

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ARGILAS BENTONÍTIICAS DA PARAÍBA
PARA DESCORAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PÓS-CONSUMO**

ELAINE PATRÍCIA ARAÚJO

Campina Grande, PB
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ARGILAS BENTONÍTIICAS DA PARAÍBA PARA
DESCORAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PÓS-CONSUMO**

Elaine Patrícia Araújo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre.

Área de concentração: Materiais avançados.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Co-orientadora: Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande, PB
2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663a

2009 Araújo, Elaine Patrícia

Avaliação do efeito de argilas bentoníticas da Paraíba para descoramento de óleos vegetais pós-consumo / Elaine Patrícia Araújo.- Campina Grande, 2009.

61f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook e Prof^a. Dra. Edcleide Maria Araújo.

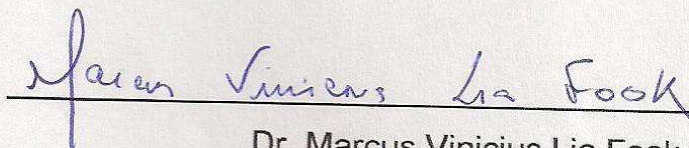
1. Argilas Bentoníticas 2. Óleo Vegetal Pós-Consumo 3. Reciclagem 4. Meio Ambiente 5. Biodiesel I. Título.

CDU – 553.611(043)

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ARGILAS BENTONÍTIICAS DA PARAÍBA
PARA DESCORAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS PÓS-CONSUMO**

Elaine Patrícia Araújo

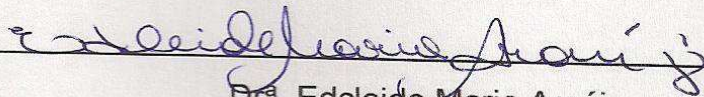
Dissertação Aprovada em 28/08/2009 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Orientador

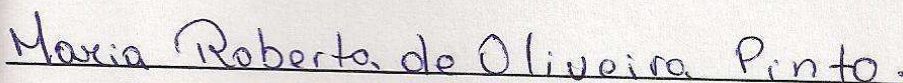
UAEMa – UFCG



Dr.ª Edcleide Maria Araújo

Co-Orientadora

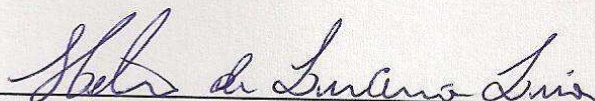
UAEMa/UFCG



Dr.ª Maria Roberta de Oliveira Pinto

Examinador Externo

DQ/UEPB



Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

UAEMa/UFCG

*“ Há duas maneiras de viver uma vida:
A primeira é pensar que não existe milagre,
a segunda é pensar que tudo que existe é
milagre. Do que estou seguro é que Deus existe ”.*

Albert Einstein

Dedicatória

À Nossa Senhora e ao seu filho Jesus Cristo que me protegeram e me deram forças para continuar superando os obstáculos que a vida me proporciona!!!

À toda minha família: mãe, pai, irmãs, minha melhor amiga Elizabete e meus cunhados, que sempre me ajudaram e acreditaram em meu potencial.

AGRADECIMENTOS

- ✚ A Deus e à Nossa Senhora por me proporcionar mais uma grande vitória em minha vida. E que vitória!
- ✚ Aos meus pais, minhas irmãs e meus cunhados pela confiança, dedicação, esforço, apoio em mais uma realização em minha vida!
- ✚ Aos meus orientadores Marcus Vinícius Lia Fook e Edcleide Maria Araújo, pela orientação, apoio, paciência, amizade e dedicação para a realização desta pesquisa.
- ✚ Aos amigos: Sara Verusca, Valéria Vital, Renê Anísio, Keila Machado, Renata Barbosa, Carla Ramalho, Sileide Ramos, Divânia Ferreira e Kaline Melo pela amizade, companheirismo, ajuda nos momentos difíceis (provas, artigos, ensaios no laboratório). Muito obrigada por tudo!
- ✚ Aos Professores, Heber, Marcelo Rabello e Berto e às professoras, Ana Cristina, Laura Hecker e Crislene pelos ensinamentos transmitidos no decorrer do mestrado.
- ✚ Aos Professores Hélio de Lucena Lira e Maria Roberta de Oliveira Pinto, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.
- ✚ Aos funcionários da secretaria e do laboratório de Engenharia de Materiais: em especial à raposeira Márcia (companheira dos jogos), Mila, Sr. Geraldo, Sr. Fernandes pela ajuda no desenvolvimento desta pesquisa.
- ✚ À Anahi e à Lucina pelas análises das amostras realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo/UNESP em Araraquara.

- ✚ À empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S/A pela doação das argilas.

- ✚ À empresa LUBECLEAN - Distribuidora e Purificadora de Lubrificantes LTDA., pela realização dos ensaios dos óleos e por ser parceira desta pesquisa.

- ✚ Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida para o desenvolvimento desta pesquisa.

- ✚ À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais nas pessoas de Tomás Jeferson Alves de Melo e Lucianna da Gama Fernandes Vieira pelo apoio na execução da pesquisa.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Especialização em Gestão e Análise Ambiental - *Lato-Sensu* na Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

Período: 2005-2006.

Licenciatura e Bacharelado em Ciências Biológicas na Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Período: 2000-2004.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

ARAÚJO, E. P.; ARAÚJO, E. M.; FOOK, M. V. L.; BARBOSA, R.; OLIVEIRA, S. V. Post-Consumption Decoloration Oil Application as Biofuel Using Brazilian Clay. In: TMS 2009 – 138th Annual Meeting & Exhibition, San Francisco, CA. TMS. v. 1. p. 969-972, 2009.

ARAÚJO, E. P. ; ARAUJO, E. M. ; MEDEIROS, K. M. ; OLIVEIRA, S. V. ; FOOK, M. V. L. . Tratamento de óleos pós-consumo a partir de argilas da Paraíba para aplicação como biocombustível. In: 18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais-CBECIMat, Porto de Galinhas-PE, p. 1-232, 2008.

ARAÚJO, E. P. ; ARAUJO, E. M. ; OLIVEIRA, S. V. ; MEDEIROS, K. M. ; FOOK, M. V. L. . Caracterização de argilas da Paraíba utilizadas para clareamento de óleos de fritura para aplicação como biocombustível. In: 18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMat, Porto de Galinhas-PE, p. 1-232, 2008.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

ARAÚJO, E. P. ; ARAUJO, E. M. ; MEDEIROS, K. M. ; OLIVEIRA, S. V. ; SILVA, D. F. . Comparative Analysis of Oil Post-Consumption Dealt With Clays of the Paraíba-Brazil For Application as Biofuel. In: VII Encontro da SBPMat, GUARUJÁ,2008.

ARAÚJO, E. P. ; OLIVEIRA, S. V. ; MEDEIROS, K. M. ; ARAUJO, E. M.;FOOK, M. V. L. Análise por DRX, Viscosimetria e Teor de acidez de óleo pós-consumo tratado com argilas da Paraíba para uso como Biodiesel. In: V Encontro de Educação em Ciência e Tecnologia do CCT/UEPB, Campina Grande-PB, 2008.

Resumos publicados em anais de congressos

ARAÚJO, E. P. ; OLIVEIRA, S. V. ; RAMOS, S. O. ; ARAUJO, E. M. ; FOOK, M. V. L. . Thermal Analysis of Fried Food Oils Treated With Brazilian Clays For Application as Biofuel. In: 14 th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry/ VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, São Pedro - São Paulo - Brazil, 2008.

Artigos aceitos para publicação

ARAÚJO, E. P.; ARAÚJO, E. M.; FOOK, M. V. L.; OLIVEIRA, S. V.; SILVA, D. F.; SOUZA, D. D. Effect of Processes in Degraded Decoloration of Frying Oil Treated with Brazilian Clays. In: TMS 2010 - 139th Annual Meeting & Exhibition, Washington State Convention Center - Seattle - WA, February 14-18, 2010.

ARAÚJO, E. P.;OLIVEIRA, S. V.; SILVA, D. V.; ARAÚJO, E. M.; FOOK, M. V. L. Analysis of Oils by Viscometry Post-Consumer Clay Treated of Paraíba/Brazil. In: PTECH 2009 - Seventh International Latin-American Conference on Powder Technology, Atibaia - São Paulo - Brasil, de 8 a 10 de novembro, 2009.

ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA, S. V.; SILVA, D. F.; CAVALCANTI, S. N.; FOOK, ARAÚJO, E. M. Utilização de Óleo de Fritura Pós-Consumo Tratado Com Uma Argila Nacional Para Uso Como Biodiesel. 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu – Paraná – Brasil, de 13 a 17 de outubro, 2009.

RESUMO

Nesta pesquisa, argilas bentoníticas (Tonsil e Aporofo) da região da Paraíba foram testadas e avaliadas no processo de descoramento de óleos vegetais pós-consumo coletados em residências da cidade de Campina Grande-PB. Uma amostra de óleo virgem foi usada para fins de comparação. Realizaram-se caracterizações nas argilas e nos óleos vegetais virgem e pós-consumo sem e com tratamento. As argilas antes do processo de descoramento foram caracterizadas por: Difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), Distribuição granulométrica e Medidas de área superficial (BET). Por DRX foi verificada a presença do argilomineral montmorilonita e por FRX foi observada uma composição característica de argilas bentoníticas. O maior percentual de partículas finas obtido por Distribuição granulométrica e uma maior Área superficial por BET podem evidenciar que a argila Tonsil seria mais eficiente no processo de descoramento do óleo comparada à argila Aporofo. Os resultados de DRX e Espectroscopia no infravermelho (FTIR) das argilas após o processo de descoramento mostraram que a argila Tonsil retida no filtro apresentou uma estrutura mais amorfa e uma maior intensidade dos picos (identificados como parte orgânica dos óleos) em relação à Aporofo, possivelmente devido a uma maior adsorção dos pigmentos presentes no óleo. Amostras de óleos vegetais virgem e pós-consumo sem e com tratamento foram caracterizadas por viscosidade; teores de acidez, resíduo e umidade e FTIR. A viscosidade do óleo tratado com a argila Tonsil foi menor comparada ao óleo virgem e ao óleo tratado com a argila Aporofo. Uma diminuição no teor de acidez dos óleos tratados foi observada em relação ao óleo sem tratamento. Os teores de resíduo e umidade permaneceram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP. O resultado de FTIR do óleo tratado com a argila Tonsil mostrou uma maior semelhança nos espectros com relação ao óleo virgem. De acordo com os resultados obtidos, pôde-se concluir que das argilas usadas nesta pesquisa, a argila Tonsil demonstrou melhores resultados no tratamento do óleo analisado, tornando-o similar ao óleo virgem.

Palavras-chave: argilas bentoníticas, óleo vegetal pós-consumo, reciclagem, meio ambiente, biodiesel.

ABSTRACT

In this study, bentonite clays (Tonsil and Aporofo) from Paraíba region were tested and evaluated in the decoloration process of used vegetable oils which were collected from households in the city of Campina Grande-PB. A sample of fresh oil was used for comparison purposes. Characterizations were carried out for the clay and used and fresh vegetable oils before and after treatment. Prior to the decoloration process, the clays were characterized by: X-ray Diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), grain size distribution and measurements of the surface area (BET). XRD results show the presence of the montmorillonite clay mineral and through XRF the characteristic composition of bentonite clays was confirmed. The highest percentage of fine particles was found in Tonsil (measured by granulometry and BET). This means that the Tonsil clay would be more efficient in the decoloration process of oil when compared to Aporofo clay. The results from XRD and Infrared Spectroscopy (FTIR) of the clays after the decoloration process showed that the Tonsil clay retained on the filter had a more amorphous structure and a higher infrared absorbance (identified as organic part from oil) in relation to Aporofo, possibly due to enhanced adsorption of pigments present in the oil. Samples of fresh and used vegetable oils with and without treatment were characterized by viscosity, acidity content, humidity, residue and FTIR. The viscosity of the oil treated with the Tonsil clay was lower compared to the fresh oil and treated with the Aporofo clay. A decrease in the content of acidity of the treated oils was observed in relation to untreated oil. The contents of humidity and residue remained within the standards established by the ANP. The FTIR result of the oil treated with Tonsil clay showed spectra with greater similarity to the fresh oil. According to the results, it was concluded that within the clays considered in this study, Tonsil showed better results in the treatment of the studied oils, making them similar to fresh oils.

Keywords: bentonite clay, vegetable oil post-consumption, recycling, environment, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico.....	7
Figura 2. Formação do Triglicerídeo: uma molécula de glicerol e uma molécula de ácido graxo.....	12
Figura 3. Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica.....	14
Figura 4. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas - 2003 (bilhões barris).....	20
Figura 5. Evolução do marco regulatório para o biodiesel.....	22
Figura 6. Principais diretrizes do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.....	23
Figura 7. Mapa das regiões e das culturas para produção de biodiesel.....	27
Figura 8. Reação de transesterificação.....	28
Figura 9. (a) argila Tonsil; (b) argila Aporofo.....	29
Figura 10. Amostras de óleos vegetais virgem (a) e pós-consumo sem tratamento (b).....	30
Figura 11. Esquema do processo de descoramento dos óleos vegetais pós-consumo.....	31
Figura 12. Etapas do tratamento usado para o descoramento dos óleos vegetais pós-consumo: (a) argila antes do tratamento, (b) mistura óleo com argila, (c) processo de filtração do óleo com argila, (d) argila retida no filtro, (e) óleos vegetais virgem e pós-consumo sem tratamento e (f) óleo pós-consumo tratado e virgem.....	32

Figura 13. Difratoogramas de raios-X das argilas bentoníticas antes e após o processo de descoramento dos óleos vegetais.....	39
Figura 14. Argilas bentoníticas cálcicas (a) Tonsil e (b) Aporofo depositadas no fundo do recipiente após agitação.....	42
Figura 15. Espectros no Infravermelho das argilas Aporofo e Tonsil antes e após o processo descoramento.....	44
Figura 16. Distribuição granulométrica das argilas (a) Tonsil e (b) Aporofo antes do processo de descoramento.....	45
Figura 17. Espectros no infravermelho dos óleos vegetais virgem, pós-consumo e pós-consumo tratados com as argilas Aporofo e Tonsil.....	50

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 1. Evolução da historia do biodiesel.....	21
Tabela 2. Biodiesel Brasileiro em números.....	24
Tabela 3. Composição química obtida por FRX das argilas bentoníticas antes de serem usadas como agentes descorantes em óleos vegetais pós-consumo.....	41
Tabela 4. Resultados da análise de Área superficial BET (N ₂).....	45
Tabela 5. Valores de viscosidade, teores de acidez, resíduo e umidade dos óleos vegetais virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratado com as argilas Tonsil e Aporofo.....	47
Equação 1. Cálculo da área específica para uma partícula deforma cúbica.....	34
Equação 2. Cálculo da área específica para um argilomineral.....	34
Equação 3. Cálculo para o fator de calibração da viscosidade.....	35
Equação 4. Cálculo da viscosidade cinemática.....	35
Equação 5. Cálculo da fatoração para o teste de acidez.....	36
Equação 6. Cálculo do teor de acidez.....	37
Equação 7. Cálculo do teor de umidade.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM - American Society for Testing and Materials
B100 - Biodiesel na sua forma pura
BENTONISA - Bentonita do Nordeste S/A
BET - Medidas de área superficial
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa
CO - Monóxido de carbono
CO₂ - Dióxido de carbono
CTC - Capacidade de troca catiônica
d₀₀₁ - Distância interplanar basal
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX - Difração de raios – X
FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
FRX - Fluorescência de raios – X
GEE - Gases do Efeito Estufa
GLP - Gás Liquefeito do Petróleo
HC - Hidrocarbonetos
LUBECLEAN - Distribuidora e Purificadora de Lubrificantes LTDA.
MCT - Ministério de Ciência e Tecnologia
NTA 50 - Normas que regulamentam a adequação de um óleo para o consumo
NO_x - Óxidos de nitrogênio
PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
SO₂ - Dióxido de enxofre

SUMÁRIO

CURRICULUM VITAE.....	viii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xvi
SUMÁRIO.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo geral.....	3
1.2. Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Argilas.....	4
2.2. Argilas bentoníticas.....	5
2.3. Argilas para decoloramento de óleos vegetais pós-consumo.....	8
2.4. Óleos vegetais pós-consumo e seus processos degradativos.....	10
2.5. Resíduos sólidos e semi-sólidos.....	15
2.6. Reciclagem de óleos vegetais pós-consumo.....	17
2.7. Biodiesel.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1. Materiais utilizados.....	29
3.1.1. Material cerâmico.....	29
3.1.2. Óleo vegetal pós-consumo.....	29
3.2. Metodologia.....	30
3.2.1. Caracterização das argilas bentoníticas.....	32
3.2.1.1. Difração de raios-X (DRX).....	32
3.2.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX).....	33
3.2.1.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	33
3.2.1.4. Distribuição granulométrica.....	33
3.2.1.4. Medidas de área superficial.....	33
3.2.2. Caracterização dos óleos vegetais.....	34
3.2.2.1. Viscosidade Cinemática.....	34

3.2.2.2. Teor de acidez.....	35
3.2.2.3. Resíduo.....	37
3.2.2.4. Teor de umidade.....	37
3.2.2.5. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. Caracterização das argilas bentoníticas.....	39
4.1.1. Difração de raios-X.....	39
4.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX).....	40
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	43
4.1.4. Distribuição granulométrica.....	44
4.1.5. Medidas de área superficial (BET).....	45
4.2. Caracterização dos óleos vegetais.....	46
4.2.1. Análise da viscosidade cinemática e dos teores de acidez, umidade e resíduo.....	46
4.2.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	50
5. CONCLUSÕES.....	52
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Parte considerável de toda energia consumida no mundo é proveniente de fontes não-renováveis de combustíveis fósseis, os quais causam grande impacto ao meio ambiente. Combustíveis alternativos para motores a diesel estão se tornando cada vez mais importantes por causa da diminuição das reservas de petróleo e com isso, o aumento do seu preço chega a níveis que inviabilizam a sua utilização. Também as consequências ambientais provocadas pelas emissões de gases do efeito estufa gerados a partir da queima de combustíveis fósseis têm sido motivo para as pesquisas sobre fontes alternativas de energia (TORRES et al., 2006; LAPUERTA et al., 2005). O modelo energético atual baseado no petróleo dá sinais de esgotamento, o que é grave, pois além de fonte de energia o petróleo é utilizado em larga escala para a produção de plásticos, roupas, fertilizantes, medicamentos, entre outros, movimentando uma verdadeira “civilização do petróleo” (HOCEVAR, 2006).

Atualmente, aliado a questão do esgotamento das reservas de petróleo e de seus derivados e à busca por fontes de energia renovável, entra em destaque também a questão do lixo, que a cada dia se torna um dos grandes problemas da humanidade. Mundialmente, são produzidos cerca de 60 milhões de toneladas de óleos vegetais comestíveis que são, na maioria das vezes, usados para frituras de diversos tipos de alimentos, segundo dados do Departamento de Agricultura de Alimentos dos Estados Unidos publicados em 2000. Uma significativa quantidade desses óleos é eliminada diretamente ao meio ambiente, prejudicando principalmente os ambientes aquáticos e terrestres (BHATTACHARYA et al., 2008).

A reciclagem de óleos pós-processamento é mínima e tem aplicações restritas, sendo uma delas a utilização na indústria de sabão e, mais recentemente, como biodiesel. Este pode ser definido como sendo o derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, obtido através de um processo de transesterificação, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (DANTAS et al., 2008)

O biodiesel, também conhecido como “petróleo verde”, é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis obtido a partir da reação de óleos vegetais e gorduras animais que, estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com o metanol ou etanol. Este pode ser feito com qualquer óleo vegetal novo ou usado, resíduos ou borras. Diversos estudos realizados revelaram que a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir de óleo de soja, canola, girassol, dendê, óleo de fritura e mamona é recomendável porque apresentam menor combustão incompleta de hidrocarbonetos e menor emissão de monóxido de carbono, materiais particulados, óxidos de nitrogênio e fuligem (TORRES et al., 2006; MURILLO et al., 2007).

O biodiesel obtido de óleo descartado de frituras, segundo estudos realizados, apresentou uma redução de fumaça, demonstrando que há efetivo benefício na reutilização deste óleo para produção de biocombustível, caracterizando um destino mais adequado a este resíduo agro-industrial que, no Brasil, é desprezado e/ou parcialmente aproveitado de maneira muitas vezes inadequada (NETO et al., 2000).

A reciclagem de óleos vegetais pós-consumo contribui para reduzir o descarte descontrolado e ambientalmente danoso, e tem preço competitivo. Contudo, o emprego deste óleo na produção de biodiesel requer um tratamento prévio à reação de transesterificação, que compreende a retirada de partículas sólidas contaminantes e a adequação da cor e odor. Com este propósito foram utilizadas argilas comerciais da Paraíba para avaliar a sua potencialidade no descoramento de óleos vegetais pós-consumo para produção de biocombustível.

1.1. Objetivo geral

Avaliar o potencial de descoramento de argilas bentoníticas da região da Paraíba na utilização em óleos vegetais pós-consumo para aplicação como biocombustível.

1.2. Objetivos específicos

- ❖ Identificar argilas bentoníticas descorantes da região;
- ❖ Avaliar o poder descorante das argilas;
- ❖ Controlar as variáveis tempo e temperatura no processo de filtração das argilas;
- ❖ Comparar a eficiência das argilas na ação descorante de óleos vegetais pós-consumo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas

De acordo com Santos (1989), as argilas são materiais naturais, terrosos que apresentam granulação fina (geralmente com diâmetro de partículas inferior a 2 μm) e são formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Estas são constituídas por partículas cristalinas pequenas de um número restrito de minerais, os argilominerais. Além destes argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos. Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são: a composição química e mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas; teor dos cátions trocáveis e sais solúveis; natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

O Brasil possui indústrias que utilizam argilas de diferentes tipos para diversas finalidades: fabricações de cerâmica vermelha, de cerâmica branca, de material refratário; indústrias de borrachas e plásticos as utilizam como cargas ativas e inertes; indústria metalúrgica usa as argilas como aglomerantes de areias de moldagem para a fundição de metais e para a pelletização de minérios de ferro; indústrias de óleos comestíveis e de derivados de petróleo as utilizam como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais; podem ser também usadas como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem de petróleo e de água; existem as argilas especiais que são utilizadas como catalisadores no craqueamento de petróleo para a produção de gasolina e são utilizadas com finalidades específicas sendo usadas como carga para sabão e tecidos, como pigmentos para tintas, na fabricação de produtos farmacêuticos (SANTOS, 1989).

De acordo com Dutra et al. (2006) a determinação das propriedades tecnológicas e o resultado dessas propriedades têm como função complementar os resultados dos ensaios de caracterização tradicionais como: Difração de raios-X, Fluorescência de raios-X, análise granulométrica. Com estes resultados somados aos resultados das propriedades tecnológicas é

possível indicar o uso adequado de uma argila e estabelecer propriedades específicas ou necessárias para um melhor desempenho ao qual a argila será submetida.

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

2.2. Argilas bentoníticas

De acordo com Santos (1989), a bentonita é um argilomineral lamelar composto principalmente de montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo trifórmico, apresentando como estrutura cristalina uma camada de octaedros de alumina entre duas camadas de tetraedros de sílica com margens adjacentes. Sua composição é variável devido a facilidade de substituições isomórficas (pode conter FeO, CaO, Na₂O e K₂O) o que provoca uma densidade de carga negativa na superfície dos argilominerais esmectíticos, requerendo cátions para compensar estas cargas, os cátions trocáveis.

No Brasil, os termos bentonita e bentonítico são usados para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (Santos, 1992).

De acordo com Coelho et al. (2007), a composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa, devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. O cátion M^{+} ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o

número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion, podem-se ter valores diferentes da distância interplanar basal.

De acordo com Centro de Tecnologia Mineral - CETEM (2005), o termo esmectita é dado a um grupo de minerais constituídos por: montmorilonita, beidelita, nontronita, hectorita e saponita, no qual cada um desses minerais forma uma estrutura similar, mas cada um é quimicamente diferente. O mineral mais comum nos depósitos econômicos do grupo da esmectita é a montmorilonita. As variedades cálcicas e sódicas, baseadas no cátion trocável, são as mais abundantes.

Amorim et al. (2006) comentam que segundo os geólogos, a bentonita é formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas. Durante muitos anos, estudiosos utilizaram a origem dessas argilas como parte da sua definição, mas como em alguns países seus depósitos não foram originados pela ação vulcânica, outra definição passou a ser utilizada: bentonita é qualquer argila composta pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, e cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral.

As argilas bentoníticas apresentam a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial quando umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações baixas, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área superficial e capacidade de troca catiônica. São estas características que conferem à bentonita uma vasta gama de aplicações nos diversos segmentos tecnológicos, desde a preparação de nanocompósitos até o uso como agente descorante (Leite, 2006).

Os depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba formam o maior e o mais importante jazimento do Brasil. Suas ocorrências estão situadas no Município de Boa Vista e seus depósitos encontram-se nas minas Lages, Bravo, Juá e Canudos. No ano de 2004, a Paraíba foi o principal Estado produtor de bentonita bruta com 88% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Rio de Janeiro (4,4%) e Paraná (0,2%). A produção de bentonita beneficiada no Brasil, que se concentra em dois produtos, bentonita ativada e argila moída seca, apresentou acréscimo de 14% (Amorim et al., 2006; Barbosa et al., 2007).

Segundo dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2007), o estado da Paraíba é atualmente a maior fonte de

argilas bentoníticas, estando seus jazimentos localizados principalmente no Município de Boa Vista. Suas reservas totalizam cerca de 70% de argilas bentoníticas de todo o Brasil.

De acordo com Silva e Ferreira (2008), as reservas nacionais de bentonita representam cerca de 3% das reservas mundiais. A produção brasileira gira ao redor de 300 mil t/a, o que representa 3% do consumo mundial. O preço médio da bentonita beneficiada é de cerca de US\$ 107/t, ao passo que a bentonita ativada pode atingir US\$ 1.800/t. Ainda de acordo com Silva e Ferreira (2008), o mercado de bentonita está muito concentrado nos Estados Unidos, maior produtor mundial e que conta com elevados investimentos aplicados nessa indústria, os quais vêm proporcionando diversificação no seu uso e aplicação.

De acordo com Santos (1989) os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita) são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. No espaço entre as folhas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ (Figura 1).

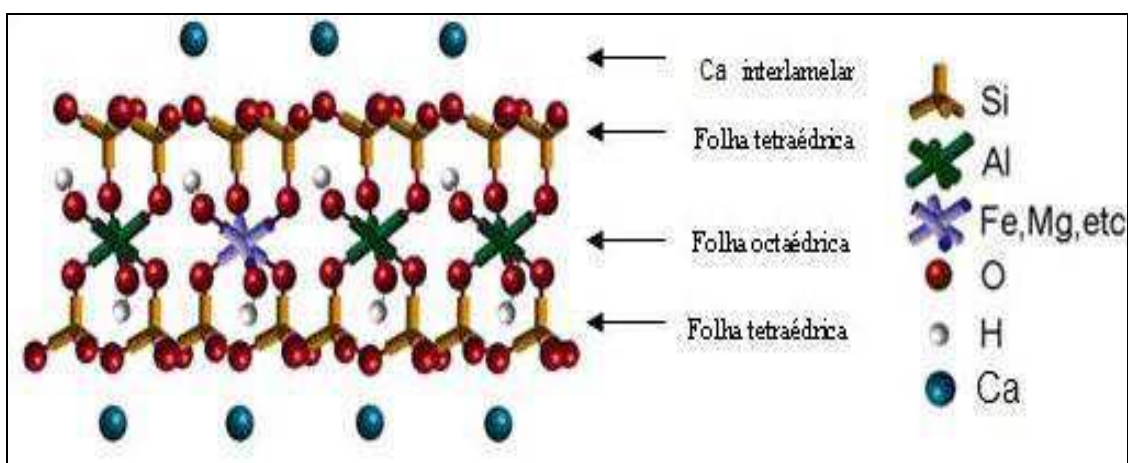


Figura 1. Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico
Fonte: Barbosa, 2009

As argilas bentoníticas, segundo Díaz et al. citado por Barbosa (2005), classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em:

- ❖ Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo assim chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas.
- ❖ Policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável. Os cátions, como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes em teores equiparados.

Coelho et al. (2007) comentam que o tratamento com ácidos serve para: dissolver alguma impureza da bentonita; substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio H_3O^+ e dissolver, nas camadas octaédricas das camadas 2:1, alguns cátions Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} . O tratamento com ácidos provocam alterações morfológicas importantes na estrutura cristalina da montmorilonita durante e após a ativação ácida. As montmorilonitas ativadas por ácidos, geralmente são utilizadas para o descoramento de óleos e gorduras comestíveis.

2.3. Argilas para descoramento de óleos vegetais pós-consumo

Argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. O interesse em seu uso vem ganhando força devido principalmente à busca por materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009). Nas indústrias de óleos, as argilas que são usadas para o descoramento destes óleos são chamadas de “argila descorante”, “terra descorante”, “argila clarificante” ou “argila adsorvente” para indicar argilas que no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade de adsorver materiais corantes presentes em óleos minerais, vegetais e animais (SANTOS, 1992).

São poucos os estudos sobre as argilas brasileiras como agentes descorantes de óleos, sendo a maioria dos grupos dessas argilas pertencentes aos estados do Rio de Janeiro ou de São Paulo (SANTOS, 1992).

As argilas bentoníticas, de acordo com Santos (1992) podem ser classificadas de acordo com as suas propriedades adsorptivas em: argilas montmoriloníticas do tipo bentonita, que são inativas e praticamente inativáveis; argilas montmoriloníticas inativas, mas altamente ativáveis por tratamento ácido; argilas ativas e extremamente ativáveis pelo tratamento ácido; argilas ativas e cuja atividade é pouco afetada pelo tratamento ácido; argilas ativas cuja atividade é diminuída pelo tratamento ácido.

De acordo com as propriedades catalíticas e adsorptivas, as argilas bentoníticas ativadas são empregadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes. Entretanto, em termos de consumo, o uso mais importante desse material é na purificação, descoramento e estabilização de óleos vegetais. A capacidade adsorptiva desses materiais aumenta com o tratamento com ácidos fortes, geralmente são utilizados ácidos sulfúricos ou clorídricos. A presença destes ácidos modifica a estrutura das argilas (FOLETTO et al., 2001).

A capacidade adsorptiva das argilas descorantes aumenta com o aumento da área específica. A argila descorante adsorve alguns tipos de ligação melhor que outras ou mesmo deixa de adsorver algumas. Moléculas polares ou polarizáveis são bem adsorvidas por argila descorante. No entanto, a capacidade adsorptiva da argila descorante fica reduzida se o óleo contiver sabões ou gomas em excesso, que neutralizem os sítios ácidos o mesmo acontecendo quando há muitos ácidos graxos livres, que, como substâncias altamente polares, ocupam parte da superfície do argilomineral (Baraúna, 2006).

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

De acordo com Baraúna (2006), o tempo para descorar os óleos sofre limites em função da temperatura do descoramento. Para isso, foi utilizado

0,75% de argila esmectítica ativada por processos de descoramento estruturados em três níveis diferentes de temperatura (82 °C, 104 °C e 138 °C) e cinco níveis diferentes de tempo (5 min., 10 min., 15 min., 35 min. e 55 min.). Foi observado que a cor vermelha do óleo diminuiu ao mais baixo nível quando a temperatura mais elevada foi utilizada. Entretanto, nessa temperatura, a cor do óleo começou a escurecer, a partir de certo tempo de descoramento, chegando, no fim do descoramento, a tornar-se mais escura do que nos outros dois processos.

Para que uma argila bentonítica ativada por ácido possa ser usada como agente descorante é necessário que se tenha os seguintes requisitos: o pH esteja entre 6,0 e 7,5; porosidade entre 60 e 70%; ausência de atividade catalítica, no caso de óleos e gorduras comestíveis, para evitar a geração de gostos e cheiros indesejáveis após o descoramento; baixa retenção de óleo na filtração e boa filtrabilidade (COELHO et al., 2007).

2.4. Óleos vegetais pós-consumo e seus processos degradativos

Os alimentos quando são submetidos ao processo de fritura apresentam características sensoriais muito agradáveis, uma vez que o óleo é introduzido no produto, ocupa parte do espaço deixado pela água, e apresenta dupla função: atua como um meio transmissor de calor e chega a ser um novo ingrediente do produto frito ao ser absorvido pelo mesmo. Desta forma, transformações são verificadas nas propriedades físico-químicas e sensoriais do alimento, se tornando crocantes e mais agradáveis em sua textura ao serem mordidos. O processo de fritura também confere ao alimento cor dourada, brilhante e uniforme, melhorando sua apresentação e aumentando sabores e aromas, devido ao próprio óleo ou ao desenvolvimento de novos compostos (JORGE & LUNARDI, 2005).

Os óleos que são utilizados na fritura apresentam aspectos nutricionais importantes, envolvendo o transporte das vitaminas lipossolúveis, o fornecimento dos ácidos graxos essenciais das séries $\omega 6$ e $\omega 3$, precursores dos eicosanóides, o aporte energético e por apresentarem ampla aceitação pelas diversas camadas sociais (SANIBAL & FILHO, 2008).

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

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

Durante o processo de fritura os óleos e gorduras estão expostos à ação de três agentes que contribuem para comprometer sua qualidade e modificar sua estrutura: a umidade, proveniente dos alimentos, que é a causa da alteração hidrolítica; o oxigênio, que em contato com o óleo, por tempo prolongado, provoca a alteração oxidativa e a elevada temperatura em que ocorre a operação, 180°C, provocando alteração térmica (CORSINI & JORGE, 2006).

O processo de fritura desenvolve características como escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma que alteram a qualidade do óleo (SANIBAL & FILHO, 2008).

O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente em decorrência da falta de legislação para determinar a troca do óleo pós-consumo (NETO et al., 2000). Não existe um método único pelo qual é possível detectar todas as situações que envolvem a deterioração de óleos no processo de fritura. A determinação do ponto ideal para descarte tem

impacto econômico significativo implicando em maior custo quando o óleo for descartado antes da sua degradação efetiva, e pela perda da qualidade do alimento, quando descartado tardiamente. Alguns indicadores utilizados por restaurantes e lanchonetes, para determinar o ponto de descarte do óleo ou da gordura são: alteração de cor, formação de fumaça e de espuma durante o processo de fritura e alterações de aroma e de sabor (O'BRIEN,1998).

De acordo com Mothé & Correia (2005) os lipídeos são óleos e gorduras insolúveis em água, de fonte animal ou vegetal, e consistem de triglicerídeos ou triacilgliceróis formados por ésteres de glicerol e ácidos graxos. Os ácidos graxos presentes geralmente são ácidos carboxílicos saturados com 4 a 24 unidades de carbono na cadeia e ácidos carboxílicos insaturados com 10 a 30 carbonos e com 1 a 6 ligações duplas na cadeia.

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (Figura 2). Diferentes espécies de oleaginosas apresentam variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (NETO et al., 2000).

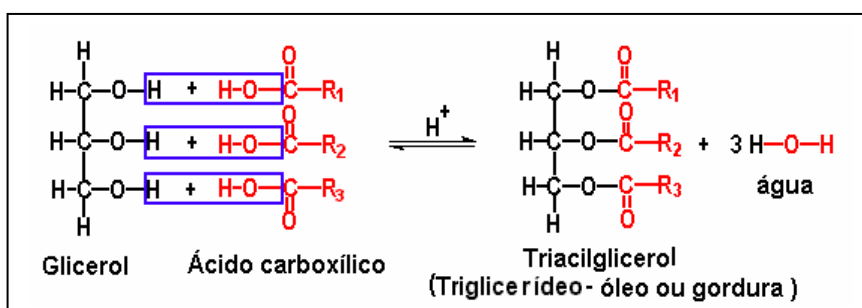


Figura 2. Formação do Triglicerídeo: uma molécula de glicerol e uma molécula de ácido graxo
 Fonte: Oliveira, 2001

Firestone et al. (1991) comentam que em alguns países como Bélgica, França, Alemanha, Suíça, Holanda, Estados Unidos e Chile, existem regulamentações sobre as condições em que um óleo vegetal utilizado para fritura deve ser descartado, mas no Brasil, como em muitos outros países, não existem leis e regulamentos que estabeleçam limites para as alterações nesses óleos. Geralmente, estima-se que óleos deteriorados pelo processo de fritura devem ser descartados quando o seu teor de compostos polares se encontrarem acima de 25%. Outro aspecto que deve ser considerado é a

porcentagem de ácidos graxos livres, para os quais, as legislações estabelecem limites máximos em torno de 1 e 2,5%.

Uma das principais causas da degradação de óleos e gorduras é a rancidez, a qual está associada à formação de produtos inaceitáveis organolepticamente devido à ocorrência de odores e sabores estranhos, além da perda de cor do produto, inativação de vitaminas e polimerização. A rancidez pode ser classificada como (BARAÚNA, 2006):

- rancidez hidrolítica - ocorre na presença de umidade devido a ação de enzimas lípases que catalisam a reação de hidrólise, liberando ácidos graxos, e
- rancidez oxidativa ou oxidação - ocorre devido a ação de enzimas lipoxigenases ou mediante ação não-enzimática, tais como a autooxidação e a fotooxidação.

De acordo com Vergara et al.(2006) o consumo de alimentos fritos e pré-fritos congelados, induz maior ingestão de óleos através dos processos de fritura. Durante estes processos, ocorrem várias formas de deterioração lipídica que comprometem a qualidade do óleo, são elas:

- ❖ Hidrólise que envolve a quebra de ligações do éster no glicerídeo com formação de ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e glicerol. É uma reação que ocorre devido à presença de água em altas temperaturas, o que pode resultar em produtos com alta volatilidade e alta reatividade química;
- ❖ Oxidação que consiste no processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados, gerando produtos sensorialmente inaceitáveis, com odores e sabores desagradáveis para o consumo humano (Figura 3);
- ❖ Polimerização que ocorre quando duas ou mais moléculas de ácidos graxos combinam-se como consequência das alterações do processo de oxidação e altas temperaturas.

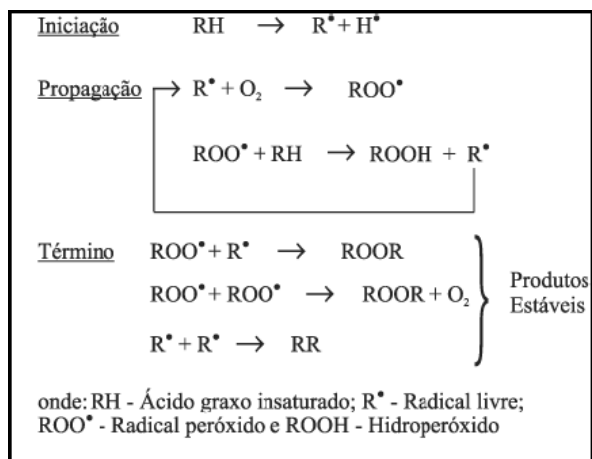


Figura 3. Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica
 Fonte: Ramalho e Jorge, 2006

Diversos estudos realizados com óleos aquecidos por longos períodos, com temperaturas elevadas, mostraram que os produtos resultantes contêm mais de 50% de compostos polares, que são os produtos de degradação dos triglicerídios (polímeros, dímeros, ácidos graxos oxidados, diglicerídios e ácidos graxos livres). Estes óleos com elevados teores de compostos polares podem provocar severas irritações no trato gastrointestinal, diarreia, redução no crescimento e, em alguns casos, morte de animais em laboratório (CELLA et al., 2005).

Quando os óleos são utilizados em temperaturas elevadas ou são reutilizados, liberam uma substância tóxica, a acroleína, que interfere no funcionamento do sistema digestório e respiratório, de membranas, mucosas e pele, e pode até provocar câncer (DIÁRIO DA BORBOREMA, 2008).

Os polímeros resultantes aumentam a viscosidade do óleo. O processo de fritura desenvolve características como escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma que alteram a qualidade do óleo (SANIBAL & FILHO, 2008).

De acordo com Sanibal & Filho (2008), o Brasil não tem nenhum regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleo e gorduras de fritura. Existem normas que regulamentam a adequação de um óleo para o consumo no Brasil, as NTA 50, que mencionam alguns itens físico-químicos para o controle da adequação desse óleo: índice de iodo, valor de peróxido e índice de acidez, no entanto não se referem aos óleos e gorduras de fritura.

2.5. Resíduos Sólidos e semi-sólidos

De acordo com norma da ABNT (2004), resíduos sólidos são resíduos nos estados sólidos (como as argilas usadas para descoramento) e semi-sólidos (no caso dos óleos vegetais pós-consumo), que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistema de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deram origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004). Nesta norma, os resíduos são classificados em:

a) resíduos classe I – Perigosos: os resíduos perigosos são aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, apresentam riscos à saúde ou ao meio ambiente, ou apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Exemplos: óleo lubrificante usado ou contaminado, equipamentos descartados contaminados com óleo, como argilas usadas no tratamento destes óleos, lodos gerados de efluentes líquidos.

b) resíduos classe II – Não perigosos;

- resíduos classe II A – Não inertes: aqueles que não se enquadram na classificação de resíduos Classe I ou Classe II B. Exemplos: o resíduo comum gerado em qualquer unidade industrial (proveniente de banheiros, restaurantes, escritórios).
- resíduos classe II B – Inertes: são aqueles resíduos que não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, executando-se aspecto, turbidez, dureza e sabor.

A periculosidade de um resíduo é uma característica apresentada por este resíduo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-

contagiosas pode apresentar: risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices; riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Desde a sociedade primitiva os seres humanos têm utilizado os recursos da terra para sobrevivência, gerando resíduos. Nos dias atuais, a preocupação com a problemática dos resíduos vem crescendo e com isso gera a necessidade de desenvolver e aprimorar técnicas de aproveitamento de resíduos econômicas e ambientalmente corretas (MONTEIRO, 2003).

De acordo com Monteiro (2003) a contaminação ambiental devido a resíduos eliminados ou depositados de forma inadequada, é um problema que pode afetar a qualidade de vida, justificando a busca de soluções para o problema.

A problemática dos resíduos sólidos urbanos abrange alguns aspectos relacionados à sua origem e produção, assim como o conceito de inesgotabilidade e os reflexos de comprometimento do meio ambiente, principalmente, da poluição do solo, do ar e dos recursos hídricos (SOUZA, 2002).

O grande volume de resíduos sólidos, semi-sólidos e líquidos gerados diariamente nos centros urbanos tem trazido uma série de problemas ambientais, sociais, econômicos e administrativos, todos relacionados a uma dificuldade de implementar uma disposição adequada desses resíduos. Um bom exemplo é o descarte de óleos vegetais pós-consumo nas pias e vasos sanitários, ou diretamente na rede de esgotos. Esse procedimento, além de provocar graves problemas ambientais, pode ocasionar o mau funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuárias e representa um desperdício de uma fonte de energia (CASTELLANELLI, 2008).

Uma alternativa simples para evitar a contaminação principalmente nos recursos hídricos é dispor os óleos usados em garrafas de plástico (garrafas pet de refrigerantes), fechá-las e colocá-las no lixo doméstico. O lixo orgânico é triado, e as garrafas serão abertas e vazadas em um local adequado ao invés de serem despejadas nos esgotos. Desta maneira evitam-se gastos desnecessários para o tratamento nas estações de esgoto. Os óleos pós-consumo, quando lançados na rede hídrica e nos solos, provocam a poluição dos mesmos. Se o produto for para a rede de esgoto encarece o tratamento

dos resíduos, e o que permanece nos rios provoca a impermeabilização dos leitos e terrenos adjacentes que contribuem para a enchente. Também provoca a obstrução dos filtros de gorduras das Estações de Tratamento, sendo um obstáculo ao seu bom funcionamento (CASTELLANELLI, 2008).

Os resíduos sólidos e semi-sólidos urbanos são gerados pela comunidade. Incluem os resíduos: de origens domésticas, de comércio, de escritórios, de limpeza de vias públicas, de feiras, entre outros. Estes resíduos que podem ser parcialmente reciclados e/ou reutilizados, como os óleos vegetais pós-consumo, vêm se tornando um dos maiores problemas da sociedade moderna (LEITE, 2008).

2.6. Reciclagem de óleos vegetais pós-consumo

A reciclagem, segundo Alves (2003), é qualquer técnica ou tecnologia que permite o reaproveitamento de um resíduo, após o mesmo ter sido submetido a um tratamento que altere as suas características físico-químicas. Pode também ser definida como o processo através do qual os resíduos retornam ao sistema produtivo como matéria-prima. A reciclagem é como uma forma de recuperação energética, pois, exige-se menos energia para a produção de materiais do que usando matéria-prima virgem.

A reciclagem é tida como a recuperação dos materiais descartados, modificando características físicas. Difere da reutilização em que os materiais descartados mantêm suas feições. A reciclagem pode ser direta, ou pré-consumo, quando processados materiais descartados na própria linha de produção, como aparas de papel, ou indireta, pós-consumo, quando são reprocessados materiais que foram descartados como lixo para usuários. Nos dois casos citados acima, os materiais retornam ao estado quase original como matéria-prima para mais um ciclo produtivo (LIMA, 2001).

No final da década de 1980 foi constatado que as fontes de matérias primas não renováveis, como o petróleo, estavam se esgotando, então surgiu a reciclagem, palavra que significa “repetir o ciclo”, pois tem sua origem no termo em inglês “recycle”, que pode ser dividida em “re”, que significa repetir e “cycle”, que significa ciclo; Recentemente a reciclagem tem se estabelecido de

forma expressiva, não só por razões econômicas, mas também como uma forma de minimizar os impactos ao meio ambiente (RAMOS, 2008).

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

A busca por novas fontes de energia renováveis visando minimizar os impactos ambientais, como o aquecimento global, bastante discutido nos últimos anos, tem levado os cientistas a desenvolver novas alternativas, como o uso da reciclagem de óleos vegetais pós-consumo (fonte renovável e uma das matérias-primas para produção de biodiesel) para diminuir os problemas ambientais (ISHIZAKI et al.,2006).

De acordo com Dantas (2006), o uso de óleos vegetais como fonte alternativa de combustível em motores de combustão interna não é recente. Em 1900, Rudolf Diesel, inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris. Já em 1980 foi proposto o uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel.

A expansão do uso de óleos vegetais no Brasil aconteceu por volta dos anos 70, principalmente com o óleo de soja, com o interesse crescente da indústria refinadora de óleos e demanda do mercado internacional. Desde então, as indústrias de óleos vegetais vêm se fortalecendo com tecnologias de processamento que conferem ao óleo características apropriadas para o consumo humano. Atualmente, a Região Sul do Brasil, detém 58% da capacidade instalada de processamento de oleaginosas (OLIVEIRA, 2001).

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

óleo e desentupir são empregados produtos químicos muito tóxicos causando danos irreparáveis ao meio ambiente (ALBERICE & PONTES, 2004).

O Brasil é considerado pela comunidade mundial como um país privilegiado, por ter uma grande biodiversidade em plantas oleaginosas, cujas culturas, em sua grande maioria, são restritas a fins alimentícios. Existe um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento energético de culturas temporárias e perenes, como em relação ao aproveitamento energético do óleo residual resultante da alimentação (CHRISTOFF, 2006).

Os óleos vegetais apresentam vantagens como combustíveis alternativos em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, com alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável. Apesar do uso destes óleos serem favoráveis do ponto de vista energético, a sua utilização direta em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas: carbonização na câmara de injeção, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, através das suas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Assim como a baixa volatilidade e à alta viscosidade é a razão principal por que os óleos vegetais ou gorduras são transesterificados a biodiesel, pois a alta viscosidade conduz a problemas na atomização do combustível (DANTAS, 2006).

2.7. Biodiesel

Desde a década de 20, muitas pesquisas foram realizadas sobre combustíveis alternativos e renováveis. Foi a partir da década de 90 que novos testes, implantação de plantas industriais e produção em escala comercial começaram a ser impulsionados visando, principalmente, o meio ambiente e a procura de um novo combustível competitivo com o petróleo (ALBUQUERQUE, 2006).

As reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris (Figura 4) e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80

milhões de barris / dia. Provavelmente, estas reservas se esgotarão por volta do ano de 2046. É importante ressaltar que nesse cálculo não foi contabilizada a tendência do crescimento no consumo, o que leva a conclusão de que, não havendo novas descobertas de reservas de petróleo, esse tempo diminuirá. Desta forma, é de se prever que antes do esgotamento das reservas o preço do petróleo ficará tão elevado que, sua utilização como combustível não será mais interessante, denotando uma necessidade da obtenção de alternativas de recursos energéticos que permitam a substituição do petróleo.

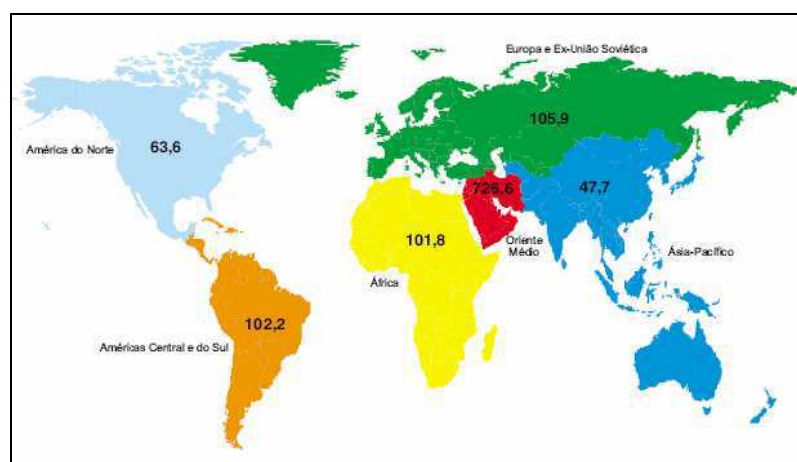


Figura 4. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas – 2003 (bilhões barris)
Fonte: ANP, 2009

As experiências com alternativas de combustíveis não são recentes, comprovando a preocupação dos agentes com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas. As primeiras experiências com o uso comercial do biodiesel na Europa surgiram nos anos da Segunda Guerra Mundial (Patente belga de 1937). Já no Brasil os estudos com combustíveis alternativos iniciaram-se na década de 70, com a experiência do PROÁLCOOL, o qual foi implementado em função do choque do petróleo. A ideia de utilizar o biodiesel no Brasil surgiu na Universidade do Ceará, nos últimos anos da década de 70 (RATHMANN et al., 2006).

A Tabela 1 apresenta um breve histórico dos fatos principais associados à utilização de biomassa para fins energéticos no mundo, principalmente o biodiesel:

Tabela 1. Evolução da história do biodiesel

1900: Primeiro ensaio por Rudolf Diesel, em Paris, de um motor movido a óleos vegetais.
1937: Concessão da primeira patente a combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (óleo de palma), em Bruxelas/Bélgica. Patente 422.877.
1938: Primeiro registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais: ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovaina/BEL.
1939-1945: Inúmeros registros de uso comercial na “frota de guerra” de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais.
1975: Lançamento do programa PRO-ÁLCOOL.
1980: Depósito da 1ª Patente de Biodiesel no Brasil - Dr. Expedito Parente.
1988: Início da produção de biodiesel na Áustria e na França e primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura.
1997: EUA aprovam biodiesel como combustível alternativo.
1998: Setores de P&D no Brasil retomam os projetos para uso do biodiesel.
2002: Alemanha ultrapassa a marca de 1 milhão t/ano de produção.
08/2003: Portaria ANP 240 estabelece a regulamentação para a utilização de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos não especificados no país.
12/2003: DECRETO do Governo Federal Institui a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), encarregados da implantação das ações para produção e uso de biodiesel.
24/11/2004: Publicadas as resoluções 41 e 42 da ANP, que instituem a obrigatoriedade de autorização deste órgão para produção de biodiesel, e que estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume.
06/12/2004: Lançamento do Programa de Produção e Uso do biodiesel pelo Governo Federal
13/01/2005: Publicação no D.O.U. da lei 11.097 que autoriza a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.
22/02/2005: Instrução Normativa SRF nº 516, a qual dispõe sobre o Registro Especial a que estão sujeitos os produtores e os importadores de biodiesel, e dá outras providências.
15/03/2005: Instrução Normativa da SRF nº 526, a qual dispõe sobre a opção pelos regimes de incidência da Contribuição para o PIS/PASEP e da Cofins, de que tratam o art. 52 da Lei nº 10.833, de 29 de dezembro de 2003, e o art. 4º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004.
24/03/2005: Inauguração da primeira usina e posto revendedor de Biodiesel no Brasil (Belo Horizonte/MG).
19/04/2005: A medida provisória foi a sanção do presidente.

Fonte: Rathmann et al., 2006; ANP, 2009

O biodiesel insere-se na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório, através da lei 11.097/2005, publicada no Diário

Oficial da União em 13/01/2005. A Figura 5 ilustra uma linha histórica, a qual vai desde a criação desta lei, até a obrigatoriedade do uso do B5 (biodiesel a 5% no óleo diesel) a partir de 2013.

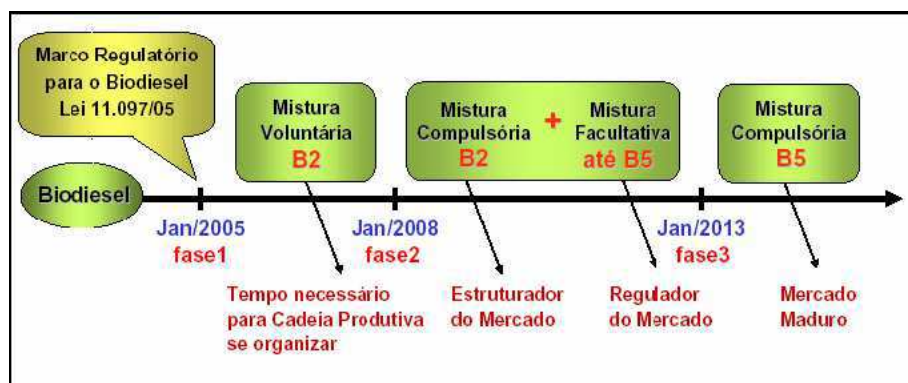


Figura 5: Evolução do marco regulatório para o biodiesel
Fonte: Rathmann et al., 2006

No Brasil, durante quase meio século, foram desenvolvidas várias pesquisas sobre biodiesel, promovendo iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível. No Governo do Presidente Luiz Inácio Lula da Silva, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o Governo Federal organizou a cadeia produtiva, definiu as linhas de financiamento, estruturou a base tecnológica e editou o marco regulatório do novo combustível (PNPB, 2009). Este programa interministerial do Governo Federal objetiva a implantação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e o uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (Figura 6). As principais diretrizes do PNPB são:

- Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social;
- Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento;
- Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas.

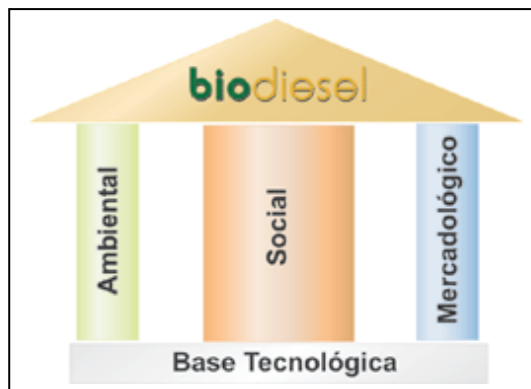


Figura 6. Principais diretrizes do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
 Fonte: PNPB, 2009

Mundialmente, passou-se a adotar uma nomenclatura apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel (SILVA, 2006).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) articulado pelo Governo Federal desde 2003, teve como objetivo principal ampliar a produção e o consumo em escala comercial do biodiesel como aditivo ao diesel petrolífero no Brasil. Com a lei 11.097, de treze de janeiro de 2005, foi estabelecido a introdução do biodiesel na Matriz Energética Brasileira, com a obrigatoriedade da adição de 2% desse biocombustível ao óleo diesel de origem fóssil a partir de 2008 (SUERDIECK, 2006). O biodiesel será comercializado numa proporção de 2% para cada litro de óleo diesel e levará a uma economia de cerca de (R\$ 1,2 bilhões) por ano(PNPB,2009).

Segundo o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT, 2009), a utilização de B10 (mistura na proporção de 10% de biodiesel) permitiria a substituição total do diesel importado, que custa US\$ 800 milhões aos cofres públicos. Além da vantagem econômica, este agronegócio geraria efeitos multiplicadores sobre a renda, emprego e base de arrecadação tributária, promovendo desta forma o desenvolvimento regional, conforme pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2. Biodiesel Brasileiro em números

Cosumo brasileiro de diesel	37 bilhões L/ano
Redução da importação com o biodiesel	33%
Quanto será adicionado	2 % a cada litro de diesel
Economia estimada	US\$ 425 mil

Fonte: MCT, 2009

Diversas pesquisas sobre o emprego de fontes de biomassa para a produção de biocombustível têm sido intensificadas nos últimos anos no Brasil. O objetivo principal dessas pesquisas é transformar a matéria-prima renovável em combustíveis alternativos aos derivados de petróleo, visando baixo custo de produção e menor impacto ambiental. Atualmente, a reciclagem de resíduos agrícolas e agro-industriais vem ganhando espaço cada vez maior, pois além de fornecerem “matérias-primas” de baixo custo, diminuem os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas (TORRES et al., 2006).

A utilização de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é uma boa alternativa para reduzir a dependência de importação de petróleo, uma vez que, estes combustíveis constituem uma fonte renovável de energia. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma das alternativas para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio diesel (FERRARI et al., 2004).

O engenheiro Rudolph Diesel, há mais de 100 anos, utilizou em seus ensaios óleo de amendoim como combustível. Atualmente, o uso dos óleos vegetais pós-consumo como combustíveis podem parecer insignificantes, mas tais óleos podem, no decorrer do tempo, ser tão importantes quanto os óleos derivados do petróleo (LEUNG & GUO, 2006).

Com o propósito de usar fontes alternativas de energia redutoras de poluição, capazes de gerar empregos e com custos competitivos, o biodiesel representa um biocombustível que vem ganhando espaço nas discussões energéticas do Brasil. A Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2009) do Brasil definiu, através da portaria 225 de setembro de 2003, o biodiesel como o

conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam às especificações determinadas para evitar danos aos motores.

De acordo com Neto et al. (2000), o biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis que apresenta as seguintes características: é livre de enxofre e aromáticos; tem alto número de cetano; possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; possui nicho de mercado específico, associado a atividades agrícolas; no caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental.

De acordo com Dantas (2006), várias são as razões que têm motivado a retomada do biodiesel para a indústria automotiva, dentre elas destaca-se o recente aumento nas cotações do barril de óleo cru, a redução dos estoques internacionais de petróleo e questões de caráter político e ambiental.

Segundo Graboski & McCormick (1998), a emissão de gases tóxicos por veículos automotivos é a maior fonte de poluição atmosférica. Nas cidades, esses veículos são responsáveis pelas emissões de gases nocivos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), hidrocarbonetos (HC), chumbo, fumaça e particulados. Estudos têm sido realizados com o objetivo de quantificar e de estimar o uso de diversas fontes de energias sobre o aumento de CO₂. As principais fontes de energia consideradas como mais poluentes em termos de emissões de CO₂ são: o Gás Liquefeito do Petróleo (GLP), o gás natural, o óleo combustível e o óleo diesel.

De maneira geral, a poluição do ar afeta a saúde, gerando tanto efeitos agudos, como por exemplo, irritação nos olhos e tosse, dos quais são de caráter temporário e reversível, quanto crônicos, que são de caráter permanente e acumulativo com manifestações em longo prazo, provocando graves doenças respiratórias. Pode haver também corrosão de estruturas e degradação de materiais de construções e de obras de arte. Em cidades muito poluídas, esses distúrbios se agravam no inverno com a inversão térmica, quando uma camada de ar frio forma uma redoma na alta atmosfera, aprisionando o ar quente e impedindo a dispersão dos poluentes. Em comparação a diversas fontes de emissão de poluentes, o óleo diesel

apresenta a maior emissão de gases tóxicos, contribuindo para o aumento de diversos cenários ambientais, sociais e econômicos (CASTELLANELLI, 2008).

O biodiesel é um combustível renovável alternativo que libera emissões de gases menos nocivas quando comparadas com os combustíveis fósseis convencionais, como o diesel. O método mais comum para produzir biodiesel é pela reação de transesterificação de óleos de origem vegetal ou de gorduras animal, com um álcool de cadeia curta (ISSARIYAKUL et al., 2008).

Os países da União Européia tiveram que usar pelo menos 2% de combustível renovável em 2005. Hoje, o total produzido na Europa já ultrapassa um bilhão de litros por ano, tendo a taxa anual crescido em 30% entre 1998 e 2002 (ALBUQUERQUE, 2006).

A Alemanha é o maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo, sendo responsável por cerca de 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado para nitrogenização do solo. No caso do Brasil, devido a sua grande extensão territorial e seu clima favorável a plantação de sementes oleaginosas, é um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos (ROSENHAIM et al., 2008).

A França é o segundo maior produtor, com capacidade de 460 mil toneladas anuais. O principal motivo para optar por este combustível é melhorar as emissões dos motores, eliminando substâncias ricas em enxofre que são altamente danosas à saúde dos animais e das plantas (ALBUQUERQUE, 2006).

Segundo Suerdieck (2006), o biodiesel na sua forma pura (B100) pode permitir que a emissão líquida de dióxido de carbono (CO_2) - o principal dentre os Gases do Efeito Estufa (GEE), seja reduzida em até 80%. Isto provoca um impacto positivo ao meio ambiente, já que diminui a poluição atmosférica nos grandes centros urbanos (a mistura B100 proporciona redução de 90% de fumaça e eliminação do óxido de enxofre, responsável pela chuva ácida), melhorando desta forma, a qualidade de vida e redução de gastos no sistema de saúde da população.

De acordo com Vecchi et al. (2005), o biodiesel, enquanto combustível, necessita de algumas características técnicas que podem ser imprescindíveis, como a reação de transesterificação, que deve ser completa, para que se tenha

uma ausência total de ácidos graxos e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação de transesterificação.

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel, podem-se destacar os óleos de soja e de girassol e alguns tipos de óleos de frituras. Outros tipos de óleos vegetais também representam alternativas importantes, como os óleos de babaçu, dendê, mamona, coco, oliva e algodão (Dantas, 2006). A soja é considerada a rainha das leguminosas, apresenta uma grande oferta de óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa, e a maior parte do biodiesel produzido no mundo é proveniente desta fonte (SANTOS et al., 2009). A Figura 7 mostra as regiões com suas respectivas culturas para produção de biodiesel.



Figura 7. Mapa das regiões e das culturas para produção de biodiesel
Fonte: Christoff, 2006

O biodiesel obtido de óleo descartado de frituras, segundo estudos realizados, apresentou uma redução de fumaça, demonstrando que vale a pena reutilizar este óleo para produção de biocombustível, caracterizando um destino mais adequado a este resíduo agro-industrial. No Brasil, esse óleo é desprezado e/ou parcialmente aproveitado de maneira muitas vezes inadequada (NETO et al., 2000).

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos pós-consumo como matéria-prima para produção de biodiesel (Dorado et al., 2006):

- a primeira, de cunho tecnológico, caracterizando-se pela dispensa do processo de extração do óleo;
- a segunda, de cunho econômico, caracterizando-se pelo custo da matériaprima, pois por se tratar de um óleo pós-consumo tem seu preço de mercado estabelecido; e,
- a terceira, de cunho ambiental, caracterizando-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente comprometendo a biota do meio ambiente.

O óleo pós-consumo pode ser reciclado para produção de sabão, lubrificante ou biocombustível. O uso deste óleo para produção de biocombustível traz vantagens do ponto de vista ambiental, e apresenta à melhor relação preço x eficácia, em termos de recolhimento e reciclagem. A produção desse combustível com propriedades semelhantes ao diesel fóssil é realizada através de uma reação de transesterificação, que tem como objetivo principal diminuir a viscosidade do óleo vegetal para valores próximos da viscosidade do óleo diesel. O éster obtido da mistura é conhecido como biodiesel, conforme ilustra a Figura 8 (FELIZARDO et al., 2006; CASTELLANELLI, 2008; CONCEIÇÃO et al., 2005).

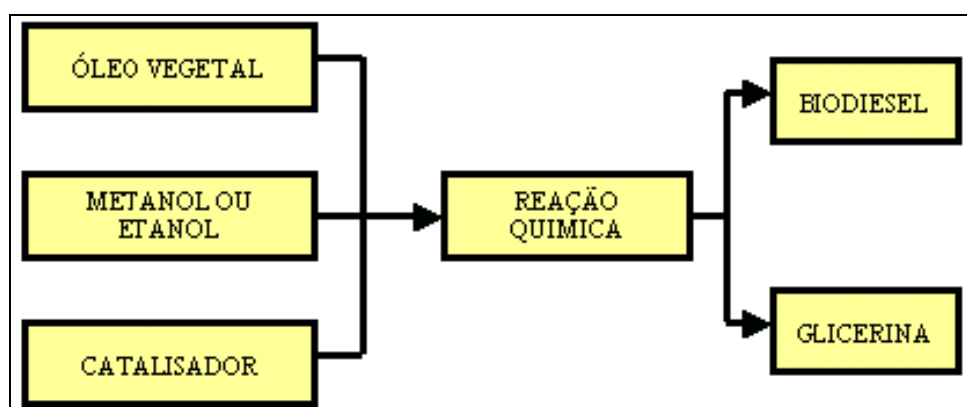


Figura 8. Reação de transesterificação
Fonte: Castellaneli,2008

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo refere-se à apresentação da parte experimental realizada nesta pesquisa. Nele se encontram os materiais utilizados e a metodologia aplicada.

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Material cerâmico

As argilas cálcicas utilizadas para o descoramento dos óleos vegetais foram as argilas bentoníticas (Figura 9 (a) e (b)) de nome comercial Tonsil e Aporofo, com granulometria de malha 200 (0,074mm) fornecidas e identificadas pela empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S/A, localizada em João Pessoa-PB.



(a) Argila Tonsil



(b) Argila Aporofo

Figura 9. Argilas bentoníticas cálcicas Tonsil (a) e Aporofo (b) usadas para o descoramento dos óleos vegetais pós-consumo
Fonte: própria

3.1.2. Óleo vegetal pós-consumo

Amostras de óleos vegetais pós-consumo sem tratamento, Figura 10 (b), foram coletadas em residências localizadas na cidade de Campina Grande-PB. Estes óleos apresentavam cores escuras e odor desagradável. Uma amostra de óleo vegetal de soja virgem, Figura 10 (a), foi adquirida em um estabelecimento comercial com o propósito de realizar uma comparação com as amostras de óleos vegetais pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratadas com as argilas em estudo. O óleo de soja foi escolhido por ser o mais

utilizado no mercado nacional e por seu baixo valor comercial em relação aos outros óleos vegetais comestíveis, como por exemplo, óleo de azeite, óleo de girassol e óleo de milho.

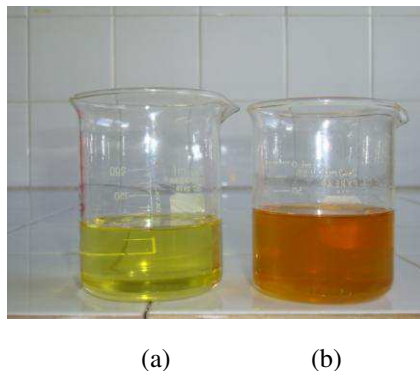


Figura 10. Amostras de óleos vegetais virgem (a) e pós-consumo sem tratamento (b)
Fonte: própria

3.2. Metodologia

A Figura 11 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para o decoloramento dos óleos vegetais pós-consumo tratados com as argilas bentoníticas cálcicas, Tonsil e Aporofo, da região paraibana. Essa metodologia foi adaptada a partir da literatura de Souza Santos (1992).

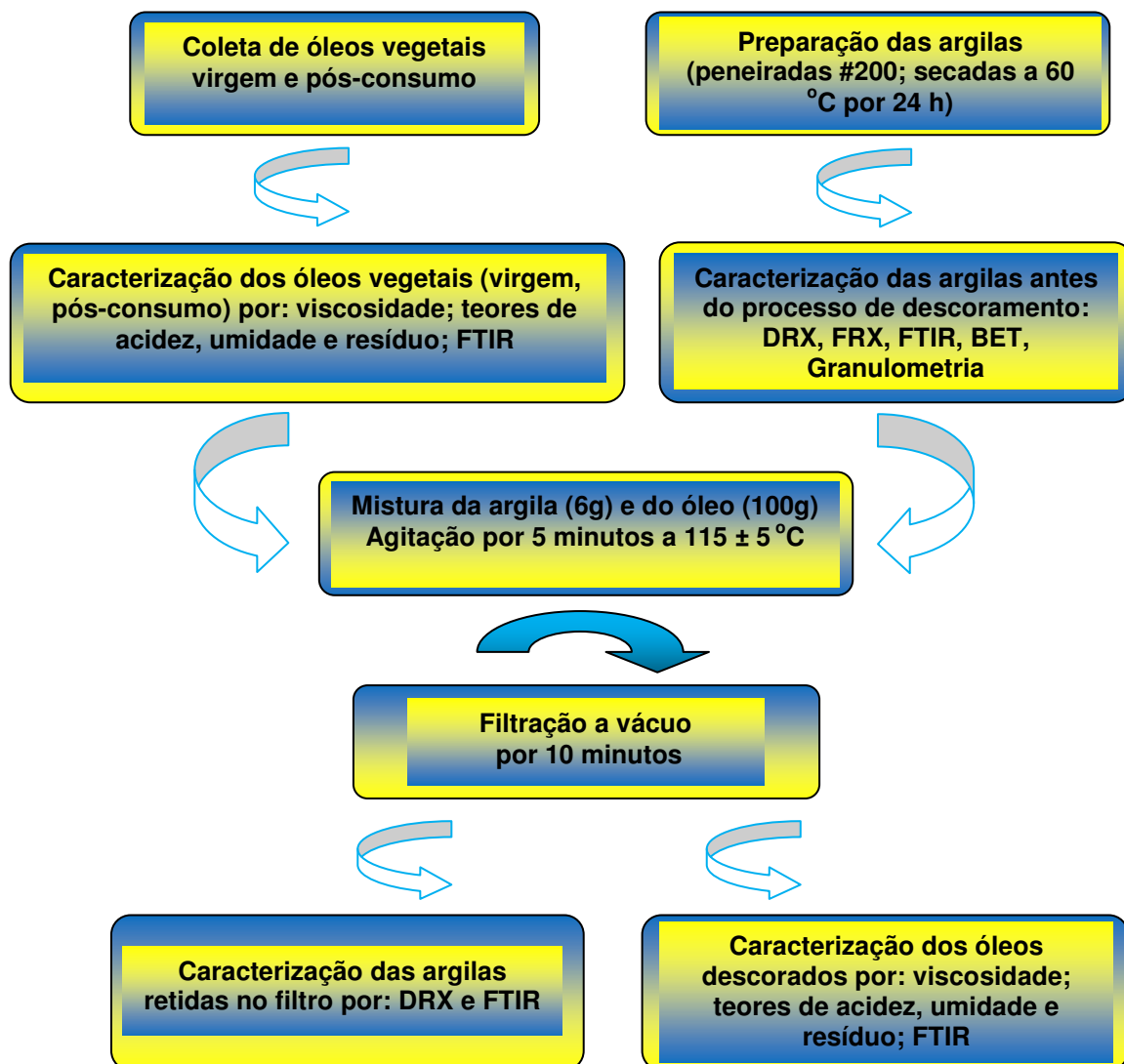


Figura 11. Esquema do processo de decoloramento dos óleos vegetais pós-consumo.
Fonte: própria

A Figura 12 ilustra as etapas do tratamento usado para o decoloramento dos óleos vegetais pós-consumo. Na Figura 12 (a), visualiza-se a argila utilizada antes do tratamento. A Figura 12 (b) apresenta a mistura do óleo com a argila bentonítica. A Figura 12 (c) mostra o óleo durante o processo de filtração com a argila. Na Figura 12 (d), observa-se a argila retida no filtro após o processo de decoloramento do óleo. Finalmente, as Figuras 12 (e) e (f) apresentam os óleos virgem e pós-consumo sem tratamento (12 (e)) e, em 12 (f), verificam-se os óleos pós-consumo tratado e virgem.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 12. Etapas do tratamento usado para o descoramento dos óleos vegetais pós-consumo: (a) argila antes do tratamento, (b) mistura óleo com argila, (c) processo de filtração do óleo com argila, (d) argila retida no filtro, (e) óleos vegetais virgem e pós-consumo sem tratamento e (f) óleo pós-consumo tratado e virgem.

Fonte: própria

3.2.1. Caracterização das argilas bentoníticas

3.2.1.1. Difração de raios-X (DRX)

As argilas foram caracterizadas antes e após o processo de descoramento por difração de raios-X utilizando-se um equipamento XRD-6000 marca SHIMADZU, com radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1.541\text{\AA}$) operando a 40 kV e 30 mA, e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, pertencente ao laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. As amostras foram

analisadas no intervalo de $1,5-30^\circ$ e foi utilizada a lei de Bragg para o cálculo da distância interplanar basal (SANTOS, 1989).

3.2.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises químicas das argilas bentoníticas Tonsil e Aporofo foram realizadas por fluorescência de raios-X pelo método do semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera a vácuo, colimador 10 mm. O equipamento utilizado foi o modelo EDX-720 marca SHIMADZU pertencente ao Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.2.1.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises no infravermelho das argilas bentoníticas antes e após o processo de descoramento foram realizadas em um Espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer com varredura de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. O equipamento não requer preparo das amostras (a leitura é direta para as argilas) e a quantidade não é padronizada.

3.2.1.4. Distribuição granulométrica

Para realização da distribuição granulométrica foi utilizada a técnica de classificação de partículas por difração a laser. As argilas bentoníticas foram peneiradas #200 (0,074mm) . O equipamento utilizado foi um Granulômetro a laser modelo CILAS 1064 Líquido. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.2.1.4. Medidas de área superficial

De acordo com Santos (1989), um ponto importante a ser enfatizado é a grande área específica das argilas resultante das pequenas dimensões das partículas constituintes. A área específica é definida como a área da superfície externa das partículas, referida à unidade de massa. A cinética de todos os

processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido: exemplos podem ser dados na catálise, na cerâmica ou no descoramento de óleos.

Para uma partícula de forma cúbica, de densidade d e lado l , a área específica AE é dada pela relação:

$$AE = \frac{6}{dl} \quad \text{Equação (1)}$$

Se a partícula for de um argilomineral, com $d = 2,60 \text{ g/cm}^3$ e $l/2 = 1 \mu\text{m}$, a área específica será:

$$AE = \frac{6 \times 10^4}{2,60 \times 1}, \text{ cm}^2 = 2,3 \text{ m}^2/\text{g} \quad \text{Equação (2)}$$

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada no equipamento AUTOPORELLI III, fabricado pela Micromeritics. Utilizou-se um porta amostras (penetrômetro) para sólidos, de volume igual a 3,6316 mL e constante capacitiva de 10,79 $\mu\text{L/pF}$. As amostras foram mantidas em estufa a 60°C antes das análises. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000 psia. As amostras foram analisadas no Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo/UNESP, Araraquara.

3.2.2. Caracterização dos óleos vegetais

3.2.2.1. Viscosidade Cinemática

As viscosidades cinemáticas dos óleos virgem, pós-consumo e pós-consumo tratados com as argilas Tonsil e Aporofo foram determinadas por meio de um Viscosímetro termostato CANNON-FENSKE, marca Quimis, segundo norma ASTM 445, voltagem 220 V e temperatura de 40°C. Para a determinação da viscosidade cinemática é utilizado um óleo padrão de viscosidade, adequado para o viscosímetro/faixa de viscosidade. O viscosímetro é preenchido com óleo padrão, imergindo o tubo com óleo no banho, aguardando de 5 a 10 minutos para que ocorra o equilíbrio térmico. É

realizada uma leitura no 1º e 2º bulbo, anotando-se o resultado. Este procedimento é repetido oito vezes. Em seguida faz uma média das medidas e calcula o Fator de Calibração de tubo:

$$F = \frac{V}{t} \quad \text{Equação (3)}$$

F = Fator de Calibração

V = Viscosidade padrão

t = Tempo gasto em segundos

A amostra agitada é transferida para um Becker e em seguida o reservatório do viscosímetro é preenchido com esta amostra, adaptando-se uma rolha em sua extremidade, de modo a promover total vedação, evitando-se desta forma o vazamento do óleo. O viscosímetro é então transferido para o banho termostatzado numa temperatura de ensaio de 40°C. Em seguida, a rolha é retirada permitindo o escoamento do óleo. Anota-se o tempo que foi gasto para que o óleo escoe do primeiro ao segundo e do segundo ao terceiro menisco do viscosímetro. A viscosidade cinemática é calculada pela fórmula citada abaixo e o resultado é apresentado em mm²/s:

$$V_{(\text{cin.})} = T \times F \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

V = Viscosidade cinemática na temperatura do ensaio, em segundos.

T = Tempo em segundos obtidos pelo escoamento da amostra.

F = Fator de calibração.

3.2.2.2. Teor de acidez

O teor de acidez dos óleos foi determinado por titulação conforme a norma ASTM D 664. A. 24. Para este teste são utilizados os seguintes reagentes: álcool isopropílico (CH₃CH(OH)CH₃); fenolftaleína indicadora (C₂₀H₁₄O₄); hidróxido de bário (Ba(OH)_{2,8}H₂O); hidróxido de potássio (KOH); hidrogenoftalato de potássio (C₈H₅KO₄). Para a preparação da solução de KOH 0,1 N são pesados 5,6 gramas de hidróxido de potássio. A solução é

transferida para um balão volumétrico de 1.000 mL na qual é deixada em repouso durante 24 horas. Passado este tempo é adicionado 2 mL de hidróxido de bário a esta solução que é deixada em repouso por mais 24 horas. É adicionado mais 2 mL de solução de hidróxido de bário e se houver precipitação, a solução fica em repouso por mais 24 horas. Se não houver precipitação, a solução é filtrada com o conjunto de filtragem Millipore. Recolhe-se então a solução filtrada. Para o cálculo da fatoraçoão do KOH 0,1 N é pesado 0,3500 gramas de hidrogenoftalato potássio. É adicionado a um erlenmeyer 50 mL de água destilada com 6 gotas de fenolftaleína indicadora. Titula-se com KOH 0,1 N. Faz-se um branco com 50 mL de água destilada, adicionado 6 gotas de fenolftaleína indicadora. Titula-se novamente com KOH 0,1 N, anotando-se o volume gasto. O cálculo da fatoraçoão é realizado pela seguinte fórmula:

$$N = \frac{P \times 99,9}{0,2042 \times (A - B)} \times 56,1 = \text{Equação (5)}$$

Onde:

P = Peso do hidrogenoftalato de Potássio (gramas)

A = Volume gasto de KOH na titulaçoão de hidrogenoftalato de potássio

B = Volume gasto de KOH na titulaçoão do branco

V = Concentraçoão normal

M. Eq. KOH = 56,1

Pureza do hidrogenoftalato = 99,9

Constante = 0,2042

Constante = 100

Na titulaçoão em branco o solvente é titulado sem a presença do óleo. Inicialmente pesa-se em um Erlenmeyer $\pm 2,5$ g de óleo. Adiciona-se 50 mL do solvente no Erlenmeyer com o óleo, medindo na proveta e de 4 a 5 gotas de fenolftaleína. É introduzido no Erlenmeyer um plug (imã) para agitaçoão

mecânica. São adicionadas gotas da solução de KOH ao Erlenmeyer até o aparecimento de uma leve coloração rosa. Anota-se o volume de KOH. O cálculo do TAN é feito pela fórmula expressa abaixo e o resultado é apresentado em mg KOH/g.

$$\frac{\text{Fator (Volume de KOH – Volume do branco)}}{\text{Peso da amostra}} \quad \text{Equação (6)}$$

3.2.2.3. Resíduo

O teor de resíduo dos óleos foi analisado numa centrífuga modelo. 215, marca Fanem, voltagem de 220 V. Dois tubos de 100 mL são preenchidos com amostra e em seguida são colocados em uma centrífuga. O processo é centrifugado por 30 minutos a 1.500 rpm.

O resultado do teor de resíduo é apresentado em porcentagem (%).

3.2.2.4. Teor de umidade

O teor de umidade dos óleos virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratado foram analisados por meio de um condensador de água com manta aquecedora, marca Quimis, voltagem 220 V, modelo Q.321.24. Inicialmente é verificado se o óleo apresenta contaminação por água, através do teste num aparelho chapa quente. Gotas de óleo são pingadas com um bastão de vidro e verifica-se se ocorreu à precipitação deste óleo, ou seja, se foi detectada a presença de água. Após este procedimento, são iniciados outros testes para saber a quantidade da contaminação do óleo pela água. São adicionados 0,01 mL de amostra e 100 mL de xilou em um balão de 500 mL. A água do condensador é ligada e é iniciado o aquecimento até uma temperatura de 150 °C, regulando-o de modo a obter refluxo de 2 a 5 gotas/segundo. O processo da destilação continua/prossegue até não aparecer mais água em nenhuma parte do aparelho, exceto no coletor. Terminada a destilação, o coletor é esfriado até a temperatura ambiente. Findo este processo, é realizada

a leitura do volume de água no coletor. O teor de umidade é calculado por meio da seguinte fórmula:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{\text{Volume de água no coletor (em mL)} \times 100}{\text{Volume da amostra (em mL)}} \quad \text{Equação (7)}$$

Os resultados do teor de umidade são apresentados em %.

Os ensaios de viscosidade cinemática, teores de acidez, resíduo e de umidade foram realizados no laboratório da LUBECLEAN – Distribuidora e Purificadora de Lubrificantes LTDA., localizada em João Pessoa - PB.

3.2.2.5. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises no infravermelho dos óleos virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratado com as argilas foram caracterizados em um Espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFPG. O equipamento não requer preparo das amostras (a leitura é direta para os óleos) e a quantidade não é padronizada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo consiste da apresentação e discussão dos resultados obtidos dos processos de descoramentos dos óleos vegetais pós-consumo, tratados com argilas bentoníticas da região paraibana.

4.1. Caracterização das argilas bentoníticas

4.1.1. Difração de raios-X

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios-X das argilas bentoníticas antes e após o processo de descoramento dos óleos vegetais pós-consumo.

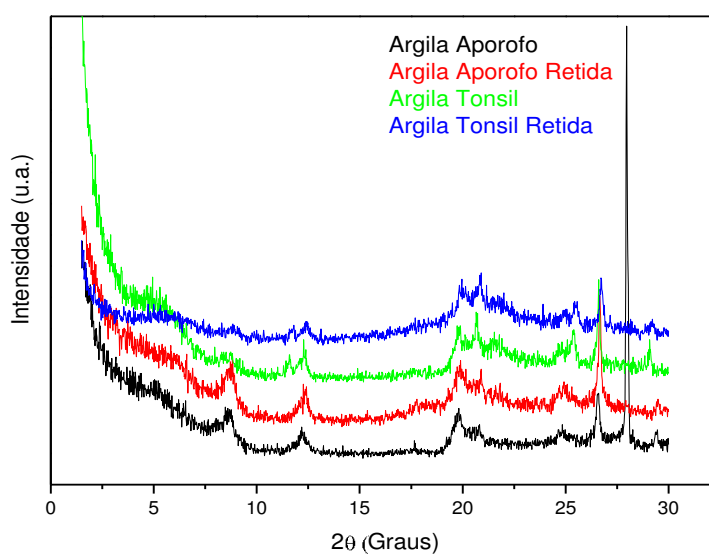


Figura 13. Difratogramas de raios-X das argilas bentoníticas antes e após o processo de descoramento dos óleos vegetais
Fonte: própria

Por meio dos difratogramas das argilas bentoníticas, podem-se observar as modificações estruturais das argilas Aporofo e Tonsil antes e após o processo de descoramento dos óleos vegetais. Todos os difratogramas apresentam um pico (001) referente ao argilomineral montmorilonita de reflexão em $2\theta = 5,2^\circ$, correspondendo a uma distância interplanar basal (d_{001}) de 17 Å,

calculada pela equação de Bragg. Os demais picos em 2θ de $19,94^\circ$; $20,74^\circ$ e $26,62^\circ$ mostram que as argilas em estudo apresentam como material acessório o quartzo e, os picos em 2θ em torno de $11,6^\circ$ e $12,16^\circ$ mostram provavelmente a presença de mica e illita, respectivamente. O pico em 2θ em torno de 28° é possivelmente da illita (Santos, 1989; Dutra et al, 2006).

Nos difratogramas das argilas bentoníticas retidas no filtro, observa-se que o ângulo de reflexão característico do argilomineral montmorilonita ($2\theta = 5,2^\circ$) apresentou picos menos intensos, o que pode indicar numa diminuição da cristalinidade em relação à argila bentonítica antes do processo de descoramento, mostrando a capacidade da retenção das partículas coloridas dispersas no óleo pela argila de acordo com Santos (1992).

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

4.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 3 apresenta os resultados das composições químicas das argilas Tonsil e Aporofo determinadas por Fluorescência de raios-X. Pode-se verificar que as duas argilas apresentam composições químicas características de argilas bentoníticas.

Tabela 3. Composição química obtida por FRX das argilas bentoníticas antes de serem usadas como agentes descorantes em óleos vegetais pós-consumo

Componentes encontrados	Argila Tonsil	Argila Aporofo
SiO ₂	66,607	52,960
Al ₂ O ₃	17,314	23,285
SO ₃	5,653	1,584
Fe ₂ O ₃	5,281	11,352
CaO	2,234	2,574
K ₂ O	1,568	3,613
TiO ₂	1,224	0,872
MnO	0,084	0,195
SrO	0,014	0,018
Rb ₂ O	0,009	0,024
ZnO	0,007	0,014
NbO	0,003	0,000
Y ₂ O ₃	0,003	0,004
MgO	0,000	2,719
P ₂ O ₅	0,000	0,379
BaO	0,000	0,295
ZrO ₂	0,000	0,012
CO ₂	0,000	0,000
Total (%)	100,000	100,000

Fonte: própria

Pode-se observar que as argilas possuem teores de óxido de cálcio superiores a 2%, não sendo observada a presença de óxido de sódio. A composição química não é suficiente para dizer se uma argila é cálcica ou sódica. De acordo com Amorim et al. (2006), estas argilas são diferenciadas quando estão em meio aquoso, pois após agitação e repouso, as cálcicas apresentam-se floculadas, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente, enquanto que as sódicas apresentam-se em um sistema homogêneo, com todas as partículas dispersas no meio líquido (defloculado), como pode ser visualizado nas Figuras 14 (a) e (b).

Nas argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. A diferença no inchamento das argilas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (SILVA & FERREIRA, 2008).

Muito embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de esmectitas, existe um uso que é específico do tipo que não incha e que parece ser consequência de ser cálcio o cátion trocável; por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, as esmectitas que não incham produzem "argilas descorantes ativadas", que são utilizadas no descoramento de óleos vegetais. Já as esmectitas sódicas não respondem satisfatoriamente a esse tratamento ácido, pois são decompostas totalmente pelo tratamento com ácidos inorgânicos fortes (BARAÚNA, 2006).



(a)



(b)

Figura 14. Argilas bentoníticas cálcicas (a) Tonsil e (b) Aporofo depositadas no fundo do recipiente após agitação

Fonte: própria

Outro aspecto importante a ser observado são os teores dos óxidos de silício, alumínio, ferro e enxofre. Pode ser visto que o teor de silício é maior na argila Tonsil quando comparada com a argila Aporofo. Como a sílica é uma carga ativa e, conseqüentemente reage muito bem, pode ter apresentado uma ação de adsorção maior do que a Aporofo. Além disso, o teor de óxido de ferro na argila Tonsil é bem menor do que na Aporofo, o que pode também ter conduzido a melhores resultados. Foi observada também a presença de

enxofre o que indica que estas argilas passaram por tratamentos ácidos. De acordo com Baraúna (2006) as argilas bentoníticas quando tratadas com ácido, deverão ter o cálcio como cátion trocável predominante e ter um teor baixo de ferro. Estas argilas devem ser aquelas nas quais haja uma quantidade mínima de substituições de silício pelo alumínio na folha tetraédrica do retículo cristalino.

Como alguns átomos de silício podem ser substituídos por alumínio ou ferro trivalentes e o alumínio trivalente por magnésio bivalente, a camada acumulará uma carga negativa. Esta carga é neutralizada por cátions trocáveis existentes no espaço interlamelar com relativa facilidade. A propriedade de agir como agente descorante está relacionada com a presença de íons H_3O^+ e Al^{3+} .

Conforme afirma Mantell citado por Santos (1992), não existe correlação direta entre a composição química e a atividade descorante de uma argila e, a composição química, isoladamente, é insuficiente para a identificação de argilas descorantes. Porém, Souza (2002) diz que a determinação da composição química é importante na caracterização do material sendo testado e auxilia na interpretação das análises de difração de raios-X.

4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros Infravermelhos das argilas bentoníticas antes e após o processo de descoramento dos óleos vegetais pós-consumo são apresentados na Figura 15.

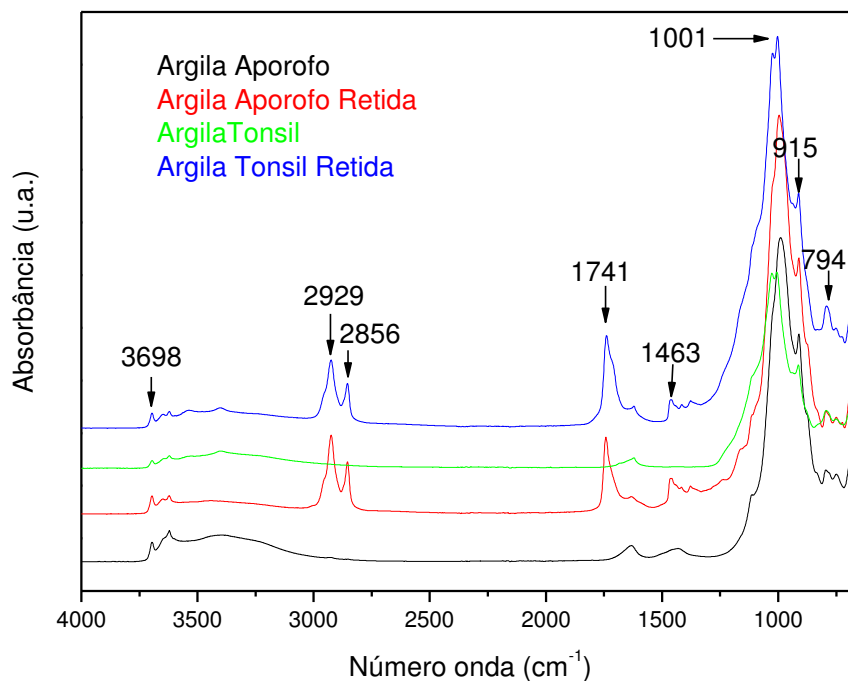


Figura 15. Espectros no Infravermelho das argilas Aporofo e Tonsil antes e após o processo de decoloramento
 Fonte: própria

Na Figura 15 as argilas retidas apresentam picos dos quais não estavam presentes nas argilas antes do tratamento. Esses picos são visualizados em 2929 e 2856 cm^{-1} correspondentes aos grupos C-H (estiramento e vibração). Em 1741 cm^{-1} pode ser visto o pico característico de éster (vibração C=O). Em 1463 cm^{-1} e 915-794 cm^{-1} podem ser identificados como parte da estrutura orgânica dos óleos, conforme também observado em Pilar et al, (2008). Esses resultados podem evidenciar a eficiência do tratamento de decoloramento dos óleos pelas argilas. É interessante observar a maior intensidade dos picos em 915 cm^{-1} e 794 cm^{-1} da argila Tonsil retida em relação à argila Aporofo retida. Essa maior intensidade pode confirmar os resultados de DRX apresentados anteriormente da maior adsorção da argila Tonsil retida.

4.1.4. Distribuição granulométrica

As Figuras 16 (a) e (b) apresentam os resultados de distribuição de tamanho de partículas.

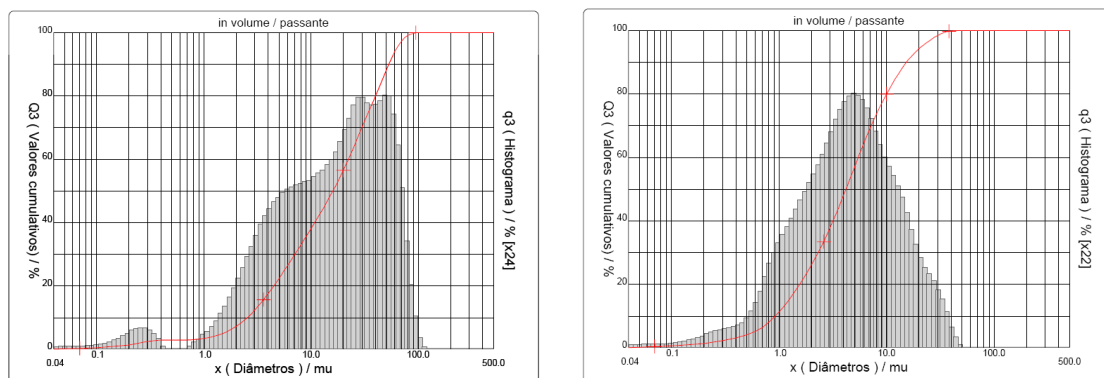


Figura 16. Distribuição granulométrica das argilas (a) Tonsil e (b) Aporofo antes do processo de descoramento
Fonte: própria

Podem-se observar pela Figura 16 (b) que a argila Aporofo apresenta uma distribuição de aglomerados dos poros menor quando comparado ao da argila Tonsil (a). O diâmetro médio da Aporofo foi de 6,49 μm e da Tonsil foi de 22,36 μm . Apesar do tamanho médio dos aglomerados da argila Tonsil ter sido maior, obteve-se um resultado superior na ação descorante dessa argila. Este fato pode ser atribuído a sua maior atividade química. Pode-se também atribuir este efeito a um percentual maior de partículas mais finas da argila Tonsil e, que associada à composição química, resultou num efeito descorante superior.

4.1.5. Medidas de área superficial (BET)

Os resultados da análise de BET estão ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise de Área superficial BET (N_2)

Amostra	Descrição	Área Específica (m^2/g)
1	Argila Tonsil	185.8399 m^2/g
2	Argila Aporofo	102.7538 m^2/g

Fonte: própria

Por meio dos valores da Tabela 4, pode-se observar que a argila Tonsil apresentou uma maior área superficial quando comparada com a argila Aporofo. Quanto maior a área superficial maior a adsorção das partículas presentes nos óleos. De acordo com Coelho et al. (2007), para que uma argila

bentonítica apresente bons resultados no descoramento de óleos vegetais é necessário que a mesma tenha um área específica mínima de 120 a 140 m²/g. Atualmente não se conseguiu desenvolver comercialmente uma bentonita ativada por ácido cuja capacidade descorante estivesse adequada para qualquer tipo de óleo, gordura ou cera, comestível ou industrial.

Por esses resultados, é de se esperar que a argila Tonsil seja mais eficiente no processo de descoramento dos óleos.

4.2. Caracterização dos óleos vegetais

4.2.1. Análise da viscosidade cinemática e dos teores de acidez, umidade e resíduo

Os procedimentos adotados nesta pesquisa permitiram analisar de forma comparativa os resultados obtidos das argilas bentoníticas Tonsil e Aporofo na viscosidade, nos teores de acidez, resíduo e umidade dos óleos vegetais virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratado. A Tabela 5 ilustra esses resultados.

Tabela 5. Valores de viscosidade, teores de acidez, resíduo e de umidade dos óleos vegetais virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratado com as argilas Tonsil e Aporofo

	Óleo "virgem"	Óleo pós-consumo sem tratamento	Óleo pós-consumo tratado com argila Tonsil	Óleo pós-consumo tratado com argila Aporofo
Viscosidade (mm ² /s)	34,57	35,45	32,47	35,33
Teor de acidez (mg KOH/g)	0,64	2,90	2,44	2,27
Teor de resíduo (%)	zero	0,1	zero	zero
Teor de umidade (%)	zero	zero	0,2	0,3

Fonte: própria

Como pode ser observado na Tabela 5, o óleo tratado com a argila Tonsil apresentou uma viscosidade inferior em relação ao óleo virgem, indicando a possibilidade de uso como biocombustível e também uma melhor eficiência do que a argila Aporofo. De acordo com Neto et al. (2000), a viscosidade que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, constitui uma propriedade importante dos óleos vegetais, pois seu controle visa preservar sua característica lubrificante nos motores, bem como um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível. Segundo Melo et al. (2008), valores de viscosidade superiores ou abaixo da faixa especificada pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) podem levar a desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, a um aumento do trabalho e vazamento na bomba de combustível, além de proporcionar atomização inadequada do combustível, com consequente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado

No Brasil, tentou-se fazer uma especificação única para o biodiesel (B100) semelhante a outras já existentes em alguns países. Porém, existem características que diferenciam o Brasil, país tropical, de países como os da Europa: a temperatura, que é elevada durante quase todo o ano e outro fator importante é que na Europa se reproduz o biodiesel a partir de óleos de uma

única espécie vegetal, a colza. Como no Brasil existe uma grande diversidade de espécies com uso potencial para produção de óleos, em muitos casos, é impossível atingir valores de viscosidade conforme os especificados. As especificações para o diesel convencional e para o biodiesel no Brasil são: viscosidade a 40°C - Portaria ANP 310/01 (diesel) e ANP 255/03 (biodiesel): 2,5-5,5 mm²/s. A viscosidade do biodiesel é consideravelmente diminuída em relação ao do óleo de origem quando passa para um processo posterior que é a reação de transesterificação (que é a etapa da conversão, do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel) (GOMES, 2005).

Com relação ao teor de acidez encontrado nas amostras estudadas de óleos vegetais pós-consumo tratados, pode ser visto uma diminuição do seu valor comparado ao do óleo vegetal pós-consumo sem tratamento. A Portaria 42/2004 da ANP estabelece um valor de $\leq 0,80$ mg KOH/g para o biodiesel (B100) de acordo com Melo et al. (2000). Porém, mesmo que os óleos vegetais tratados não apresentem resultados de acidez dentro dos valores estabelecidos pela ANP, estes óleos precisam passar por um processo de tratamento posterior que é a reação de transesterificação. De acordo com Masson citado por Vergara et al. (2006), a acidez pode revelar parcialmente o estado de conservação dos óleos e gorduras, pois quanto maior o número de frituras maior a hidrólise do óleo, com consequente aumento no conteúdo de ácidos graxos. O ideal é que o óleo esteja com índice de acidez menor que 2 mg KOH/g, para que se tenha um bom rendimento reacional na obtenção de biodiesel e também para evitar problemas nos motores a diesel (DANTAS et al., 2006).

Vasconcelos et al. (2009) afirmam que o teor de acidez pode ser definido como a massa (em mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres não esterificados. Ele revela também o estado de conservação do biodiesel, pois, com o tempo ocorre a hidrólise dos ésteres com consequente diminuição do pH devido ao aumento do teor de ácidos graxos.

O estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e a qualidade da matériaprima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de

conservação. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre (COSTA, 2006).

Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a acidez pronunciada dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006).

Quanto ao teor de resíduo, as argilas praticamente retiraram as impurezas que estavam presentes nos óleos sem tratamento, uma vez que a recuperação do óleo que se faz através de um primeiro passo que é o processo de descoramento, constitui uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais e tem como papel fundamental eliminar substâncias que conferem cor e instabilidade ao óleo (resíduo). Nesta etapa, o descoramento do óleo ocorre através da adsorção dos pigmentos, que se pode fazer utilizando-se argilas como materiais adsorventes (OLIVEIRA, 2001).

O processo de descoramento, de acordo com Oliveira (2001), tem como objetivo diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Muitas destas substâncias agem como agentes catalíticos de reações indesejáveis, como a oxidação, interferindo negativamente nas características físico-químicas do óleo.

Com relação ao teor de umidade, todos os resultados apresentados estão dentro das especificações da ANP. Santos et al. (2009) afirmam que a qualidade do óleo influencia a reação de transesterificação. Sendo assim é ideal que o óleo esteja com índice de acidez menor que 2,0 mg KOH/g de óleo e teor de umidade abaixo de 0,5% para fins de um bom rendimento reacional na obtenção de biodiesel, além de evitar problemas de micro emulsão, corrosão, entre outros.

Com relação ao destino das argilas retidas nos filtro, estas podem ser aplicadas em camadas de compactação de obras de terra ou podem ser convertidas em aglomerados não poluentes aplicáveis na formação de aterros sanitários (RAMOS, 2008).

4.2.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos óleos vegetais virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratado com as argilas Tonsil e Aporofo, são apresentados na Figura 17.

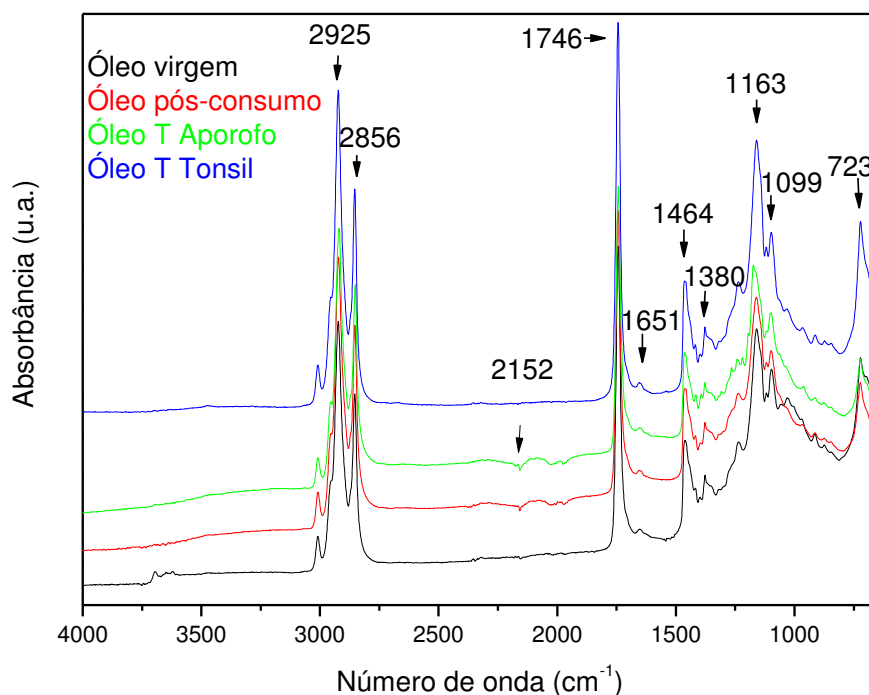


Figura 17. Espectros no infravermelho dos óleos vegetais virgem, pós-consumo e pós-consumo tratados com as argilas Aporofo e Tonsil
Fonte: própria

A Figura 17 mostra os espectros de absorção no infravermelho dos óleos vegetais virgem, pós-consumo sem tratamento e pós-consumo tratados com as argilas Tonsil e Aporofo. Os espectros foram sobrepostos para facilitar a visualização das absorções. Os espectros em 2925 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} e 723 cm^{-1} correspondentes ao grupo característicos do C-H (estiramento e vibração) foram identificados em todas as amostras. Além destes, os grupos característicos do éster (vibração C=O), nos picos de 1746 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} (absorção da carbonila em ésteres) e das ligações C-OH em 1163 cm^{-1} e 1099 cm^{-1} , foram claramente observados nas amostras estudadas, dos quais fazem parte da estrutura orgânica dos óleos analisados (PILAR et al., 2008; MACHADO et al., 2008).

É interessante observar os picos na faixa de 2.250 cm^{-1} a 2.000 cm^{-1} , que correspondem à região de insaturação do carbono. Estes espectros se destacam para os óleos pós-consumo sem tratamento e tratado com a argila Aporofo. Os mesmos não foram observados nos óleos virgem e tratado com a argila Tonsil. Este resultado pode estar relacionado à ação efetiva da argila Tonsil no descoramento do óleo.

O óleo tratado com a argila Tonsil e o óleo virgem mostraram perfil semelhante quanto aos grupos químicos característicos identificados no infravermelho.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pôde-se chegar às seguintes conclusões:

- ❖ A argila bentonítica Tonsil nas condições experimentais utilizadas apresentou um potencial de descoramento no óleo vegetal mais eficaz quando comparada com a argila bentonítica Aporofo, uma vez que, argila removeu boa parte das impurezas presentes no óleo.
- ❖ O efetivo descoramento da argila Tonsil foi confirmado pela análise comparativa de Difração de raios - X associado com os espectros de infravermelho.
- ❖ As quantidades percentuais de óxidos de silício, de alumínio e de ferro demonstraram apresentar efetiva relação na ação descorante da argila.
- ❖ O maior percentual de partículas mais finas obtidas por Distribuição granulométrica e uma maior Área superficial por BET podem evidenciar que a argila Tonsil foi mais eficiente no processo de descoramento do óleo quando comparada à argila Aporofo.
- ❖ O óleo pós-consumo tratado com a argila bentonítica Tonsil apresentou uma viscosidade inferior em relação ao óleo virgem e o óleo pós-consumo sem tratamento, indicando uma boa atividade adsortiva da argila e a possibilidade de uso potencial desse óleo como biocombustível.
- ❖ Os óleos vegetais tratados com as argilas apresentaram um teor de acidez inferior ao óleo pós-consumo sem tratamento.
- ❖ Os óleos tratados e caracterizados quanto aos teores de umidade e de resíduo apresentaram valores dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.
- ❖ A partir da análise por Infravermelho dos óleos virgem e pós-consumo tratado, observou-se um perfil semelhante entre o óleo

virgem e o óleo tratado com a argila Tonsil, particularmente quando se observa a região de insaturação do carbono.

- ❖ Os óleos vegetais pós-consumo apresentaram características sensoriais e físico-químicas semelhantes, porém substancialmente diferentes do óleo virgem.
- ❖ Após um ano de armazenamento, os óleos pós-consumo tratados demonstraram estabilização de suas propriedades de acordo com os requisitos para óleos descorados.
- ❖ A argila bentonítica Tonsil pode ser considerada mais adequada para o descoramento dos óleos vegetais, uma vez que, apresentou melhores resultados para este fim do que a argila Aporofo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Caracterizar argilas naturais e ativadas da região da Paraíba;
- ❖ Comparar a eficiência do tratamento das argilas nos óleos vegetais pós-consumo de residências, de lanchonetes e de restaurantes;
- ❖ Verificar o efeito da quantidade da argila no tratamento dos óleos;
- ❖ Fazer um estudo da estabilidade orgânica dos óleos após tratamento com as argilas (análises microbiológicas);
- ❖ Variar o tempo e a temperatura e verificar a influência dessas variáveis na eficiência do poder descorante das argilas;
- ❖ Avaliar o potencial da reação de transesterificação dos óleos obtidos nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALBERICE, R. M.; PONTES, F. F. F. Reciclagem de óleo comestível usado através da fabricação de sabão. Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal, v. 1, n.1, p. 073-076, 2004.

AL-KAHTANI, H. A. Survey of quality of used frying oils from restaurants. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, v.68, n. 11, p. 857-862, 1991.

ABNT – NBR10004: Resíduos Sólidos- Classificação. Rio de Janeiro, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 2004.

ALBUQUERQUE, G. A. de. Obtenção e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola (*Crassica napus*). 123p. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ALVES, M. R. F. V. Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo de Sergipe. 191p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), Núcleo de Estudos do Semi-árido. Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2003.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. Revista Matéria. Rio de Janeiro, v. 11, p. 30-40, 2006.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 9 de junho de 2009.

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

BARBOSA, R. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de Polietileno de alta densidade (PEAD). p. 7-12. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

BARBOSA, R; ARAÚJO, E.M; MELO, T.J.A.; ITO, E.N. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte2: Comportamento de Inflamabilidade. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, v.17, p.104-112, 2007.

BHATTACHARYA, A. B.; SAJILATA, M. G.; TIWARI, S. R.; SINGHAL, R. S. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents. Food Chemistry. v.110, p. 562-570, 2008.

CASTELLANELLI, C. A. Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS. p. 1-30. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Instituto de Engenharia do Paraná. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

CELLA, R. C. F.; REGITANO-DÁRCE, A. B.; SPOTO, M. H. F. Ciência e Tecnologia de Alimentos. São Paulo, p.1001-1007, 2005.

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. Bentonita. Rio de Janeiro, p. 217-230, 2005. (Boletim Técnico,115-00).

CHRISTOFF, P. Produção de Biodiesel a partir de óleos residual de fritura comercial. 2006. p. 1-27. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias), Instituto de Engenharia do Paraná. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas Quimicamente modificadas - uma revisão. Química Nova. São Paulo, v. 30, p.1282-1294, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. Energy & Fuels. v. 19, p. 2185-2188, 2005.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Alterações Oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. Alim. Nutr. Araraquara, v.17, p. 25-34, 2006.

COSTA, T. L. Características Físicas e Físico-Químicas do Óleo de Duas Cultivares de Mamona. 2006. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Centro de Ciências e Tecnologias e Recursos Naturais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

DANTAS, H. J. ; CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SOUSA, A. G. Caracterização físico-química e estudo térmico de biodiesel etílico de algodão. Disponível em: < <http://www.biodiesel.gov.br> >. Acesso em: 28 de agosto de 2008.

DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*). 122f. Dissertação (Mestrado em Química/ Química analítica), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DIÁRIO DA BORBOREMA. Biodiesel a partir de óleo de fritura. Campina Grande, 6 de dezembro de 2008.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Sumário Mineral Brasileiro, 2007.

DORADO, M.P.; CRUZ, F.; PALOMAR, J.M.; LOPEZ, F.J. In approach to the economics of two vegetable oil based biofuels in Spain. *Renewable Energy*. v. 31, p. 1231 – 1237, 2006.

DUTRA, R. P. S.; VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; PASKOCIMAS, C. A.; MELO, P. T. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte – Brasil. *Cerâmica Industrial*. São Paulo, v. 11, p. 42-46, 2006.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIR, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*.v.26, p.487-494. 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 5p, 2004.

FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. *Journal of Food Technology*. p. 90-94, 1991.

FOLETTTO, 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. *Cerâmica*. São Paulo, p. 208-211, 2001.

GOMES, L. F. S. Potencial de Produção de Biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do Oeste do Paraná. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2005.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Ennerg. Combust. Sci. Colorado*, v.24, n.1, p. 57-64, 1998.

HOCEVAR, L. Biocombustível de Óleos e Gorduras Residuais - A Realidade do Sonho. In: II Congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, Varginha, São Paulo, p. 953-957, 2006.

ISHIZAKI, M.H.; VISCONTE, L.L.Y.; FURTADO, C.R.G.; LEITE, M.C.A.; LEBLANC, J.L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. São Carlos, v.16, p.182-186, 2006.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*. Canadá, v.140, p.77-85, 2008.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. *Ciênc.agrotec. Lavras*, v.29, p.1001-1007, 2005.

JORGE, N. ; LUNARDI, V. M. Influência dos tipos de óleos e tempos de fritura na perda de umidade e absorção de óleo em batatas fritas. Ciênc. agrotec., Lavras, v. 29, p. 635-641, 2005.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; BALLESTEROS, R.; FERNÁNDEZ, J.; Diesel emissions from biofuels derived from Sapinsh potential vegetable oils. Fuel, China, v. 84, p.773-780, 2005.

LEITE, I. F. Preparação de nanocompósitos do poli (tereftalato de etileno) /Bentonita. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

LEITE, H. E. A. S. Estudo do comportamento de aterros de RSU em um biorreator em escala experimental na cidade de Campina Grande-PB. 220p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y., Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, Fuel Processing Technology, v.87, p. 883–890, 2006.

LIMA, J. D. de. Gestão de Resíduos Urbanos no Brasil. Rio de Janeiro: ABES, p. 20-133, 2001.

MACHADO, M. F.; BRASIL, A. N.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, D. L. Estudo do crambe (*Crambe abyssinica*) como fonte de óleo para produção de biodiesel. Biodiesel. Disponível em: <www.periodicosdacapes.com.br> Acesso em: 15 de setembro de 2008.

MCT. Ministério da Ciência e Tecnologia. Aspectos tecnológicos do biodiesel. Disponível em: < [http: www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br) > Acesso em 9 de junho de 2009.

MELO, J. C., TEIXEIRA, J. C., BRITO, J. Z., PACHECO, J. G. A., STRAGEVITCH, L. Produção de biodiesel de óleo de oiticica. Biodiesel. Disponível em: <www.periodicosdacapes.com.br> Acesso em: 15 de setembro de 2008.

MONTEIRO, V. E. D. Análises físicas, químicas e biológicas no estudo do comportamento do Aterro da Muribeca. p. 15-20. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. In: Anais do 2º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e biodiesel, Varginha, p. 547-551, 2005.

MURILLO, S.; MÍGUEZ, J. L. ; PORTEIRO, J. ; GRANADA, E.; MORÁN, J. C. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. Fuel, v.86, p. 1765-1771, 2007.

NETO, P.R.C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*. São Paulo, v.23, 19p., 2000.

O'BRIEN, R. D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. Technomic Publishing. Lancaster, p. 385 – 410, 1998.

OLIVEIRA, C. G. Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais- experimentos cinéticos e simulação do processo industrial. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

PILAR, H. F.; LUCAS, R. C. V.; HENHIQUE, M. I.; HERMI, B. F. Caracterização e quantificação de biodiesel de mamona usando técnicas FTIR e espectroscopia luminescente. Disponível em: < <http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 29 de agosto de 2008.

PNPB. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: < www.biodiesel.gov.br > Acesso em: 9 de junho de 2009.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Ação antioxidante de a-tocoderol e de extrato de alecrim em óleo de soja submetido à termooxidação. *Química Nova*. São Paulo, v. 29, p. 755-760, **2006**.

RAMOS, A. A. P. Estudo sobre o Processo de Reciclagem do Lubrificante a nível Industrial. 67p. Monografia (Graduação em Engenheiro Mecânico), Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RATHMANN, R.; BEBEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE ETCNOLOGIA DO BIODIESEL, 2006, Brasília. Anais: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasil, 2006. p. 1 - 13.

REDA, S. Y.; LEAL, E. S.; BATISTA, E. A. C.; BARANA, A. C.; SCHNITZEL, E. CARNEIRO, P. I. B. Caracterização dos resíduos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia Osbeck*) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* Campinas, v.25, n.4, p. 672-676, 2005.

ROSENHAIM, R.; TAVARES, M. L. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; LIMA, A. E. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estudo por termogravimetria do biodiesel de origem de óleos vegetais usados, misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e diesel mineral. Disponível em: < www.biodiesel.com.br > Acesso em: 26 de setembro de 2008.

SANIBAL, E. A. A.; FILHO, J. M. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas*. São Paulo, p. 48-54, 2008.

SANTOS, N. A.; LIMA, A. E. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G. SOUZA, A. G. Estudo Térmico do Biodiesel Babaçu e Avaliação dos Parâmetros Físico-químicos do Biodiesel e Misturas. Disponível em: < <http://www.periodicoscapes.gov.br>>. Acesso em 10 de março de 2009.

SANTOS, R. B. dos; SERRATE, J. W.; CALIMAN, L. B., LACERDA JR, V.; CASTRO, E. V. R. Avaliação do Uso de Óleo Residual Usado em Fritura para a Produção de Biodiesel e Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Álcoois de Cadeia de até Quatro Carbonos. Disponível em: < <http://www.periodicoscapes.gov.br>>. Acesso em 03 de agosto de 2009.

SANTOS, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1989. 408p.

SANTOS, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas. 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1992. p. 650-673.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H.C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. REMAP-Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Campina Grande, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, W. S. D. Mapeamento de variáveis mercadológicas para a produção de biodiesel a partir da mamona na região nordeste do Brasil. p. 36-42. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SOUZA, C. D. D. Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), laboratório de Tecnologias Integradas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SUERDIECK, S. S. "Políticas públicas de fomento ao biodiesel na Bahia e no Brasil: impactos socioeconômicos e ambientais com a regulamentação recente", *Bahia Análise & Dados*, 16(2006), 65-77.

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

TORRES, E. A., CHIRINOS, H. D., ALVES, C. T., SANTOS, D. C., CAMELIER, L. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. *Bahia Análise & Dados*. Salvador, v. 16, p.89-95, 2006.

VASCONCELOS, A. F. F.; DANTAS, M. B.; LIMA, A. E. A.; SILVA, F. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Compatibilidade de misturas de biodiesel de diferentes oleaginosas. Disponível em: < <http://www.biodiesel.gov.br> > Acesso em 10 de março de 2009.

VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J. P.; FACCIÓN, M.; GUEDES, C. L. B. Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel do óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3º, 2005, Salvador. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Brasil, 2005. 6p.

VERGARA, P.; WALLY, A. P.; PESTANA, V. R.; BASTOS, C.; ZAMBIAZI, R. C. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. B. CEPPA, v. 24, p. 207-220, 2006.