 °C.

Através da Tabela 4.1, observa-se que houve uma diminuição do teor de sílica nas frações argila, decorrente da separação do quartzo livre presente nas amostras bentoníticas, e diminuição nos teores de CaO e K₂O contidos nas impurezas, e que foram removidos pela decantação aquosa. Elementos como Al³⁺, Fe^{2+/3+} e Mg²⁺, aumentaram em virtude de se ter um maior conteúdo de esmectita na fração argila, que contém esses cátions.

A análise mineralógica quantitativa aproximada de cada amostra bentonítica, mostrada na Tabela 4.2, foi determinada a partir da identificação das fases presentes em cada bentonita natural (obtidas pelos difratogramas de raios-X mostrados na Figura 4.1) e das suas composições químicas correspondentes, mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 - Composição mineralógica das bentonitas naturais K e W.

Bentonita	Esmectita (%)	Caulinita (%)	Quartzo (%)	Feldspato (%)	Gesso (%)	Outros (%)
K	35	-	37	20	-	8
W	47	2,5	27	13	4	6,5

De acordo com os resultados da Tabela 4.2, observa-se que a bentonita W é mais rica em esmectita (47 %) do que a bentonita K (35 %) e conseqüentemente contém menor porcentagem de impurezas, 53 % (caulinita, quartzo, feldspato, gesso e outros) contra 65 % (quartzo, feldspato e outros) da bentonita K.

A composição química das frações argilas, apresentada na Tabela 4.1, possibilitou determinar a fórmula estrutural aproximada das esmectitas presentes nas bentonitas K e W. O cálculo da fórmula estrutural aproximada foi realizado de acordo com o método proposto por Köster (1977), que para sua determinação estabelece as seguintes hipóteses:

1. A soma das cargas dos ânions para a meia cela unitária é igual a -22 ($12 \text{ O}^{2-} + 2 \text{ H}^+$ ou $10 \text{ O}^{2-} + 2 \text{ OH}^-$);
2. Os íons Si^{4+} , Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Mg^{2+} e Ti^{4+} fazem todos parte da estrutura cristalina;
3. O número de cátions em posições tetraédricas é 4, e essas posições estão todas ocupadas por Si^{4+} e, se for necessário, por Al^{3+} ;
4. O número de cátions em posições octaédricas é aproximadamente igual a 2, e essas posições estão ocupadas por Al^{3+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Mg^{2+} e Ti^{4+} ;
5. O Mg^{2+} faz parte da estrutura, localizado em posição octaédrica e em posição interlamelar;
6. Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ se localizam em posição interlamelar e neutralizam a diferença de cargas negativas originadas pelas substituições isomórficas provenientes da folha octaédrica e da folha tetraédrica.

As fórmulas estruturais aproximadas determinadas para as esmectitas por esse procedimento são as seguintes:

a) Amostra K:



b) Amostra W:



Weaver e Pollard (1973) realizaram análises estatísticas estruturais em 100 amostras de montmorilonitas-beidelitas e determinaram o conteúdo médio de cátions

Al^{3+} octaédricos como sendo igual a 1,49, em uma faixa que variou de 1,10 a 2,00. Comparando com os valores obtidos nas amostras K (1,435) e W (1,444), observa-se que os mesmos se encontram dentro da faixa proposta, um pouco abaixo do valor médio observado por Weaver e Pollard (1973). Os mesmos autores observaram que o teor médio de $\text{Fe}^{2+/3+}$ octaédrico contido em montmorilonitas era de 0,19, podendo variar de 0 a 0,55. Os valores de $\text{Fe}^{2+/3+}$ octaédrico para as amostras K e W são iguais a 0,297 e 0,376, respectivamente.

As amostras de bentonitas utilizadas neste trabalho, como recebidas, tiveram suas umidades determinadas por meio de secagem em estufa, a 110 °C, pelo período de 24 horas, com o uso de alíquotas de 5,0 gramas para cada amostra. A amostra K apresentou um teor de umidade de 6,75 %, enquanto que a amostra W apresentou 9,54 % de umidade, indicando maior capacidade de adsorção de água em seu estado “natural”.

A amostra K apresentou no ensaio de inchamento de Foster, inchamento em água de 6,5 ml/g, enquanto que a amostra W apresentou um inchamento de 10,5 ml/g, valores esses que evidenciam a presença de esmectitas que incham em água.

4.2 ESTUDO DO EFEITO DO ATAQUE ÁCIDO SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS BENTONITAS

A seguir serão apresentados os resultados das análises de caracterização para as amostras ativadas, com o intuito de se verificar as mudanças ocorridas nas propriedades das bentonitas, promovidas pelo ataque ácido.

4.2.1 Difração de raios-X

Na Figura 4.6 estão mostrados os difratogramas de raios-X das bentonitas K e W, naturais e ativadas (Escolheu-se as argilas ativadas com ácido sulfúrico na mais alta concentração ácida (8 N) e no maior tempo de tratamento (3,5 horas), ou seja, as amostras KS8/3,5 e WS8/3,5) e três amostras comerciais de argilas utilizadas como referência neste trabalho: Tonsil Actisil 220FF, Fulmont F180 e Engelhard F118.

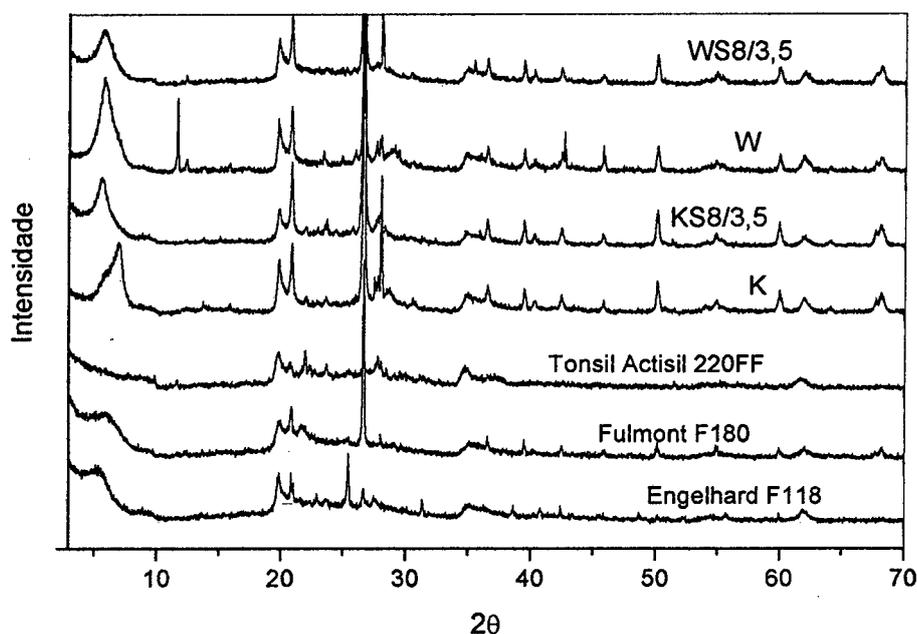


Figura 4.6 - Difratogramas de raios-X das bentonitas K e W, natural e ativadas e das bentonitas comerciais ativadas.

Os difratogramas mostram que a ativação ácida causa mudança estrutural nas amostras bentoníticas quando estas são ativadas por ácidos. Observou-se uma pequena diminuição na intensidade do pico basal característico, $d(001)$, das amostras ativadas nesse trabalho em relação às amostras naturais (sem tratamento prévio). Isso indica que mesmo sob severas condições de ataque ácido, as argilas

ativadas nessa pesquisa, tiveram suas estruturas cristalinas apenas parcialmente destruídas.

As amostras comerciais Fulmont F180 e Engelhard F118 apresentaram picos d(001) com baixa intensidade, porém a amostra Tonsil Actisil 220FF não apresentou pico d(001). Baixos valores de intensidade do pico d(001) podem ser atribuídos a um baixo grau de cristalinidade, provocado pela destruição que o ataque ácido causa na estrutura das esmectitas. Também poderiam ser atribuídos a uma desorganização, provocada pelo ataque ácido, na ordem na qual as partículas das esmectitas se empilham umas sobre as outras (Díaz e Souza Santos, 2000). Assim, no caso da amostra Tonsil Actisil 220FF, que não apresentou pico característico d(001), teríamos uma destruição estrutural intensa e/ou uma grande desordem no empilhamento das partículas dos argilominerais esmectíticos (Díaz e Souza Santos, 2000). Em qualquer um dos casos (ou na ocorrência simultânea dos dois) a baixa intensidade do pico d(001), ou a sua ausência, não implicou que as amostras comerciais perdessem o seu poder de clarificar óleos vegetais, conforme será mostrado mais adiante (Item 4.3).

4.2.2 Análise química

A Tabela 4.3 apresenta a composição química das amostras naturais e ativadas com ácido sulfúrico e clorídrico. O tratamento ácido modificou a composição estrutural das bentonitas, como pode-se observar através das mudanças ocorridas nas composições químicas.

O teor de magnésio octaédrico (MgO_{oct}) presente nas amostras naturais foi calculado pela diferença entre o teor total na amostra natural ($MgO_t = 1,56\%$ para a amostra K e $1,18\%$ para a amostra W) e o teor de MgO interlamelar ($MgO_{int} = 0,05\%$ para a amostra K e $0,23\%$ para a amostra W), determinado pelo método do acetato de amônio. Nas amostras ativadas, o MgO_{int} foi extraído pelo tratamento ácido, e os resultados obtidos pela análise química (Ver Tabela 4.3) correspondem ao MgO_{oct} . As quantidades de Ca^{+2} , Na^+ e K^+ que foram removidas pelo tratamento ácido correspondem aos cátions trocáveis que estão presentes nas amostras. No entanto, uma quantidade considerável desses elementos permanece nas amostras ativadas devido à presença de impurezas, principalmente de feldspato, que é insolúvel em soluções ácidas e que contém esses cátions (Barrios *et al.*, 1995; Vicente *et al.*, 1996). A ativação ácida originou um material com maior conteúdo de sílica, e pode-se observar também uma significativa remoção de cátions localizados em posição octaédrica (Al^{3+} , Mg^{2+} e $Fe^{2+/3+}$). O aumento do teor de sílica se deve à perda de cátions estruturais da esmectita. O aumento do tempo de ativação e da concentração de ácido utilizado (para ambas as bentonitas) ocasionaram um maior ataque à estrutura, o que pode ser observado pela diminuição da porcentagem dos cátions pertencentes à folha octaédrica e pelo aumento da relação $SiO_2 / (Al_2O_3 + MgO_{oct} + Fe_2O_3)$. Um outro possível elemento octaédrico, o Ti, não se alterou com o ataque ácido, sendo, portanto, resistente ao mesmo, nas condições utilizadas neste trabalho. A Tabela 4.4 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 de cada cátion octaédrico após o tratamento ácido sob diferentes condições de concentração e tempo. É apresentada também a porcentagem total de cátions octaédricos extraídos e a razão $Si^{4+} / Al^{3+} + Mg^{2+}_{oct} + Fe^{2+/3+}$.

Tabela 4.3 - Composição química das bentonitas naturais e das ativadas (% de óxidos, em peso).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO _t	MgO _{oct}	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	PF	* R
K	69,53	15,58	3,49	1,56	1,51	0,65	2,70	1,23	0,55	0,09	4,60	3,37
KC4/2	75,12	13,49	2,09	1,15	1,15	0,35	0,93	1,11	0,54	0,01	5,20	4,49
KC8/2	75,54	13,00	1,90	1,11	1,11	0,35	0,86	1,11	0,52	0,01	5,60	4,71
KS4/2	75,37	13,25	2,10	1,11	1,11	0,33	0,79	1,10	0,54	0,01	5,39	4,57
KS8/2	75,81	12,78	2,01	1,07	1,07	0,39	0,80	1,13	0,53	0,01	5,57	4,78
KS4/3,5	77,45	12,55	2,03	1,02	1,02	0,35	0,85	1,10	0,55	0,01	4,08	4,96
KS8/3,5	78,51	10,32	1,59	0,85	0,85	0,32	0,88	1,04	0,54	0,01	5,73	6,15
W	65,18	17,51	4,53	1,18	0,95	1,57	2,24	0,86	0,42	0,08	6,24	2,80
WC4/2	71,46	15,88	3,78	0,79	0,79	0,24	0,62	0,77	0,41	0,01	6,05	3,49
WC8/2	72,91	15,31	3,48	0,71	0,71	0,18	0,58	0,66	0,40	0,01	5,76	3,73
WS4/2	71,55	15,75	3,65	0,75	0,75	0,25	0,60	0,77	0,41	0,01	6,25	3,56
WS8/2	73,24	15,03	3,23	0,65	0,65	0,21	0,62	0,62	0,39	0,01	5,99	3,87
WS4/3,5	73,08	14,70	3,43	0,64	0,64	0,18	0,57	0,71	0,42	0,01	6,23	3,89
WS8/3,5	75,87	13,06	2,86	0,59	0,59	0,18	0,59	0,71	0,42	0,01	5,70	4,59

PF: Perda ao Fogo a 1000 °C.

* R: Razão SiO₂ / (Al₂O₃ + MgO_{oct} + Fe₂O₃)

Tabela 4.4 - Elementos (Si^{4+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e $\text{Fe}^{2+/3+}$) expressos em moles, % de cada cátion octaédrico extraído, total de cátions octaédricos extraídos e razão $\text{Si}^{4+} / (\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}_{\text{oct}} + \text{Fe}^{2+/3+})$.

Amostra	Si^{4+} (mol) 1	Al^{3+} (mol) 2	% Al^{3+} extraído	$\text{Mg}^{2+}_{\text{oct}}$ (mol) 3	% $\text{Mg}^{2+}_{\text{oct}}$ extraído	$\text{Fe}^{2+/3+}$ (mol) 4	% $\text{Fe}^{2+/3+}$ extraído	Soma dos cátions (mol) (2+3+4)	% total de cátions octaédricos extraídos	* r $1/(2+3+4)$
K	1,157	0,305	0,00	0,037	0,00	0,044	0,00	0,386	0,00	3,00
KC4/2	1,250	0,264	13,44	0,028	24,32	0,026	40,90	0,318	17,61	3,93
KC8/2	1,257	0,255	16,39	0,027	27,02	0,024	45,45	0,306	20,72	4,10
KS4/2	1,254	0,259	15,08	0,027	27,02	0,026	40,90	0,312	19,17	4,02
KS8/2	1,261	0,250	18,03	0,026	29,73	0,025	43,18	0,301	22,02	4,19
KS4/3,5	1,288	0,246	19,34	0,025	32,43	0,025	43,18	0,296	23,31	4,35
KS8/3,5	1,306	0,202	33,77	0,021	43,24	0,020	54,54	0,243	37,05	5,37
W	1,084	0,343	0,00	0,023	0,00	0,057	0,00	0,423	0,00	2,56
WC4/2	1,189	0,311	9,33	0,019	17,40	0,047	17,54	0,377	10,87	3,15
WC8/2	1,213	0,300	12,54	0,017	26,60	0,044	22,80	0,361	14,65	3,36
WS4/2	1,190	0,308	10,20	0,018	21,74	0,045	21,05	0,371	12,29	3,21
WS8/2	1,218	0,294	14,28	0,016	30,43	0,040	29,82	0,350	17,25	3,48
WS4/3,5	1,215	0,288	16,03	0,016	30,43	0,043	24,56	0,347	17,96	3,50
WS8/3,5	1,262	0,256	25,36	0,014	39,13	0,036	36,84	0,306	27,66	4,12

* r: razão $\text{Si}^{4+} / (\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}_{\text{oct}} + \text{Fe}^{2+/3+})$

A remoção dos cátions estruturais na amostra K se dá na seguinte ordem $Fe^{2+/3+} > Mg^{2+}_{oct} > Al^{3+}$, enquanto na amostra W, a ordem é $Mg^{2+}_{oct} > Fe^{2+/3+} > Al^{3+}$, sendo que nessa última amostra, o Mg^{2+}_{oct} e o $Fe^{2+/3+}$ possuem percentuais de extração similares.

4.2.3 Estudo da influência da composição mineralógica das bentonitas naturais nas mudanças estruturais das argilas ativadas.

O estudo da influência da composição mineralógica das bentonitas naturais nas mudanças estruturais das amostras ativadas foi realizado para as amostras tratadas com H_2SO_4 no maior tempo de ativação (3,5 horas), e este estudo se desenvolveu através da análise dos resultados de composição mineralógica (Tabela 4.1) e das composições químicas das respectivas amostras (Tabela 4.2). Calcularam-se as quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 contidos nos componentes argilosos (esmectita, na amostra K; esmectita + caulinita, na amostra W) de cada bentonita natural (Ver Tabela 4.5). Pela diferença com o conteúdo inicial, calculou-se a quantidade incrementada de SiO_2 e a quantidade removida de Al_2O_3 pelo ataque ácido.

Tabela 4.5 - Teores de SiO_2 e Al_2O_3 contidos nos componentes argilosos de cada bentonita, antes e após o ataque com ácido sulfúrico.

Amostra	SiO_2 na argila da bentonita (%)	Diferença (Aumento)	SiO_2 incrementado na argila pelo ataque ácido (%)	Al_2O_3 na argila da bentonita (%)	Diferença (Perda)	Al_2O_3 removido da argila pelo ataque ácido (%)
K	23,33	-	-	7,77	-	-
KS4/3,5	31,25	7,92	34	4,74	3,03	39
KS8/3,5	32,31	8,98	38	2,51	5,19	68
W	32,18	-	-	12,41	-	-
WS4/3,5	40,88	8,70	27	9,60	2,81	23
WS8/3,5	42,87	10,69	33	6,96	5,45	44

O aumento do silício se deve à perda de cátions estruturais da esmectita e de outras impurezas lixiviadas pelo ácido. As quantidades de Al_2O_3 nas bentonitas W (natural e ativadas) são maiores que nas bentonitas K. Isto se deve a um maior conteúdo de esmectita presente na amostra W natural em relação à amostra K natural (Ver Tabela 4.1). As quantidades removidas de alumínio são semelhantes em ambas as bentonitas para uma mesma concentração de ácido utilizada (para 4N: 3,03 e 2,81; para 8N: 5,19 e 5,45). A amostra W possui uma menor porcentagem de remoção de Al_2O_3 (23 e 44 %) do que a amostra K (39 e 68 %), pois a amostra W possui um maior conteúdo de esmectita. Assim, necessita-se de mais tempo ou maior concentração de ácido no processo de ativação para atacar uma maior quantidade de esmectita presente na bentonita W.

4.2.4 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

As curvas de análise térmica diferencial (Figura 4.8 e Figura 4.9) das bentonitas naturais (K e W) sofreram alterações consideráveis com o tratamento ácido. O primeiro pico endotérmico das amostras 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 alguns cátions que foram removidos da folha octaédrica, que em certas circunstâncias ficam localizados em posição de troca (Volzone *et al.*, 1988). Os picos endotérmicos localizados na região de 500-700 °C nas amostras naturais, correspondentes à perda de hidroxilas, se modificam notavelmente com o tratamento ácido, sendo que nas amostras ativadas esses picos ocorrem a temperaturas menores e com diminuição na intensidade, indicando que o tratamento ácido vai tornando o material menos estável termicamente. Esse pico desapareceria completamente para argilas com camadas 2:1 destruídas totalmente por ataque ácido (Burghardt *apud* Díaz, 1994), e isso não foi observado para as bentonitas ativadas neste trabalho. Não se evidencia, pelas curvas de ATD, diferença significativa entre as amostras ativadas com ácido.

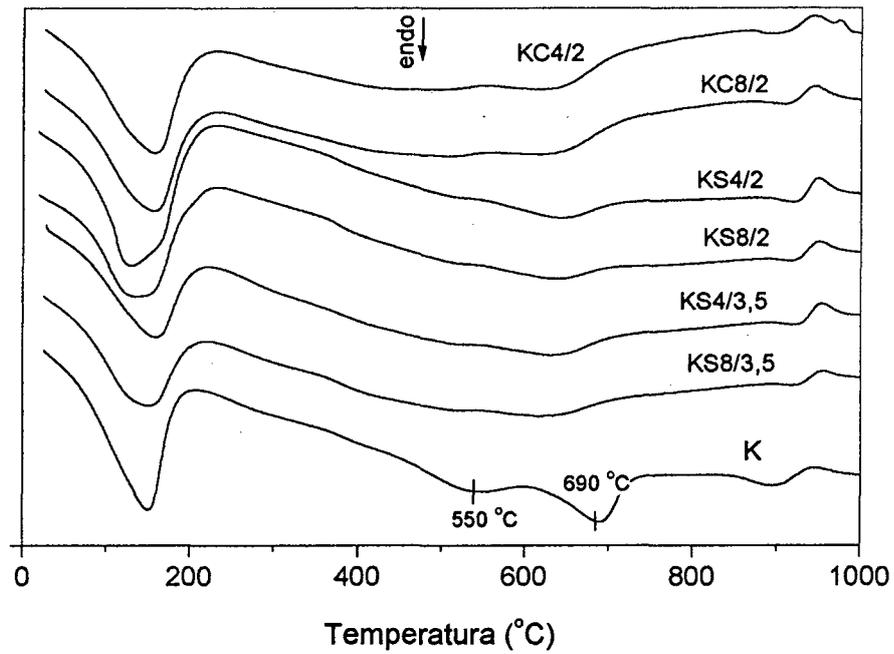


Figura 4.8 - Curvas de ATD da amostra K, natural e amostras ativadas.

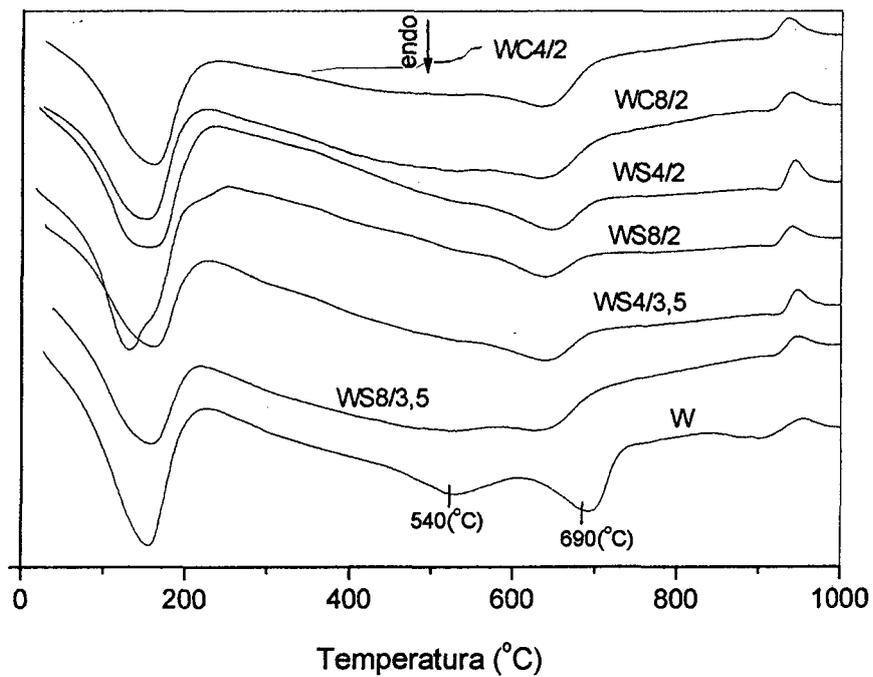


Figura 4.9 - Curvas de ATD da amostra W, natural e amostras ativadas.

Na Figura 4.10 pode-se comparar as amostras K e W, ativadas na mais severa condição estudada (concentração de 8N e tempo de ataque de 3,5 horas) com uma amostra de referência, Tonsil Actisil 220FF, utilizada industrialmente como agente clarificante de óleos vegetais. Percebe-se que não há diferença significativa entre as amostras estudadas ativadas com ácido e a amostra Tonsil Actisil 220FF. Apenas observa-se que o pico correspondente à desidroxilação se localiza a uma temperatura menor (a cerca de 500 °C) com relação aos picos das amostras estudadas (a cerca de 650 °C). Isso poderia ser atribuído às características da bentonita que deu origem à amostra Tonsil Actisil 220FF.

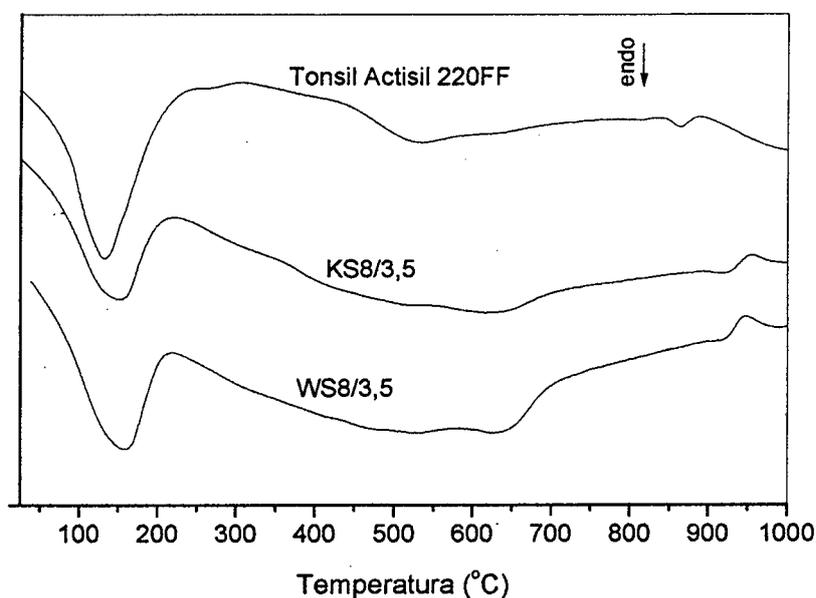


Figura 4.10 - Curvas de ATD das amostras KS8/3,5, WS8/3,5 e Tonsil Actisil 220FF.

As curvas termogravimétricas ilustradas na Figura 4.11 (para a amostra K) e na Figura 4.12 (para a amostra W) indicam que a diferença entre a amostra natural e as ativadas está na perda de peso 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 ativadas se observa uma perda contínua que começa a temperaturas menores, o que corrobora com os resultados da análise térmica diferencial das Figuras 4.8 e 4.9.

As curvas termogravimétricas das amostras ativadas foram utilizadas para quantificar, aproximadamente, a destruição estrutural provocada pelo tratamento ácido. Os valores da perda de peso (%) decorrentes da desidroxilação da amostra natural e das ativadas foram calculados a partir das curvas de ATG das Figuras 4.11 e 4.12. O intervalo de temperatura analisado foi: temperatura inicial de 450 °C e temperatura final de 750 °C. Os valores são apresentados na Tabela 4.6, bem como a porcentagem de destruição da folha octaédrica, provocada pelo ataque ácido, calculada pela diminuição da perda de peso no intervalo de temperatura de desidroxilação, com relação às perdas sofridas nessa região pelas amostras não ativadas (naturais).

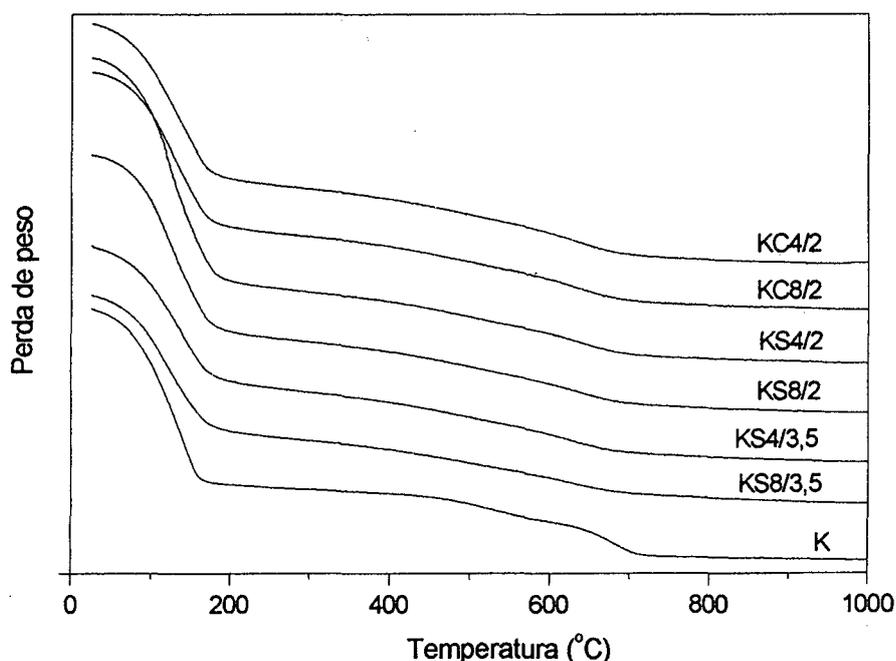


Figura 4.11 - Curvas de ATG da amostra K, natural e amostras ativadas.

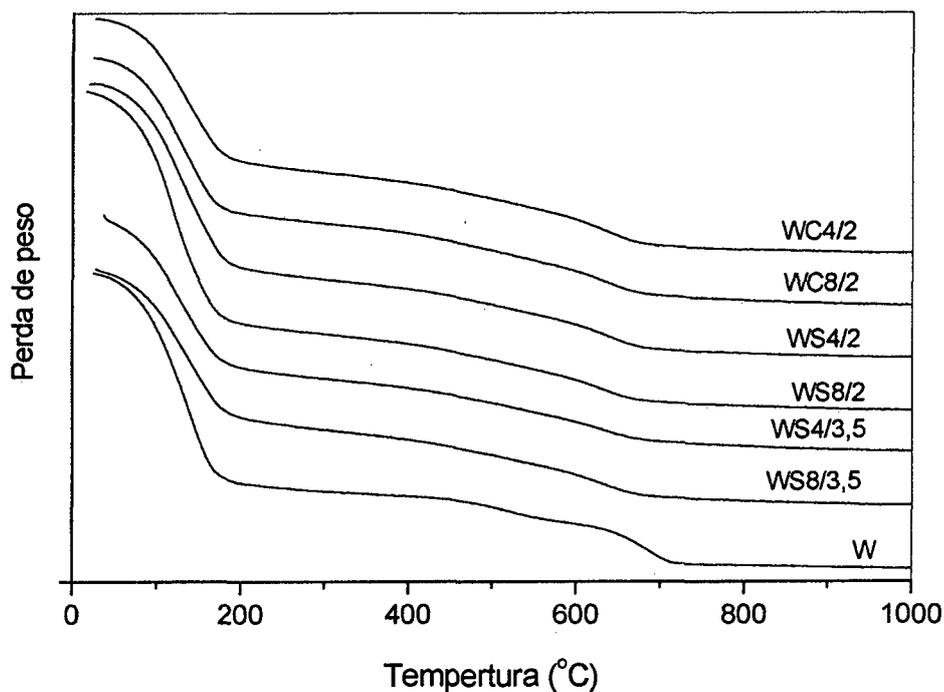


Figura 4.12 - Curvas de ATG da amostra W, natural e amostras ativadas.

Os dados da Tabela 4.6 corroboram com os dados qualitativos indicados pelas análises de DRX e ATD quanto a não destruição total das estruturas esmectíticas das amostras ativadas. Comparando-se as amostras ativadas com ácido clorídrico e com ácido sulfúrico, com duas horas de ativação e nas concentrações 4 e 8N, verifica-se que o ácido sulfúrico atacou mais a estrutura da esmectita do que o ácido clorídrico, para ambas as amostras ativadas K e W. Observa-se um aumento da destruição da estrutura cristalina das esmectitas com o aumento da concentração ácida e com o aumento do tempo de tratamento. As amostras K ativadas apresentam de 14 a 33 % da folha octaédrica destruída, enquanto que as amostras W tiveram de 12 a 25 % da folha destruída, o que evidencia que, mesmo sob drásticas condições de ataque (por exemplo, na concentração de 8N com 3,5 horas de ativação), suas estruturas não são totalmente

destruídas. Esses resultados corroboram com os valores de porcentagem de cátions octaédricos extraídos da estrutura da esmectita, apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.6 - Porcentagem de destruição da folha octaédrica nas amostras ativadas, calculadas a partir das curvas de ATG.

Amostras	Perda de peso entre 450 e 750 °C	% de destruição da folha octaédrica
K	2,69	0,00
KC4/2	2,32	13,75
KC8/2	2,16	19,70
KS4/2	2,24	16,73
KS8/2	2,11	21,56
KS4/3,5	2,08	22,67
KS8/3,5	1,80	33,08
W	3,28	0,00
WC4/2	2,89	11,89
WC8/2	2,79	14,94
WS4/2	2,80	14,63
WS8/2	2,61	20,42
WS4/3,5	2,59	21,04
WS8/3,5	2,44	25,61

4.2.5 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de IR (Figura 4.13 e Figura 4.14) também indicaram modificações estruturais das bentonitas, 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. Embora possam ocorrer tratamentos nos quais a destruição estrutural seja mais significativa, os ataques ácidos efetuados nessa pesquisa não ocasionaram alterações drásticas. As alterações mais notáveis podem ser observadas nas bandas localizadas a 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). Essas mudanças foram melhor observadas através da obtenção das relações de intensidade das bandas (Mg-OH-Al / H_2O e Si-O-Al / Si-O-Si), apresentadas na Tabela 4.7.

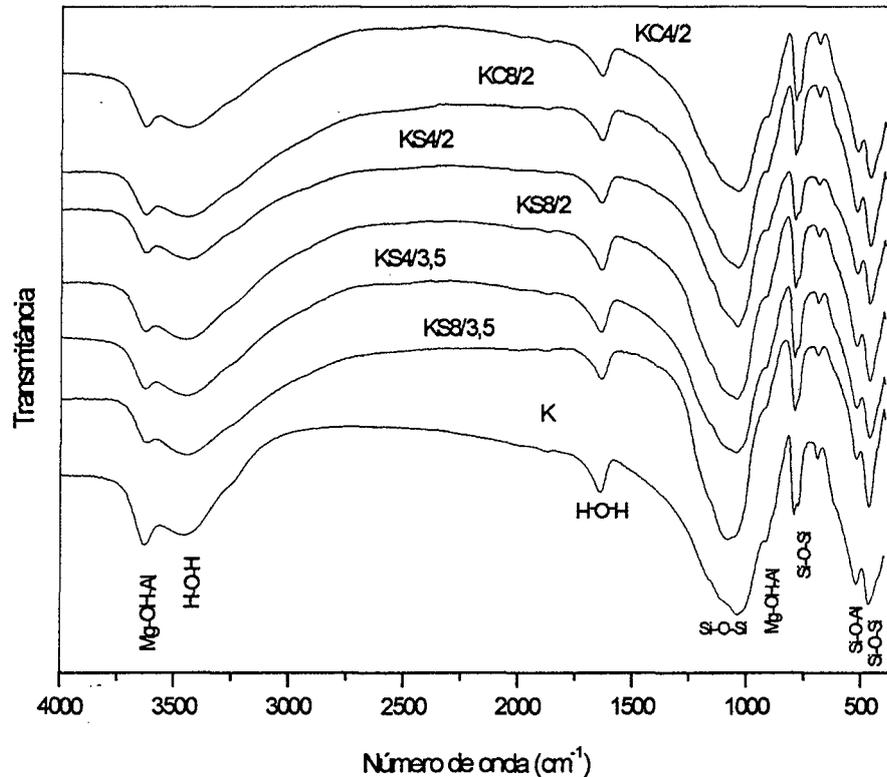


Figura 4.13 - Espectros de IR da amostra K, natural e amostras ativadas.

Pela Tabela 4.7, observa-se uma diminuição das relações Mg-OH-Al / H_2O e Si-O-Al / Si-O-Si com o aumento da concentração ácida e com o aumento do tempo de ativação para ambas as bentonitas. A diminuição da relação Mg-OH-Al / H_2O , com o aumento do tempo de ativação e da concentração ácida, é devida à remoção dos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e das hidroxilas das folhas octaédricas, enquanto que a diminuição da relação Si-O-Al / Si-O-Si é devida à remoção do Al^{3+} e ao aumento do teor de sílica pela lixiviação dos cátions estruturais da esmectita.

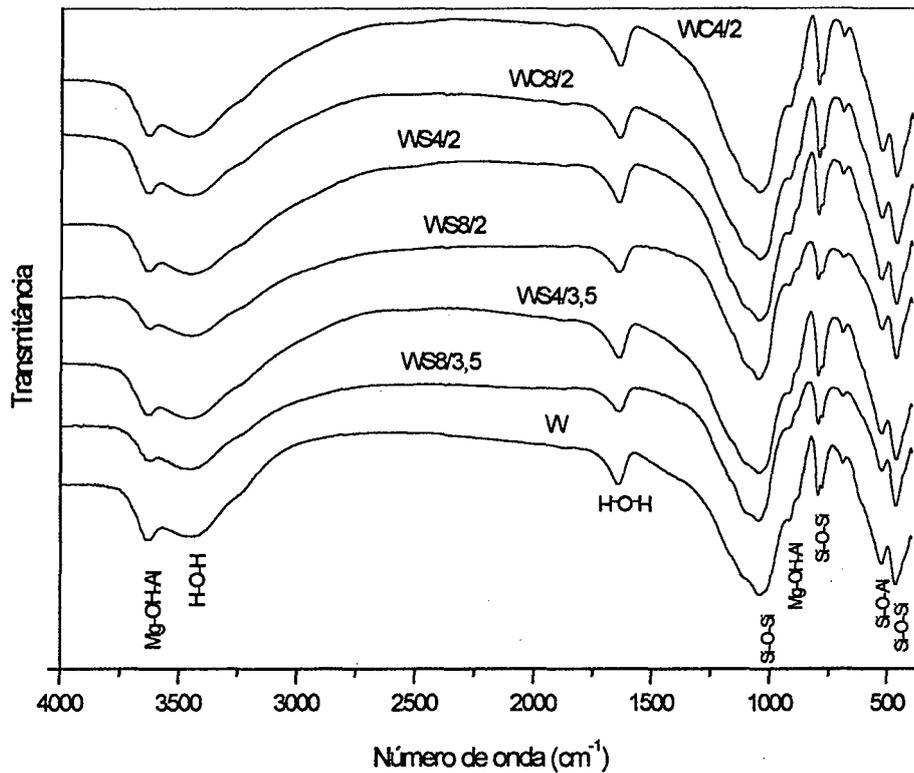


Figura 4.14 - Espectros de IR da amostra W, natural e amostras ativadas.

Os menores valores das relações $\text{Mg-OH-Al} / \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Si-O-Al} / \text{Si-O-Si}$ foram encontrados para aquelas amostras ativadas maior tempo (3,5 horas) e na maior concentração ácida (8 N), indicando que essas condições provocaram um maior ataque à estrutura das esmectitas. Comparando os efeitos dos ácidos clorídrico e sulfúrico, na mesmas condições de ativação, observa-se que os valores das relações são menores para o ácido sulfúrico, indicando que esse destruiu mais a estrutura esmectítica do que o ácido clorídrico.

Tabela 4.7 - Razões entre as intensidades das bandas de IR das amostras K e W, naturais e amostras ativadas.

Amostras	Mg-OH-Al / H ₂ O*	Si-O-Al / Si-O-Si **
K	2,08	0,44
KC4/2	0,94	0,33
KC8/2	0,75	0,30
KS4/2	0,51	0,31
KS8/2	0,38	0,25
KS4/3,5	0,45	0,26
KS8/3,5	0,22	0,13
W	1,32	0,44
WC4/2	0,89	0,40
WC8/2	0,77	0,37
WS4/2	0,73	0,40
WS8/2	0,31	0,31
WS4/3,5	0,66	0,34
WS8/3,5	0,29	0,22

* Razão entre a intensidade das bandas localizadas a 3450 cm⁻¹ (H₂O interlamelar) e a 3640 cm⁻¹ (Mg-OH-Al).

** Razão entre a intensidade das bandas localizadas a 525 cm⁻¹ (Si-O-Al) e a 465 cm⁻¹ (Si-O-Si).

4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Preliminarmente, foram realizados os espectros de absorvância dos óleos recebidos (neutros e secos), a fim de selecionar o comprimento de onda de máxima absorvância na região do visível, para ser usado nas leituras de absorvância dos óleos clarificados.

Os resultados foram os seguintes:

- óleo de soja: $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$
- óleo de algodão: $\lambda_{\text{máx}} = 405 \text{ nm}$
- óleo de mamona: $\lambda_{\text{máx}} = 415 \text{ nm}$
- óleo de girassol: $\lambda_{\text{máx}} = 420 \text{ nm}$

Nas Figuras 4.15, 4.16 , 4.17 e 4.18 são apresentados os resultados do grau de clarificação de óleo de soja, algodão, mamona e girassol, respectivamente, utilizando as amostras naturais, amostras ativadas e as referências comerciais. No Apêndice encontram-se as tabelas contendo esses resultados bem como as leituras de absorvância para o óleo neutro e seco e os óleos clarificados.

Observa-se na Figura 4.15 que as amostras no estado natural apresentaram baixa atividade adsorptiva para a clarificação do óleo de soja. As amostras ativadas com H_2SO_4 , comparadas às ativadas com HCl, com duas horas de ativação nas concentrações de 4 e 8N, apresentaram um poder clarificante ligeiramente superior, fato este atribuído ao maior ataque à estrutura das argilas pelo uso de H_2SO_4 , como observado através das análises químicas (% de cátions octaédricos extraídos) e através das curvas de ATG (% de destruição das folhas octaédricas).

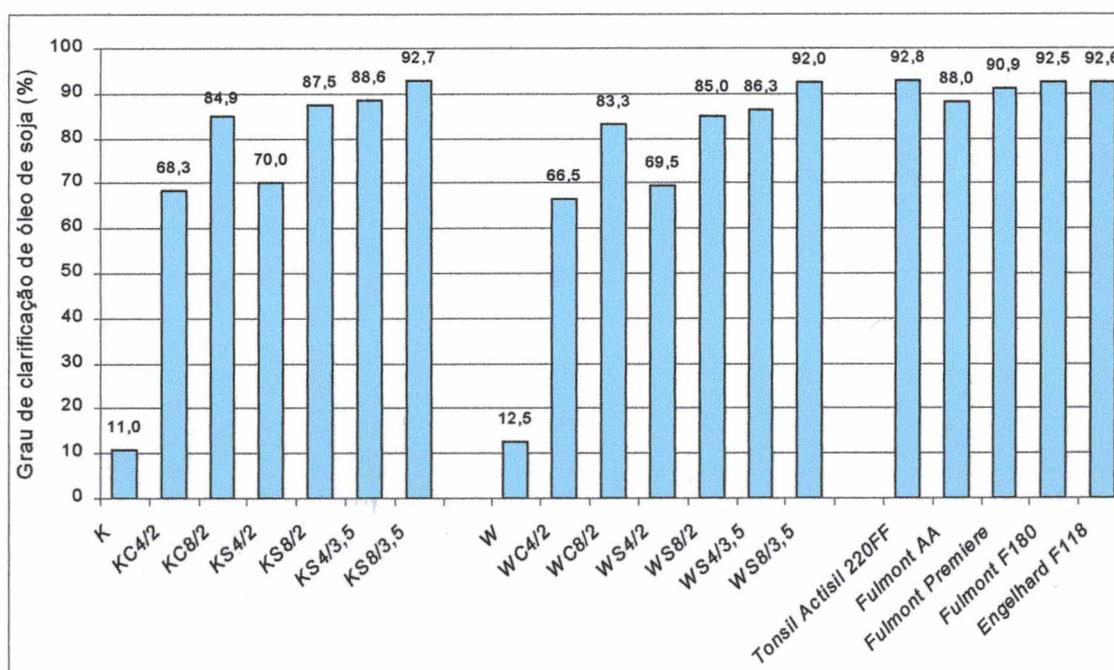


Figura 4.15 - Grau de clarificação de óleo de soja com as diferentes amostras.

O poder clarificante foi dependente do tempo de ativação e da concentração ácida usada no processo de ativação, ou seja, as argilas ativadas na maior

concentração (8N) e no maior tempo de tratamento (3,5 horas) (amostras WS8/3,5 e KS8/3,5) foram mais eficientes na clarificação do óleo de soja, e apresentaram eficiência de clarificação superior (em relação às amostras Fulmont AA e Fulmont Premiere) e comparável (em relação às amostras Tonsil Actisil 220FF, Fulmont F180 e Engelhard F118) à eficiência de clarificação das argilas comerciais. As bentonitas ativadas com H_2SO_4 na concentração 8N e tempo de contato de duas horas (amostras KS8/2 e WS8/2), apresentaram poder clarificante praticamente igual às ativadas com concentração 4N por 3,5 horas (KS4/3,5 e WS4/3,5). As amostras ativadas K apresentaram uma eficiência de clarificação ligeiramente superior a das amostras ativadas W, devido possivelmente ao fato que as amostras K sofreram um grau de ataque maior em relação às amostras W. A amostra K natural possui um teor maior de MgO do que a amostra W (ver Tabela 4.3) e, segundo Grim *apud* Souza Santos (1992a) e Volzone e Ortiga (2000), esmectitas com maior conteúdo de MgO em sua composição mineralógica são mais ativáveis por ácidos do que esmectitas com menor quantidade, influenciando positivamente na capacidade de clarificação de óleos.

Para a clarificação de óleo de algodão (Ver resultados na Figura 4.16), utilizou-se as amostras ativadas que apresentaram maior eficiência na clarificação de óleo de soja, ou seja, não se realizaram testes com as amostras ativadas com ácido clorídrico na concentração 4N e 2 horas de tratamento, devido à pouca quantidade de amostra de óleo disponível para os ensaios.

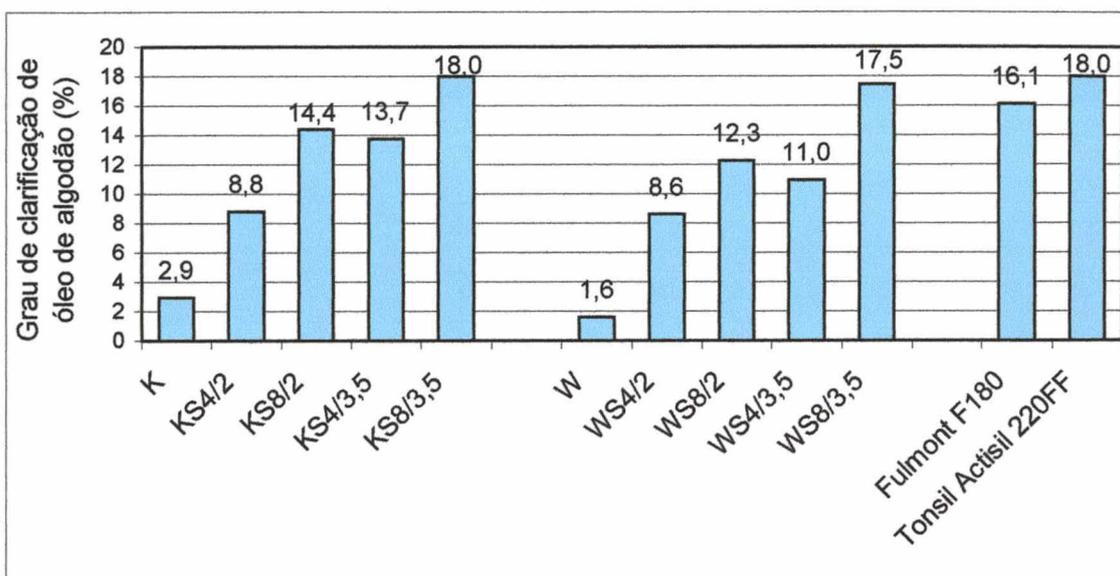


Figura 4.16 - Grau de clarificação de óleo de algodão com as diferentes amostras.

O máximo grau de clarificação obtido para o óleo de algodão foi de 18 % em relação ao óleo neutro e seco (não clarificado). As amostras no estado natural mostraram baixa capacidade adsorptiva para clarificar o óleo de algodão. O comportamento da clarificação do óleo de algodão foi similar ao da clarificação do óleo de soja, ou seja, as amostras que apresentaram melhores resultados de clarificação do óleo de soja também foram melhores na clarificação do óleo de algodão. O grau de clarificação aumentou com o uso das amostras ativadas nas mais altas condições de ataque ácido. As amostras ativadas na concentração 8N e 2 horas de ativação foram ligeiramente mais ativas na clarificação do óleo de algodão em relação às amostras ativadas com 4N e 3,5 horas de tratamento. Assim como nos ensaios de clarificação com óleo de soja, as amostras ativadas K apresentaram uma eficiência de clarificação de óleo de algodão ligeiramente superior a das amostras ativadas W. As amostras WS8/3,5 e KS8/3,5 apresentaram eficiência de clarificação comparável a das amostras utilizadas como referência.

Os ensaios de clarificação de óleo de mamona (Ver resultados na Figura 4.17) foram realizados somente com as amostras ativadas com ácido sulfúrico (concentração de 4 e 8N) no maior tempo de tratamento (3,5 horas), devido à pouca quantidade de amostra de óleo disponível para a realização dos ensaios.

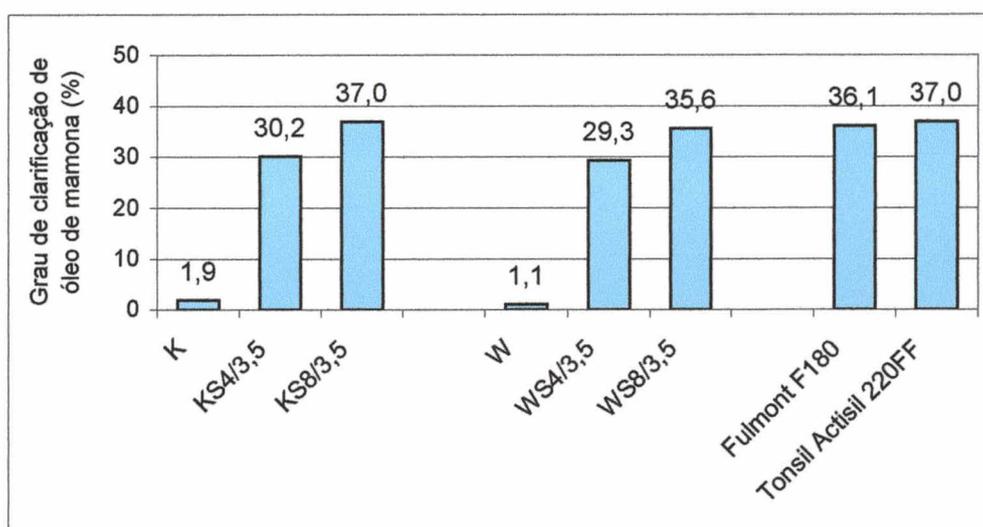


Figura 4.17 - Grau de clarificação de óleo de mamona com as diferentes amostras.

As amostras naturais não clarificaram o óleo de mamona. A eficiência de clarificação aumentou com o uso das argilas ativadas na maior concentração ácida (8N), atingindo valores máximos de clarificação de cerca de 37 %, valores esses comparáveis aos das amostras comerciais usadas como referência. Assim como nos ensaios de clarificação de óleo de soja e de algodão, as amostras ativadas K apresentaram um grau de clarificação de óleo de mamona ligeiramente superior ao das amostras ativadas W.

Os resultados do grau de clarificação de óleo de girassol utilizando as diferentes amostras são mostrados na Figura 4.18.

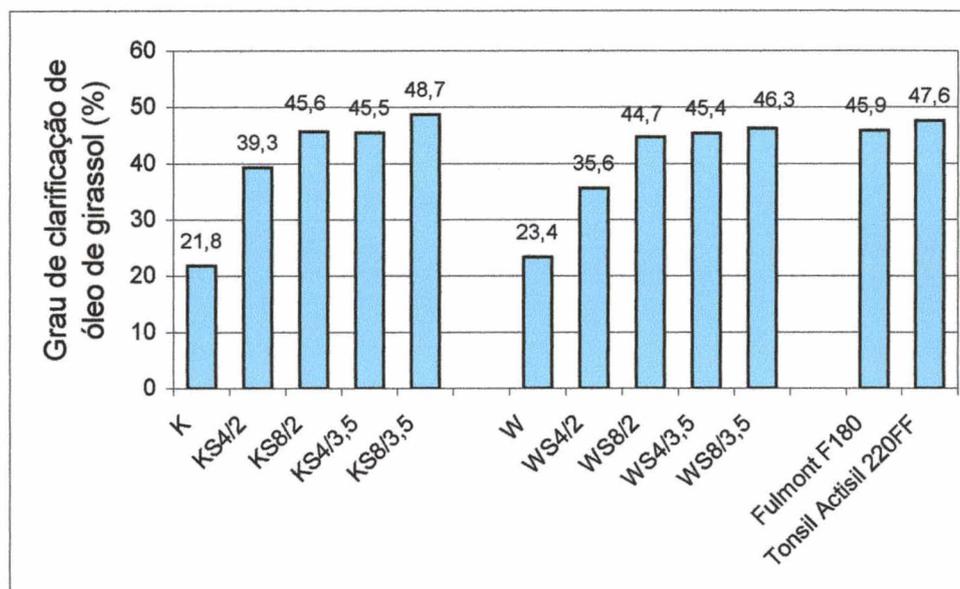


Figura 4.18 - Grau de clarificação de óleo de girassol com as diferentes amostras.

As amostras naturais apresentaram eficiência na clarificação do óleo de girassol, obtendo-se um grau de clarificação de cerca de 22 %, o que corresponde a aproximadamente 50 % em relação ao das amostras mais eficientes preparadas nesse trabalho e ao das amostras utilizadas como referência. As amostras ativadas K apresentaram um grau de clarificação de óleo de girassol ligeiramente superior ao das amostras ativadas W, fato esse também ocorrido na clarificação dos outros óleos estudados. O grau de clarificação foi superior para aquelas amostras ativadas nas condições mais severas, ou seja, no maior tempo de ativação e na maior concentração ácida usada. As amostras ativadas na concentração 8N e 2 horas de ativação (KS8/2 e WS8/2) apresentaram praticamente o mesmo grau de clarificação comparado ao das amostras ativadas com 4N e 3,5 horas (KS4/3,5 e WS4/3,5). As amostras ativadas KS8/3,5 e WS8/3,5 apresentaram poder clarificante para o óleo de girassol similar ao das amostras utilizadas como referência.

4.4 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DAS ARGILAS ATIVADAS SOBRE A CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO

As principais alterações estruturais decorrentes dos ataques ácidos das bentonitas, medidas pelas diferentes técnicas de análise (química, termogravimétrica e infravermelho) são apresentadas na Tabela 4.8, juntamente com os resultados do grau de clarificação de óleos vegetais. A partir desses resultados plotaram-se os gráficos 4.19 a 4.33, com o objetivo de melhor visualizar a influência das propriedades estruturais das argilas ativadas sobre a clarificação de óleo.

Tabela 4.8 - Propriedades estruturais das argilas e o grau de clarificação de óleo.

Amostra	IR ⁽¹⁾	IR ⁽²⁾	AQ ⁽³⁾	AQ ⁽⁴⁾	ATG ⁽⁵⁾	GC (%) Soja ⁽⁶⁾	GC (%) Algodão ⁽⁷⁾	GC (%) Mamona ⁽⁸⁾	GC (%) Girassol ⁽⁹⁾
K	0,44	2,08	3,00	0,00	0,00	11,0	2,9	1,9	21,8
KC4/2	0,33	0,94	3,93	17,61	13,75	68,3	-	-	-
KC8/2	0,30	0,75	4,10	20,72	19,70	84,9	-	-	-
KS4/2	0,31	0,51	4,02	19,17	16,73	70,0	8,8	-	39,3
KS8/2	0,25	0,38	4,19	22,02	21,56	87,5	14,4	-	45,6
KS4/3,5	0,26	0,45	4,35	23,31	22,67	88,6	13,7	30,2	45,5
KS8/3,5	0,13	0,22	5,37	37,05	33,08	92,7	18,0	37,0	48,7
W	0,44	1,32	2,56	0,00	0,00	12,5	1,6	1,1	23,4
WC4/2	0,40	0,89	3,15	10,87	11,89	66,5	-	-	-
WC8/2	0,37	0,77	3,36	14,65	14,94	83,3	-	-	-
WS4/2	0,40	0,73	3,21	12,29	14,63	69,5	8,6	-	35,6
WS8/2	0,31	0,31	3,48	17,25	20,42	85,0	12,3	-	44,7
WS4/3,5	0,34	0,66	3,50	17,96	21,04	86,3	11,0	29,3	45,4
WS8/3,5	0,22	0,29	4,12	27,66	25,61	92,0	17,5	35,6	46,3

(1) Razão Si-O-Al / Si-O-Si, Tabela 4.7

(2) Razão Mg-OH-Al / H₂O, Tabela 4.7

(3) Razão Si⁴⁺ / (Al³⁺ + Mg²⁺_{oct} + Fe^{2+/3+}), Tabela 4.4

(4) % de cátions octaédricos extraídos, Tabela 4.4

(5) % de destruição da folha octaédrica, Tabela 4.6

(6) Grau de clarificação (GC) de óleo de soja, Tabela 4.12 (Apêndice)

(7) Grau de clarificação (GC) de óleo de algodão, Tabela 4.13 (Apêndice)

(8) Grau de clarificação (GC) de óleo de mamona, Tabela 4.14 (Apêndice)

(9) Grau de clarificação (GC) de óleo de girassol, Tabela 4.15 (Apêndice)

Nas Figuras 4.19 a 4.23 plotou-se o grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 horas em função das suas propriedades estruturais. Essas amostras foram utilizadas apenas na clarificação do óleo de soja.

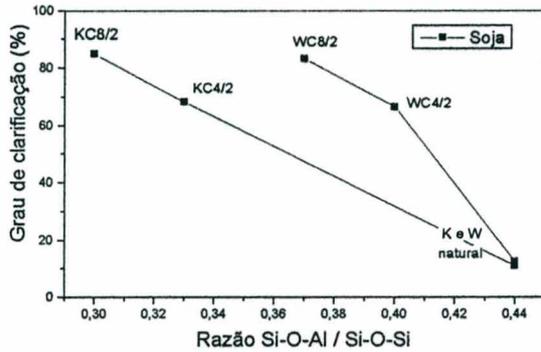


Figura 4.19 - Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. razão Si-O-Al / Si-O-Si.

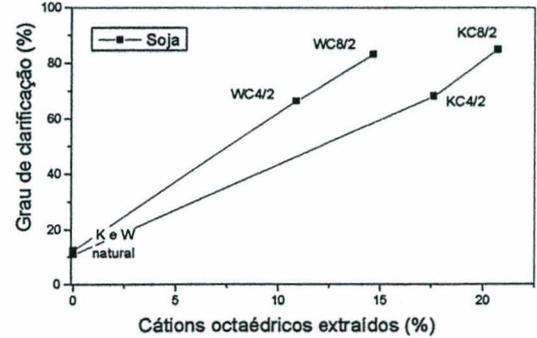


Figura 4.22 - Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. cátions octaédricos extraídos.

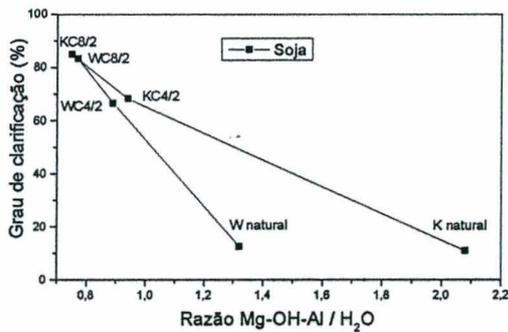


Figura 4.20 - Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. razão Mg-OH-Al / H₂O.

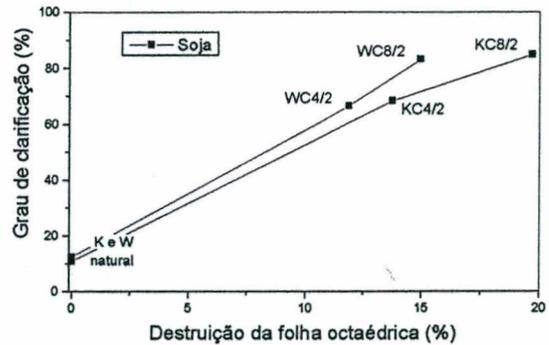


Figura 4.23 - Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. destruição da folha octaédrica.

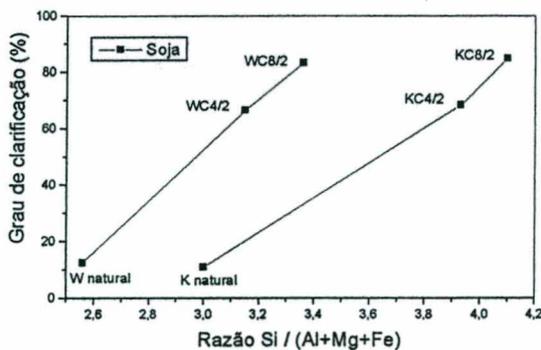


Figura 4.21 - Grau de clarificação das amostras ativadas com HCl 4 e 8N por 2 h vs. razão Si / (Al+Mg+Fe).

As Figuras 4.24.a 4.28 apresentam o grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 2 horas em função das suas propriedades estruturais.

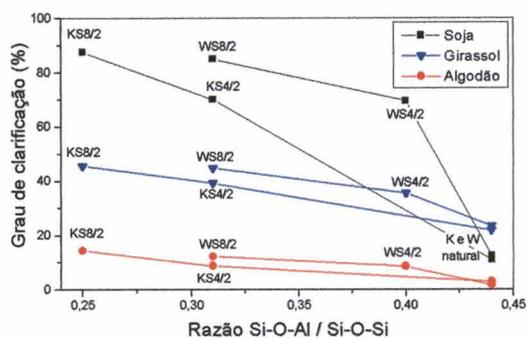


Figura 4.24 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 2 h vs. razão Si-O-Al / Si-O-Si.

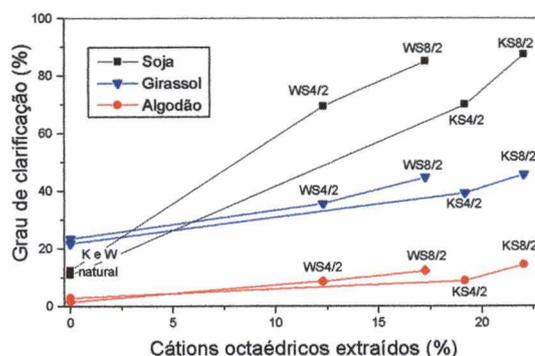


Figura 4.27 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 2 h vs. cátions octaédricos extraídos.

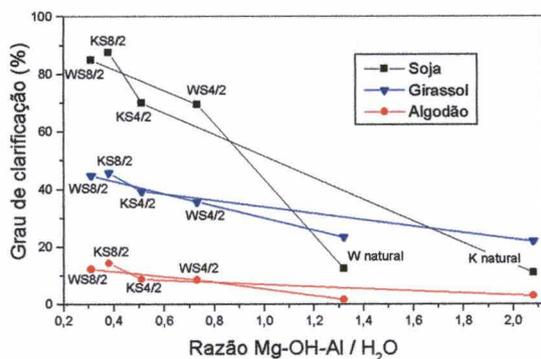


Figura 4.25 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 2 h vs. razão Mg-OH-Al / H_2O .

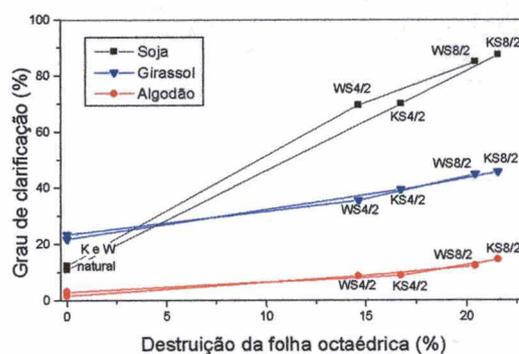


Figura 4.28 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 2 h vs. destruição da folha octaédrica.

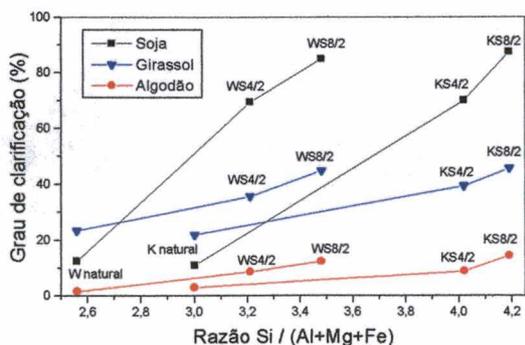


Figura 4.26 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 2 h vs. razão Si / (Al+Mg+Fe).

As Figuras 4.29.a 4.33 apresentam o grau de clarificação de óleo das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 3,5 horas em função das suas propriedades estruturais.

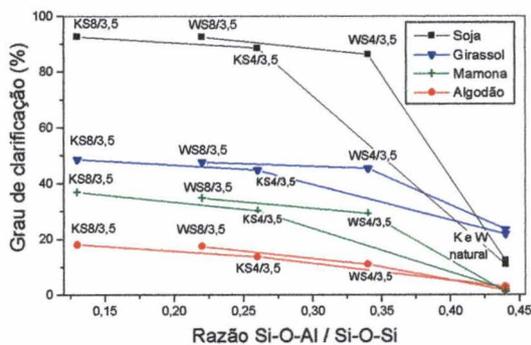


Figura 4.29 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 3,5 h vs. razão Si-O-Al / Si-O-Si.

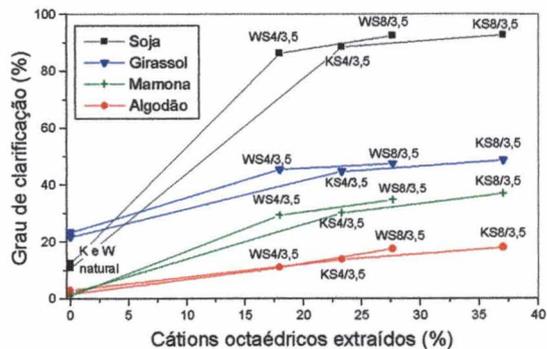


Figura 4.32 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 3,5 h vs. cátions octaédricos extraídos.

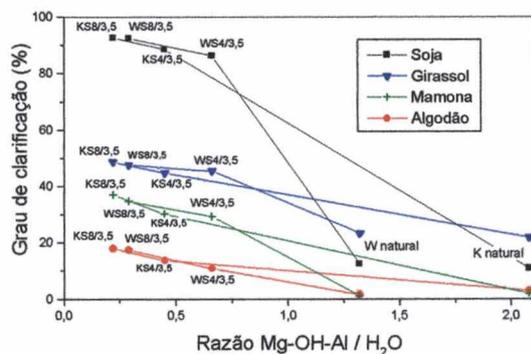


Figura 4.30 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 3,5 h vs. razão Mg-OH-Al / H_2O .

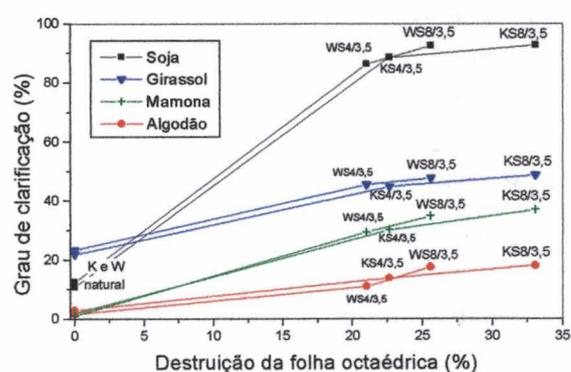


Figura 4.33 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 3,5 h vs. destruição da folha octaédrica.

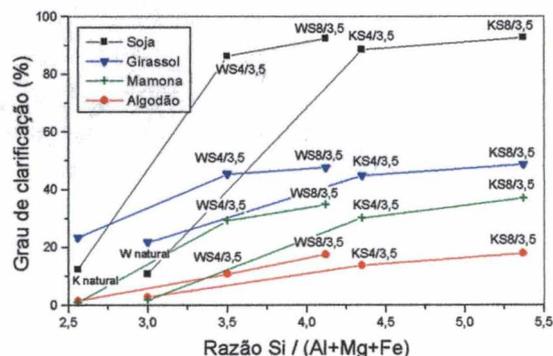


Figura 4.31 - Grau de clarificação das amostras ativadas com H_2SO_4 4 e 8N por 3,5 h vs. razão Si / (Al+Mg+Fe).

Com base nas Figuras 4.19 a 4.33 é possível afirmar que existe uma clara evidência, demonstrada pelas diferentes técnicas de caracterização, de que as propriedades estruturais originadas pelo tratamento ácido influenciam fortemente na clarificação de óleos vegetais.

Quando se tem condições de ativações mais brandas como por exemplo tempo de ativação de 2 horas nas concentrações 4 e 8N, para ambos os tipos de ácidos usados (Figuras 4.19 a 4.28), é possível observar uma maior diferença no grau de clarificação de óleos entre as amostras ativadas (nas duas concentrações: 4 e 8N), ao passo que quando se tem condições mais severas no processo de ativação ácida como no caso das amostras ativadas com 4 e 8N por 3,5 horas (Figuras 4.29 a 4.33), as diferenças no grau de clarificação de óleos entre as amostras (ativadas com 4 e 8N) são reduzidas. Quando se ativa uma bentonita, o tempo de tratamento pode ser compensado pela concentração de ácido usado, ou vice-versa. No caso das argilas em estudo, poder-se-ia prever com grande probabilidade que, aumentando o tempo de ativação acima de 3,5 horas, obtém-se praticamente o mesmo efeito de ativação ácida usando qualquer das concentrações 4 e 8N, e conseqüentemente obter-se-ia o mesmo grau de clarificação de óleos para ambas as amostras (ativadas com 4 e 8N).

4.5 AVALIAÇÃO DAS BENTONITAS EM OUTRAS APLICAÇÕES

De forma complementar, realizaram-se alguns ensaios de viscosidade para verificar se as bentonitas naturais possuem potencial para uso como componentes de fluido para perfuração de poços de petróleo, e realizaram-se também alguns

testes catalíticos utilizando uma amostra de argila natural e uma ativada, para verificar se ambas possuem atividade catalítica na isomerização do β -pineno em fase gasosa. Os resultados obtidos são discutidos à frente.

4.5.1 Determinação da viscosidade das bentonitas naturais

A Tabela 4.9 apresenta os resultados dos ensaios de viscosidade realizados em viscosímetro Fann.

Inicialmente realizou-se ensaio de determinação de viscosidade utilizando-se suspensões aquosas de argila na concentração de 6 %, para ambas as bentonitas naturais K e W. Observou-se que a argila K apresentou valor de viscosidade aparente (VA) relativamente baixo (5 cP), enquanto que a amostra W apresentou valor de viscosidade aparente (11,5 cP) próximo ao mínimo exigido pelas especificações da API (mínimo de 15 cP).

Com isso optou-se em melhorar as propriedades reológicas da amostra W (por apresentar valor de VA próximo a 15 cP) através do aumento do tempo de maturação (ou envelhecimento) da suspensão aquosa a 6 %, previamente preparada. O procedimento foi o seguinte: deixou-se a suspensão a 6 % em repouso durante 60 dias e, depois, agitou-se por 5 minutos e realizou-se as medidas de viscosidade. Observou-se um aumento na valor de VA para 14 cP, mas ainda abaixo do mínimo exigido (15 cP). Decidiu-se então, a partir dessa amostra, preparar uma suspensão a 7 %, através do ajuste da concentração no próprio recipiente. Para isso, procedeu-se da seguinte maneira: adicionou-se, com agitação constante, a quantidade de argila necessária para elevar a concentração a 7 % em peso de

argila, e agitou-se por mais 20 minutos. A suspensão foi deixada em repouso por 24 horas; após, foi agitada por 5 minutos e medida a sua viscosidade. O valor de VA ultrapassou assim, o mínimo exigido ($VA = 15 \text{ cP}$).

Logo, a amostra K apresentou, a uma baixa concentração de argila, dispersão aquosa com baixa viscosidade, enquanto que a amostra W apresentou dispersões aquosas viscosas a baixas concentrações de argila. Isso poderia ser atribuído ao fato de que a amostra W provavelmente possui um teor maior de cátion sódio como cátion interlamelar em relação à amostra K, fato este comprovado pelo seu valor de inchamento de Foster ($10,5 \text{ ml/g}$), que foi maior do que o da bentonita K ($6,5 \text{ ml/g}$). A viscosidade aparente da bentonita K poderia ser melhorada submetendo a amostra à troca catiônica com Na_2CO_3 .

Tabela 4.9 - Viscosidades Fann das bentonitas naturais.

Amostra	L600	L300	VA (cP)	VP (cP)	YP (lbf/cm ²)	YP/VP
K a 6%	10,0	5,0	5,0	5,0	0	0
W a 6%	23,0	17,0	11,5	6,0	11,0	1,8
W a 6 % e 60 dias de maturação	28,0	21,0	14,0	7,0	20,0	2,9
W a 6% após 60 dias de maturação e ajuste a 7%	35,0	27,5	17,5	8,5	19,0	2,2

VA - Viscosidade Aparente

VP - Viscosidade Plástica

YP - *Yield Point* (Ponto de Escoamento)

4.5.2 Teste catalítico: isomerização do β -pineno em fase gasosa

A perda de pressão no reator foi reduzida pelo uso de leito catalítico com espessura de cerca de 1 mm. Os principais produtos isoméricos obtidos na conversão do β -pineno foram canfeno, α -pineno e limoneno, desprezando-se os

produtos formados em menor quantidade. Esses três principais isômeros foram o alvo do nosso estudo.

Observa-se na Figura 4.34 uma elevada atividade inicial do catalisador KS4/3,5, com conversão de β -pineno de 100 %, apresentando um decaimento progressivo com o tempo. A seletividade para canfeno, limoneno e α -pineno aproxima-se do regime estacionário a partir de 500 min de reação. Para essa amostra, a seletividade em canfeno é de cerca de 60 % no início da reação. Com o decréscimo na conversão de β -pineno tem-se uma diminuição na seletividade para canfeno. Após o regime estacionário a seletividade para canfeno manteve-se próxima de 40 %. A amostra no estado natural apresentou baixa atividade catalítica, com conversão de β -pineno abaixo de 30 %. A seletividade em canfeno, usando a amostra natural como catalisador, permaneceu abaixo de 10 %.

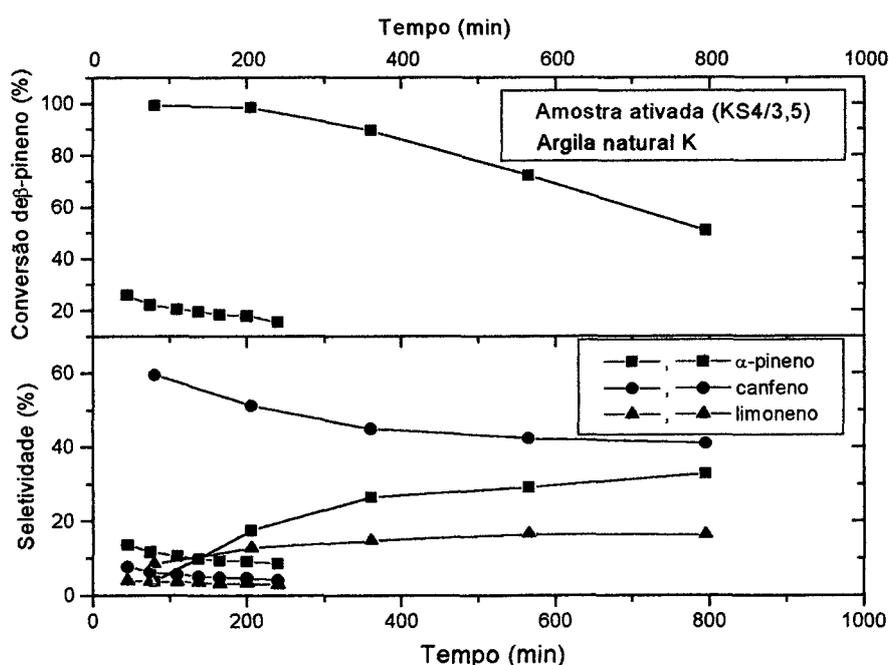


Figura 4.34 - Conversão do β -pineno e seletividade para canfeno, α -pineno e limoneno em função do tempo para as amostras natural e ativada. Temperatura = 97 °C, W/F = 25 gh/mol.

A Figura 4.35 mostra os dados obtidos com conversão do β -pineno abaixo de 10 %, trabalhando-se assim, em um modelo de reator diferencial. Em função da dificuldade de calcular o tempo de contato a partir da vazão do gás, utilizou-se em seu lugar o tempo espacial, que é a relação entre a massa do catalisador e a vazão do reagente, isto é, W/F.

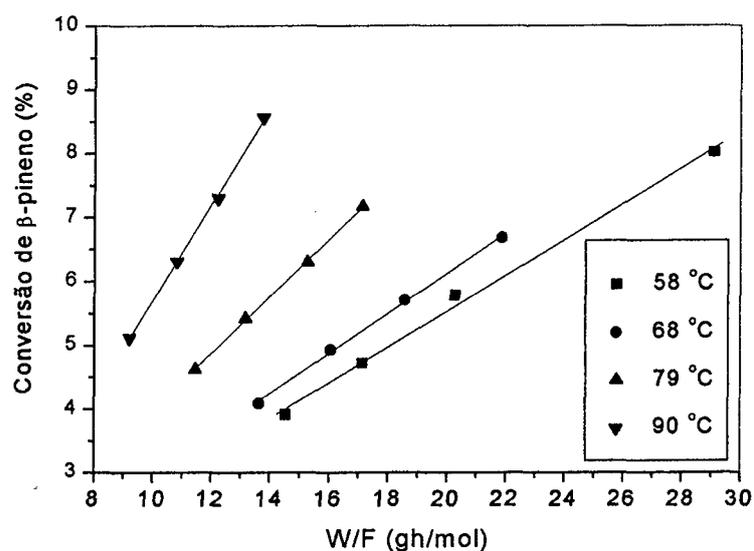


Figura 4.35 - Conversão de β -pineno em função do tempo espacial para as diferentes temperaturas.

O efeito da temperatura na produção dos diferentes isômeros é observado nas Figuras 4.36 a 4.39, cujos valores de velocidades iniciais encontram-se listados na Tabela 4.10.

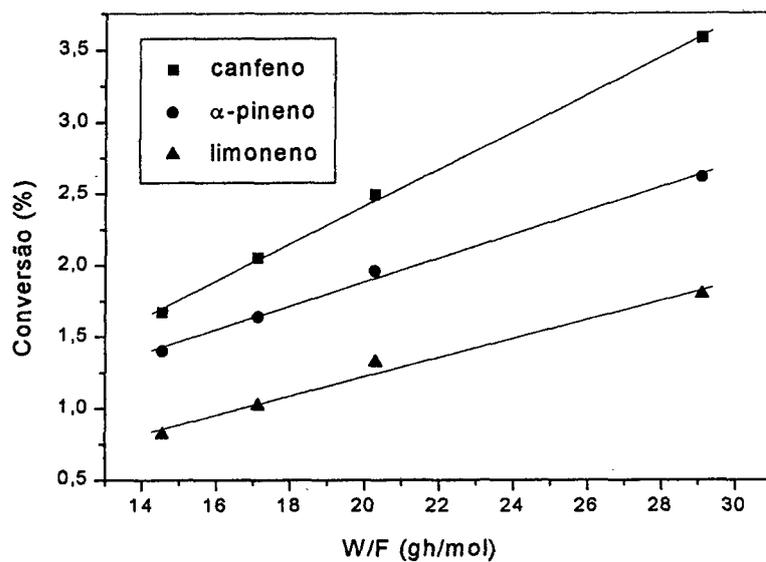


Figura 4.36 - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 58 °C.

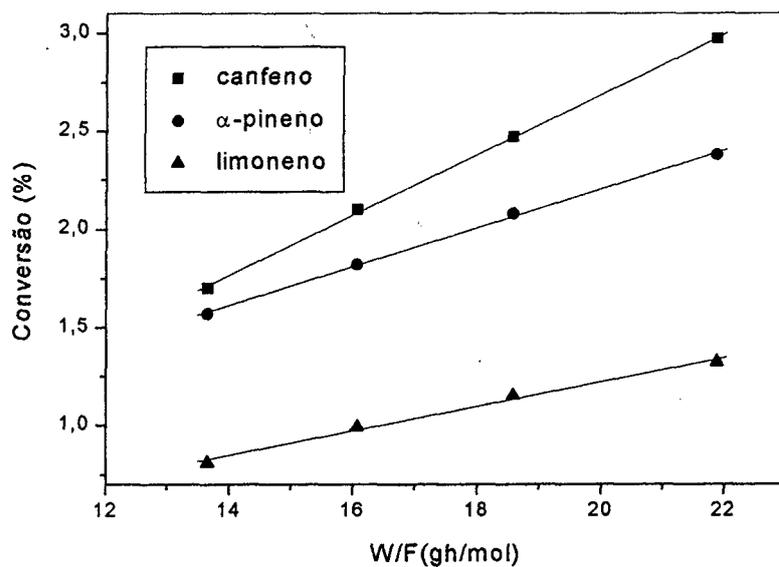


Figura 4.37 - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 68 °C.

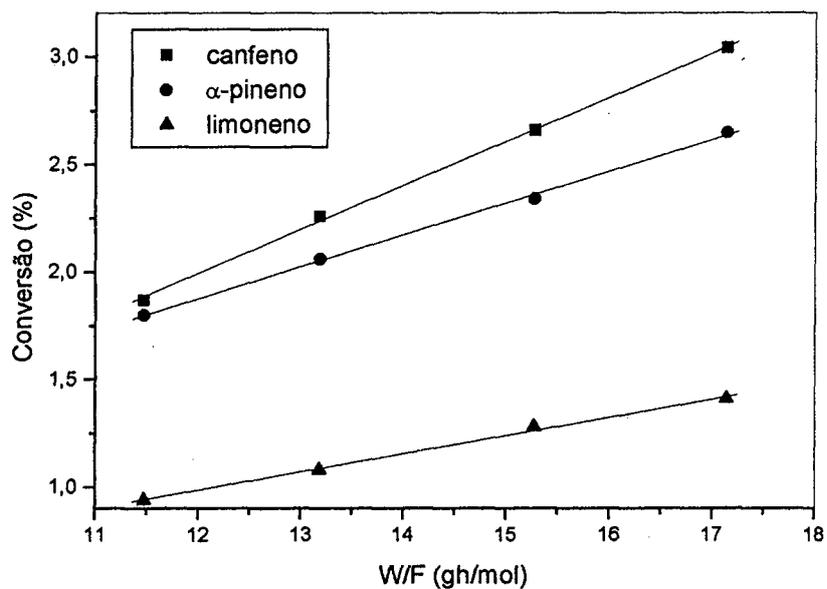


Figura 4.38 - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 79 °C.

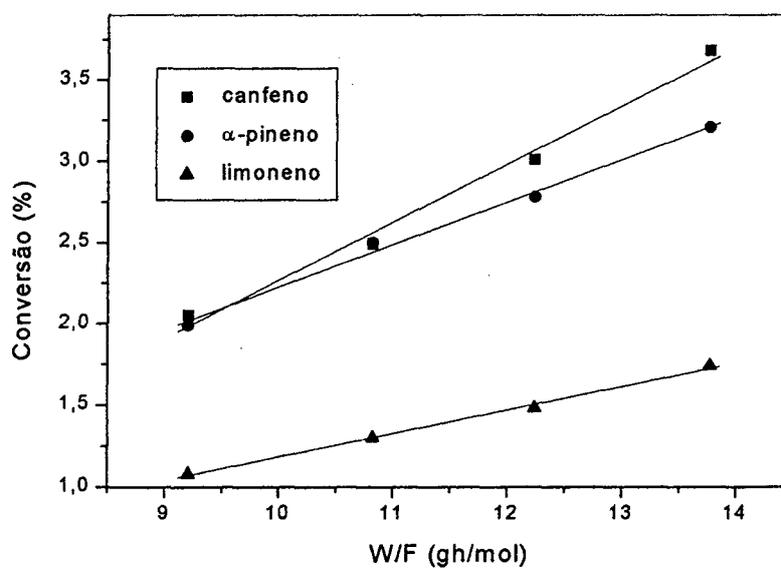


Figura 4.39 - Conversão de β -pineno nos diferentes isômeros em função do tempo espacial, a 90 °C.

A velocidade da reação de conversão do β -pineno em função da temperatura para os diferentes isômeros (Tabela 4.10), é apresentada na Figura 4.40 em forma de um diagrama de Arrhenius. Pela inclinação das retas, obtidas da regressão linear de $\ln(r_o)$ versus $1/T$, tem-se a determinação dos valores da energia de ativação aparente.

Pela Tabela 4.10 e pela Figura 4.40, pode-se concluir que praticamente não há alteração da seletividade com a variação da temperatura, sendo que os três isômeros, canfeno, α -pineno e limoneno apresentam para a sua formação, praticamente o mesmo valor de energia de ativação aparente.

Tabela 4.10 - Velocidades de reação de conversão de β -pineno em canfeno, α -pineno e limoneno, em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$r_{o(\text{canfeno})}$ (mol/hg)	$r_{o(\alpha\text{-pineno})}$ (mol/hg)	$r_{o(\text{limoneno})}$ (mol/hg)
58	$1,302 \times 10^{-3}$	$0,833 \times 10^{-3}$	$0,667 \times 10^{-3}$
68	$1,535 \times 10^{-3}$	$0,986 \times 10^{-3}$	$0,617 \times 10^{-3}$
79	$2,045 \times 10^{-3}$	$1,481 \times 10^{-3}$	$0,844 \times 10^{-3}$
90	$3,576 \times 10^{-3}$	$2,613 \times 10^{-3}$	$1,430 \times 10^{-3}$

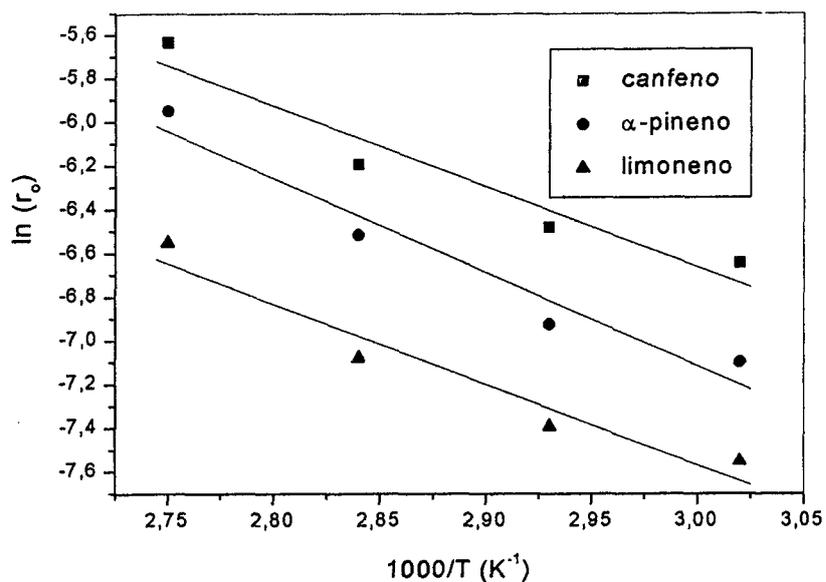


Figura 4.40 - Relação de Arrhenius das velocidades iniciais (r_0) para os diferentes isômeros.

Os valores de energia de ativação aparente para a conversão de β -pineno em α -pineno, canfeno e limoneno foram 35,7 kJ/mol, 30,6 kJ/mol e 30,6 kJ/mol, respectivamente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que os tratamentos ácidos sobre as bentonitas naturais estudadas, contendo diferentes graus de impurezas, são capazes de originar um produto adsorvente de componentes coloridos presentes em diferentes óleos vegetais (por exemplo, soja, girassol, algodão e de mamona) e também, um material promissor para ser utilizado como catalisador na conversão do β -pineno.

As condições operacionais de ativação ácida bem como a composição mineralógica da matéria-prima (bentonita natural) influenciam notavelmente as características do produto final (argila ativada).

Com relação à caracterização das argilas naturais, conclui-se que:

As duas amostras de argilas, denominadas K e W, provenientes das minas de San Mitre e Mitre 1 (Mendoza, Argentina), respectivamente, estudadas neste trabalho são bentonitas constituídas primordialmente de argilominerais esmectíticos, das séries montmorilonita e beidelita, sendo que a argila K possui como principais impurezas o quartzo e o feldspato e a argila W, além dessas duas, possui também caulinita e gesso.

Através da purificação das duas amostras de argilas naturais, por meio do processo de separação por decantação aquosa, foi possível obter as frações

argilosas (ricas em esmectitas) a partir do qual se obteve as seguintes fórmulas estruturais aproximadas das esmectitas presentes nas amostras de bentonitas:

Amostra K: $(\text{Si}_{3,812}\text{Al}_{0,188})(\text{Al}_{1,435}\text{Ti}_{0,022}\text{Fe}_{0,297}\text{Mg}_{0,232})\text{Na}_{0,397}\text{Ca}_{0,008}\text{K}_{0,022}(\text{OH})_{10}\text{O}_2$

Amostra W: $(\text{Si}_{3,665}\text{Al}_{0,335})(\text{Al}_{1,444}\text{Ti}_{0,023}\text{Fe}_{0,376}\text{Mg}_{0,153})\text{Na}_{0,415}\text{Ca}_{0,027}\text{K}_{0,009}(\text{OH})_{10}\text{O}_2$

Com relação à caracterização das argilas ativadas e aos resultados de clarificação de óleos vegetais, conclui-se que:

A ativação por ácido sulfúrico e clorídrico modificou notavelmente a estrutura das bentonitas naturais, fato observado através das técnicas de caracterização: DRX, IR, AQ e ATD/TG.

A maior destruição estrutural ocorrida em ambas as bentonitas foi observada quando se utilizou condições mais severas de ativação ácida: concentração de ácido sulfúrico de 8N e tempo de ativação de 3,5 horas.

A composição mineralógica das argilas naturais, bem como as condições operacionais do processo de ativação ácida (concentração do ácido e tempo de ativação) influenciaram significativamente as propriedades estruturais dos produtos finais (amostras ativadas).

As argilas no estado natural apresentaram baixo poder clarificante para os óleos de soja, algodão, girassol e mamona; entretanto, após serem ativadas por ácido, nas melhores condições de ativação, desenvolveram propriedades adsorptivas que as tornaram altamente eficientes para a clarificação desses óleos.

As argilas ativadas nas condições mais severas usadas neste trabalho (concentração de ácido sulfúrico de 8N e tempo de ativação de 3,5 horas) foram as que apresentaram os melhores resultados de clarificação de óleos vegetais. Essas

amostras apresentaram poder clarificante para o óleo de soja superior ao das argilas comerciais Fulmont AA e Fulmont Première e similar ao da argila Engelhard F118; apresentaram também poder clarificante para os óleos de soja, algodão, girassol e mamona semelhante ao das argilas comerciais Tonsil Actisil 220FF e Fulmont F180.

As argilas ativadas com ácido sulfúrico apresentaram um poder clarificante para os óleos ligeiramente superior ao das argilas ativadas com ácido clorídrico, para as mesmas condições de ativação, pois o ácido sulfúrico atacou mais a estrutura das argilas, tornando-as mais ativas.

As amostras ativadas K apresentaram poder clarificante para os óleos de soja, girassol, algodão e mamona ligeiramente superior ao das amostras ativadas W, pois apesar da amostra natural K possuir uma quantidade de esmectita inferior em sua composição mineralógica em relação à amostra natural W, a primeira possui um teor de magnésio superior, o que possivelmente a tornou mais ativa quando tratada por ácido. Entretanto, devido ao maior conteúdo de esmectita na amostra natural W é de se esperar que, utilizando outras condições operacionais de ativação ácida (por exemplo, maior tempo ou concentração de ácido), os resultados de clarificação para esta amostra melhorem.

Dos ensaios de clarificação de óleos, observou-se uma influência das propriedades estruturais dos produtos (argilas ativadas) sobre a clarificação de óleos.

Com relação aos resultados dos ensaios reológicos das argilas naturais, conclui-se que:

A bentonita K não apresenta viscosidade aparente suficiente para poder ser utilizada como componente de fluido de perfuração, entretanto, essa viscosidade

poderia ser aumentada submetendo a amostra ao ensaio de troca catiônica com Na_2CO_3 .

A bentonita W apresenta potencial de uso como componente de fluido de perfuração e em outros usos onde se requer dispersões aquosas viscosas a baixas concentrações.

Com relação aos resultados dos ensaios catalíticos de isomerização do β -pineno em fase gasosa, conclui-se que:

A argila ativada por ácido apresentou atividade catalítica para a isomerização do β -pineno em fase gasosa significativamente superior à da argila no estado natural. A amostra ativada apresentou também uma seletividade para canfeno notavelmente superior à da amostra no estado natural.

Praticamente não houve alteração da seletividade com a variação de temperatura, sendo que os três isômeros, canfeno, α -pineno e limoneno apresentam para a sua formação, praticamente o mesmo valor de energia de ativação aparente (30-36 kJ/mol). Com base nesses resultados, pode-se dizer que os catalisadores preparados por ativação ácida de bentonitas naturais são materiais promissores para a isomerização do β -pineno em fase gasosa e sugere-se que sejam melhor investigados em estudos posteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achife, E.C., Ibesemi, J.A., Applicability of the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms in the bleaching of rubber and melon seed oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 2, p. 247-252, 1989.
- Allahverdiev, A.I., Irandoust, S., Murzin, D.Y., Isomerization of alpha-pinene over clinoptilolite, *Journal of Catalysis*, v. 185, n. 2, p. 352-362, 1999.
- Allahverdiev, A.I., Gunduz, G., Murzin, D.Y., Kinetics of alpha-pinene isomerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, n. 6, p. 2373-2377, 1998.
- Alther, G.R., The effect of the exchangeable cations on the physico-chemical properties of Wyoming bentonites, *Appl. Clay Sci.*, 1, p. 273-284, 1986.
- American Petroleum Institute, Specifications for oil well drilling fluids materials, especificação 13-A, 7 ed., maio, 1979.
- Andersen, A.J.C., *Refining of oils and fats for edible purposes*, 2 ed., Pergamon Press, London, 1962.
- Barak, P., Double layer theory prediction of Al-Ca exchange on clay and soil, *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 133, n. 2, p. 479-490, 1989.
- Baraúna, O.S., Souza Santos, P., Estudo do efeito de três fatores no poder descorante de uma argila esmectítica através de um planejamento fatorial 2^3 , *Cerâmica*, v. 42, n. 275, p. 256-258, 1996.
- Barrios, M.S., González, 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, *Appl. Clay Sci.*, 10, p. 247-258, 1995.

- Brandenburg, U., Lagaly, G., Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay Sci.*, 3, p. 263-279, 1988.
- Breen, C., Madejová, J., Komadel, P., Correlation of catalytic with infra-red, ^{29}Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites, *Appl. Clay Sci.*, 10, p. 219-230, 1995.
- Breen, C., Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from an acid-treated Wyoming bentonite, *Clay Minerals*, 26, p. 473-486, 1991.
- Breen, C., Zahoor, F.D., Madejová, J., Komadel, P., Characterization and catalytic activity of acid-treated, size-fractionated smectites, *J. Phys. Chem. B*, v. 101, n. 27, p. 5324-5331, 1997.
- Brindley, G.W., Brown, G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, London: Mineralogical Society, 1980.
- Çalimli, A., Sarikaya, Y., Yldiz, N., The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na_2CO_3 -activated Kütahya bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 14, p. 319-327, 1999.
- Chitnis, S.R., Sharma, M.M., Industrial applications of acid-treated clays as catalysts, *Reactive & Functional Polymers*, 32, p. 93-115, 1997.
- 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.*, 12, p. 329-347, 1997.
- Clarke, G.M., Special clays, *Ind. Miner.*, 216, p. 25-51, 1985.
- Corma, A., Mifsud, A., Sanz, E., Etude cinétique de l'attaque acide de la sepiolite: modification des propriétés texturales, *Clay Minerals*, 21, p. 69-84, 1986.

- Corma, A., Mifsud, A., Sanz, E., Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations, *Clay Minerals*, 22, p. 225-232, 1987.
- Corma, A., Mifsud, A., Sanz, E., Kinetics of the leaching of palygorskite: influence of the octahedral sheet composition, *Clay Minerals*, 25, p. 197-205, 1990.
- De Stefanis, A., Perez, G., Ursini, O., Tomlinson, A.A.G., PLS versus zeolites as sorbents and catalysts. II - Terpene conversions in alumina-pillared clays and phosphates and medium pore zeolites, *Applied Catalysis A-General*, v. 132, n. 2, p. 353-365, 1995.
- Díaz, F.R.V., Abreu, L.D.V., Souza Santos, P., Trocas catiônicas por sódio, a quente, em argila esmectítica de cor verde-claro de Campina Grande, Paraíba, *Cerâmica*, n. 42, v. 275, 1996.
- Díaz, F.R.V., *Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas*, Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1994.
- Díaz, F.R.V., Souza Santos, P., Caracterização de amostras comerciais de argilas ativadas com ácidos. Parte I - DRX e descoramento de óleo de soja, 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, CD ROM, São Pedro-SP, 2000.
- 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*, 37, 249, p. 70-75, 1991.
- Díaz, F.R.V., Souza Santos, P., Maturação temporal e térmica de dispersões aquosas de duas bentonitas sódicas comerciais, 39^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, v.1, p. 225-230, 1995.
- Erdogan, B., Demirci, S., Activation of some Turkish bentonites to improve their drilling fluid properties, *Appl. Clay Sci.*, 10, p. 401-410, 1996.

- Escard, J., Mering, J., Perrin-Bonnet, I., Activation de la montmorillonite, *J. Chem. Phys.*, 47, p. 234-237, 1950.
- Fahn, R., Influence of the structure and morphology of bleaching earths on their bleaching action on oils and fats, *Fette seifen Ansrichm.*, 75, p. 77-82, 1973.
- Falaras, P., Kovanis, I., Lezeu, F., Seiragakis, G., Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite, *Clay Minerals*, 34, p. 221-232, 1999.
- Farmer, V.C., *Layered silicates. Infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, London, cap. 15, p. 331-363, 1974.
- Findik, S., Gündüz, G., Isomerization of α -pinene to camphene, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 74, n. 9, p. 1145-1151, 1997.
- Fogler, H.S., *Elements of chemical reaction engineering*, 3 ed., Prentice Hall, 1999.
- Foletto, E.L., Morgado, A.F., Hotza, D., Porto, L.M., Estudo do efeito do ataque ácido em uma argila esmectítica argentina através de difração de raios-X e espectrometria de infravermelho, *44º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, CD ROM, São Pedro-SP, 2000a.
- 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, 2000b.
- 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, 2000c.

Foletto, E.L., Volzone, C., Morgado, A.F., Porto, L.M., Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica, *14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, São Pedro/SP, CD ROM, 2000d.

Foletto, E.L., Volzone, C., Morgado, A.F., Porto, L.M., Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal, *Materials Research*, v.4, n.3, p.1-6, 2001.

Foster, M.D., The importance of the exchangeable magnesium and cation: exchange capacity in the study of montmorillonite clays, *Amer. Miner.*, 36, p. 717-730, 1951.

Foster, M.D., Geochemical studies of clays. II - Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite, *Amer. Miner.*, 38, 994, 1953.

Frenkel, M., Surface acidity of montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 22, p. 435-441, 1974.

Gonzalez, J.D.L., *Acción de los ácidos fuertes sobre los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidellita*, Tesis doctoral, Universidad de Madrid, Facultad de Ciencias, 1952.

González, L., Ibarra, D.A., Rodríguez, J.S., Structural and textural evolution of Al- and Mg-rich palygorskites. I - Under acid treatment, *Appl. Clay Sci.*, 4, p. 373-388, 1989.

Gracia, M., Gancedo, J.R., Marco, J.F., Franco, J.M., Mendioroz, S., Pajarez, J., Mössbauer study of iron removal in montmorillonite, *Hyperfine Interactions*, 46, p. 629-634, 1989.

Greene-Kelly, R., The identification of montmorillonoids in clays, *Journal of Soil Science*, v. 4, n. 2, p. 233-237, 1953.

Griffiths, J., Acid activated bleaching clays. What's cooking in the oil industry?, *Ind. Miner.*, 276, p. 55-67, 1990.

Grim, R.E., *Applied clay mineralogy*, McGraw Hill, New York, 1962.

Grim, R.E., Kulbicki, G., Montmorillonite: high temperature reactions and classification, *Amer. Mineral.*, 46, p. 1329-1369, 1961.

Güngör, N., Ece, O.I., Effect of the adsorption of non-ionic polymer poly(vinyl)pyrrolidone on the rheological properties of Na-activated bentonite, *Materials Letters*, v. 39, n. 1, p. 1-5, 1999.

Gutfinger, T., Letan, A., Pretreatment of soybean oil for physical: evaluation of efficiency of various adsorbents in removing phospholipids and pigments, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, p. 856-1859, 1978.

Habile, M., Barlow, P.J., Hole, M., Adsorptive bleaching of soybean oil with non-montmorillonite.Zambian clays, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, n. 4, p. 379-383, 1992.

Hassan. M.S., Abdel-Khalek, N.A., Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 13, p. 99-115, 1998.

Hendricks, S.B., Lattice Structure of Clay Minerals, *J. Geol.*, 50, p. 276-290., 1942.

Heyding, R.D., Ironside, R., Norris, A.R., Pryszalzniuk, R.Y., Acid activation of montmorillonite, *Can. J. Chem.*, 38, p. 1003-1015, 1960.

Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., Kristalstruktur und quellung von montmotillonite, *Z. Krist.*, 86, p. 340-348, 1933.

Hymore, F.K., Effects of some additives on performance of acid-activated clays in the bleaching of palm oil, *Appl. Clay Sci.*, 10, p. 379-385, 1996.

- Jovanovic, N., Janackovic, J., Pore structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 6, p. 59-68, 1991.
- Kaviratna, H., Pinnavaia, T.J., Acid hydrolysis of octahedral Mg^{2+} sites in 2:1 layered silicates: an assessment of edge attack and gallery access mechanisms, *Clays and Clay Minerals*, v. 42, n. 6, p. 717-723, 1994.
- Keller, W.D., *Encyclopedia of glass, ceramics, and cement*, John Wiley & Sons, p. 320-336, 1985.
- Kheok, S.C., Lim, E.E., Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 59, n. 3, p. 129-131, 1982.
- Khoo, L.E., Morsingh, F., Liew, K.Y., The adsorption of β -carotene. I - By bleaching earths, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56, p. 672-675, 1979.
- Kirk, R.E., Othmer, D.F., *Encyclopedia of chemical technology*, 3 ed., v. 22, John Wiley & Sons, New York, p. 709-762, 1983.
- Kloprogge, J.T., Komarneni, S., Yanagisawa, K., Frost, R.L., Fry, R., Infrared study of some synthetic and natural beidellites, *Journal of Materials Science Letters*, 17, p. 1853-1855, 1998.
- Kooli, F., Jones, W., Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation, *Clay Minerals*, 32, p. 633-643, 1997.
- Kolta, G. A., Novak, I., El-Tawil, S.Z., El-Barawy, K.A., Evaluation of bleaching capacity of acid-leached egyptian bentonites, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 26, p. 355-360, 1976.
- Komadel, P., Schmidt, D., Madejová, J., Cícel, B., Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions, *Appl. Clay Sci.*, 5, p. 113-122, 1990.

- Konta, J., Clay and man: clay raw materials in the service of man, *Appl. Clay Sci.*, 10, p. 275-335, 1995.
- Köster, H.M., Bei berechnung kristallchemischer strukturformeln von 2:1 - Schichtsilikaten unter berücksichtigung der gemessenen zwischenschichtladungen und kationenumtauschkapazitäten, sowie die darstellung der ladungsverteilung in der struktur mittels dreieckskoordinaten, *Clay Minerals*, 12, p. 45-54, 1977.
- Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G., Evaluation of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p. 1440-1448, 1995.
- Liew, K.Y., Yee, A.H., Nordin, M.R., Adsorption of carotene from palm oil by acid-treated rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 70, n. 5, p. 539-541, 1993.
- Lopez, C. M., Machado, F.J., Rodriguez, K., Mendez, B., Hasegawa, M., Pekerar, S., Selective liquid-phase transformation of alpha-pinene over dealuminated mordenites and Y-zeolites, *Applied Catalysis A-General*, v. 173, n. 1, p. 75-85, 1998.
- Luca, V., MacLachlan, D.J., Site occupancy in nontronite studied by acid dissolution and Moössbauer spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 40, p. 1-7, 1992.
- Makki, M.B., Flicoteaux, C., Activation des argilles, *Bull. de la Societé Chimique de France*, n. 1-2, p. 15-22, 1976.
- Marshall, C.E., Layer lattices and base-exchange clays, *Z. Krist.*, 91, p. 433-449, 1935.
- Mendioroz, S., Pajarez, J. A., Benito, I., Pesquera, C., González, F., Blanco, C., Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 e H2 type of hysteresis, *Langmuir*, 3, p. 676-681, 1987.
- Millot, G., *Geology of clays*, Springer-Verlag, New York, 1970.

- Mills, G.A., Holmes, J., Cornelius, E.B., Acid activation of some bentonitic clays, *J. Phys. Colloid Chemistry*, 54, 1170, 1950.
- Mokaya, R., Jones, W., Davies, M.E., Whittle, M.E., The mechanism of chlorophyll adsorption on acid-activated clays, *Journal of Solid State Chemistry*, 111, p. 157-163, 1994.
- Mokaya, R., Jones, W., Pillared acid-activated clay catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 8, p. 929-930, 1994.
- Mokaya, R., Jones, W., Pillared clays and pillared acid-activated clays: a comparative study of physical, acidic, and catalytic properties, *Journal of Catalysis*, 153, p. 76-85, 1995.
- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C., *X-ray diffraction and the identification and analysis of clays minerals*, Oxford University Press, Inc., New York, 1989.
- Morgado, A. F., Souza Santos, P., Caracterização via difração de raios-X de algumas argilas esmectíticas e de camadas-mistas de Santa Catarina, *Cerâmica*, v. 42, n. 275, 225-228, 1996.
- Morgado, A.F., *Caracterização e propriedades tecnológicas de uma argila esmectítica de Santa Catarina*, Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1998.
- Morgado, A. F., Souza Santos, P., Improvement of a natural smectitic clay by cation exchange for drilling fluids, *SME Annual Meeting*, Denver, Colorado, p. 1-4, 1999.
- Morgan, D.A., Shaw, D.B., Sidebottom, M.J., Soon, T.C., Taylor, R.S., The function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel and coconut oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 62, n. 2, p. 292-299, 1985.
- Murray, H.H., Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Appl. Clay Sci.*, 17, p. 207-221, 2000.

- Nkpa, N.N., Arowolo, T.A., Akpan, H.J., Quality of Nigerian palm oil after bleaching with local treated clays, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 2, p. 218-222, 1989.
- Norris, F.A., *Bailey's industrial oil and fat products*, 2 ed., Editor: Daniel Swern, John Wiley & Sons, New York, cap. 4, p. 254-292, 1982.
- Novák, I., Cícel, B., Dissolution of smectites in hydrochloric acid. II - Dissolution rate as a function of crystallochemical composition, *Clays and Clay Minerals*, v. 26, n. 5 p. 341-344, 1978.
- O'Brien, R.D., *Fats and oils*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1998.
- O'Driscoll, M., Bentonite: overcapacity in need of markets, *Ind. Miner.*, 250, p. 43-67, 1988.
- Odom, I.E., Na/Ca montmorillonites: properties and uses, *Trans. A.I.M.E.*, 282, p. 1893-1901, 1987.
- Odom, I.E., Smectite clay minerals: properties and uses, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 311, p. 391-409, 1984.
- Oliveira, C.G., Foletto, E.L., Alves, C.C.A., Milanez, H., Porto L.M., Influência da presença de umidade em um material adsorvente na cinética da clarificação do óleo de soja, *45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis/SC, CD ROM, 2001.
- Oliveira, C.G., *Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais - Experimentos cinéticos e simulação do processo industrial*, Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

- Osthaus, B.B., Chemical determination of tetrahedral ions in nontronite and montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 2, p. 404-417, 1954.
- Palza, R.E.M., *Composição química de algumas argilas esmectíticas chilenas*, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1991.
- Patterson, H.B.W., *Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice*, American Oil Chemists' Society Press, 1992.
- Pozzi, P., Galassi, C., *La reologia dei materiali ceramici tradizionali*, Grupo Editoriale Faenza Editrice S.p.a., Faenza, 1994.
- Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H., Kaolin: processing, properties and applications, *Appl. Clay Sci.*, v. 6, p. 87-119, 1991.
- Pritchard, J.L.R., *Analysis of oilseeds, fats and fatty foods*, Editor: D. Rossell, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- Proctor, A., Palaniappan, S., Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 67, n. 1, p. 15-17, 1990.
- Proctor, A., Palaniappan, S., Soy oil lutein adsorption by rice hull ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 11, p. 1618-1621, 1989.
- Proctor, A., Snyder, H.E., Adsorption of lutein from soybean oil on silicic acid. I - Isotherms, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 64, n. 8, p. 1163-1166, 1987.
- Rodrigues, M.G., Laborde, H.M., Gomes Jr., J.S., Estudo do ataque ácido em argila caulínica de Alhandra (Paraíba) sobre a área específica da amostra, 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, p. 38301-38307, 1999.

- Rodrigues Neto, J. B., *Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila*, Tese de doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- Ross, C.S., Hendricks, S.B., *Minerals of the montmorillonite group*, U. S. Geological Survey Prof. Paper, 205-B, 23, Washington, 1945.
- Sabua, K.R., Sukumara, R., Rekhav, R., Lalithambikaa, M., A comparative study on H₂SO₄, HNO₃ and HClO₄ treated metakaolinite of a natural kaolinite as Friedel-Crafts alkylation catalyst, *Catalysis Today*, v. 49, n. 1-3, 1999.
- Sarier, N., Güler, C., The mechanism of β -carotene adsorption on activated montmorillonite, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 7, 1989.
- Severino, A., Esculcas, A., Rocha, J., Vital, J., Lobo, L.S., Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerization of alpha-pinene, *Applied Catalysis A-General*, v. 142, n. 2, p. 255-278, 1996.
- Severino, A., Vital, J., Lobo, L.S., Isomerization of alpha-pinene over TiO₂: kinetics and catalyst optimization, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, v. 78, p. 685-692, 1993.
- Shreve, R.N., *Indústria de processos químicos*, 4 ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 1980.
- Siddiqui, M.K.W., *Bleaching earths*, Pergamon Press, Oxford, 1968.
- Souza Santos, P., *Ciência e tecnologia de argilas*, 2 ed., Editora Edgard Blücher Ltda., vol. 1, 1989.
- Souza Santos, P., *Ciência e tecnologia de argilas*, 2 ed., Editora Edgard Blücher Ltda., vol. 2, 1992a.

- Souza Santos, P., *Ciência e tecnologia de argilas*, 2 ed., Editora Edgard Blücher Ltda., vol. 3, 1992b.
- 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.
- Srasra, E., Bergaya, F., van Damme, H., Ariguib, N.K., Surface properties of an activated bentonite: decolorisation of rape-seed oils, *Appl. Clay Sci.*, 4, p. 411-421, 1989.
- Suquet, H., Chevalier, S., Marcilly, C., Bartholomeuf, D., Preparation of porous materials by chemical activation of the Llano vermiculite, *Clay Minerals*, 26, p. 49-60, 1991.
- Taylor, D.R., Jenkins, D.B., Acid-activated clays, *Soc. Min. Eng. A.I.M.E. Trans.*, 282, p. 1901-1910, 1987.
- Taylor, D.R., Jenkins, D.B., Ungermann, C.B., Bleaching with alternative layered minerals: a comparison with acid-activated montmorillonite for bleaching soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 66, n. 3, p. 334-341, 1989.
- Thomas, C. L., Hickey, J., Stecker, G., Chemistry of clay cracking catalysts, p. 866-871, *Ind. Eng. Chem.*, 1950.
- Tkac, I., Komadel, P., Müller, D., Acid treated montmorillonites: a study by ^{29}Si e ^{27}Al MAS-NMR, *Clay Minerals*, 29, p. 11-19, 1994.
- Topallar, H., The adsorption isotherms of the bleaching of sunflower-seed oil, *Turkish Journal of Chemistry*, v. 22, n. 2, p. 143-148, 1998.
- Toro-Vazquez, J.F., Mendez-Montealvo, G., Competitive adsorption among sesame oil components in a concentrated miscella system, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 72, n. 6, 1995.

- Tschapek, M., Ruhstaller, R., Activación de las bentonitas, *Revista del Instituto Nacional de Investigación de las Ciencias Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia"*, Ministerio da Educación, 1955.
- Vicente, M.A., Suárez, M., López-González, J.D., Bañares-Muñoz, M.A., Characterization, surface area, and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite, *Langmuir*, 12, p. 566-572, 1996.
- Volzone, C., *Síntesis y caracterización de esmectitas con pilares de Cr (Cr-PILCs)*, Tese de doutorado, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina, 1997.
- Volzone, C., Garrido, L.B., The effect of some physico-chemical and mineralogical properties on the Na₂CO₃ activated of Argentine bentonites, *Appl. Clay Sci.*, 6, p. 143-154, 1991.
- Volzone, C., López, J.M., Pereira, E., Activación ácida de un material esmectítico, *Rev. Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl.*, 16, p. 205-215, 1986.
- Volzone, C., Masini, O., Comelli, N., Grzona, M., Ponzi, E., Ponzi, M., Acción catalítica de arcillas en la obtención de canfeno, *XI Jornadas Argentinas de Catálisis*, San Luis, Argentina, p. 319-321, 1999.
- Volzone, C., Pereira, E., Textural alteration of acid activated extruded bentonite, *Latin. American Applied Research*, 22, p. 49-53, 1992.
- Volzone, C., Zalba, P.E., Pereira, E., Activación ácida de esmectitas. II - Estudio mineralogico, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 76, p. 57-68, 1988.
- Volzone, C., Ortiga, J., Retention gas O₂, CH₄ and CO₂ by acid smectites with and without thermal treatment, *Journal Material Science*, 35, p. 5291-5294, 2000.
- Volzone, C., Hipendinger, N., Mercury porosimetry of compacted clay minerals, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 160, p. 357-360, 1997.

Weaver, C.E., Pollard, L.D., *The chemistry of clay minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1973.

Winer, A.A., Acid activation of Saskatchewan bentonites, Province of Saskatchewan, Department of Mineral Resources, Report of Investigation, n. 4, p. 5-29, 1954.

Zaki, I., Abdel-Khalik, M., Habashi, G.M., Acid leaching and consequent pore structure and bleaching capacity modifications of egyptian clays, *Colloids Surf.*, 17, p. 241-249, 1986.

Zanotta, P.A., *Ensaio cinético de branqueamento de óleo de soja*, Dissertação de mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

APÊNDICE

Os resultados do grau de clarificação bem como da absorvância dos diferentes óleos, usando as argilas naturais, ativadas e padrões comerciais como agentes clarificantes, estão apresentados nas Tabelas 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14. As amostras de óleo semi-refinado (neutro e seco) dos diferentes óleos estudados neste trabalho foram diluídas com solventes orgânicos para a medida da absorvância, e essas foram multiplicadas pelo fator de diluição correspondente. O mesmo ocorreu para as amostras de óleo clarificado utilizando as bentonitas K e W naturais, que também apresentaram altos valores de absorvância, devido ao baixo poder clarificante dessas argilas no estado natural. Com o uso das amostras ativadas, as leituras de absorvância foram feitas de modo direto, sem necessitar de diluição com solventes.

Tabela 4.11 - Resultados de clarificação do óleo de soja.

Amostra utilizada no ensaio de clarificação	Absorbância	Grau de clarificação (%)
Óleo neutro e seco (não clarificado)	3,120	0,0
K	2,780	11,0
KC4/2	0,990	68,3
KC8/2	0,471	84,9
KS4/2	0,936	70,0
KS8/2	0,391	87,5
KS4/3,5	0,357	88,6
KS8/3,5	0,229	92,7
W	2,731	12,5
WC4/2	1,046	66,5
WC8/2	0,523	83,3
WS4/2	0,951	69,5
WS8/2	0,469	85,0
WS4/3,5	0,429	86,3
WS8/3,5	0,247	92,0
Tonsil Actisil 220FF	0,223	92,8
Fulmont AA	0,374	88,0
Fulmont Premiere	0,282	90,9
Fulmont F180	0,235	92,5
Engelhard F118	0,232	92,6

Tabela 4.12 - Resultados de clarificação do óleo de algodão.

Amostra utilizada no ensaio de clarificação	Absorbância	Grau de clarificação (%)
Óleo neutro e seco (não clarificado)	0,750	0,0
K	0,728	2,9
KS4/2	0,684	8,8
KS8/2	0,642	14,4
KS4/3,5	0,647	13,7
KS8/3,5	0,615	18,0
W	0,738	1,6
WS4/2	0,685	8,6
WS8/2	0,658	12,3
WS4/3,5	0,668	11,0
WS8/3,5	0,619	17,5
Fulmont F180	0,629	16,1
Tonsil Actisil 220FF	0,615	18,0

Tabela 4.13 - Resultados de clarificação do óleo de mamona.

Amostra utilizada no ensaio de clarificação	Absorbância	Grau de clarificação (%)
Óleo neutro e seco (não clarificado)	0,368	0,0
K	0,361	1,9
KS4/3,5	0,257	30,2
KS8/3,5	0,232	37,0
W	0,364	1,1
WS4/3,5	0,260	29,3
WS8/3,5	0,237	35,6
Fulmont F180	0,235	36,1
Tonsil Actisil 220FF	0,232	37,0

Tabela 4.14 - Resultados de clarificação do óleo de girassol.

Amostra utilizada no ensaio de clarificação	Absorbância	Grau de clarificação (%)
Óleo neutro e seco (não clarificado)	0,458	0,0
K	0,358	21,8
KS4/2	0,278	39,3
KS8/2	0,249	45,6
KS4/3,5	0,249	45,5
KS8/3,5	0,235	48,7
W	0,351	23,4
WS4/2	0,295	35,6
WS8/2	0,253	44,7
WS4/3,5	0,250	45,4
WS8/3,5	0,246	46,3
Fulmont F180	0,248	45,9
Tonsil Actisil 220FF	0,240	47,6