

Júnia Cristina Rogante de Carvalho Ribeiro

**ARGILA BENTONÍTICA APLICADA NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS
VEGETAIS: INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA
EFICIÊNCIA DA ATIVAÇÃO COM H₂SO₄**

São José dos Campos

2024

Júnia Cristina Rogante de Carvalho Ribeiro

**ARGILA BENTONÍTICA APLICADA NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS
VEGETAIS: INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA
EFICIÊNCIA DA ATIVAÇÃO COM H₂SO₄**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Paulo - Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora:

Prof.^a Dr. Eliandra de Sousa Trichês

Coorientador:

Prof. Dr. Eduardo Quinteiro

São José dos Campos

2024

Ribeiro, J. C. R. C.

Argila bentonítica aplicada na clarificação de óleos vegetais: influência do tempo e da temperatura na eficiência da ativação com H^2SO^4

Júnia Cristina Rogante de Carvalho Ribeiro – São José dos Campos, 2024.

75 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Paulo. Instituto de Ciência e Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

Título em inglês: Bentonite clay applied in the clarification of vegetable oils: influence of time and temperature on the efficiency of activation with H^2SO^4

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

Chefe do Departamento:

Prof(a). Dr(a). _____

Coordenador(a) do Curso de Pós-graduação:

Prof(a). Dr(a). _____

Júnia Cristina Rogante de Carvalho Ribeiro

ARGILA BENTONÍTICA APLICADA NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS:
INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA NA EFICIÊNCIA DA ATIVAÇÃO
COM H₂SO₄

Presidente da banca:

Profa. Dra. Eliandra de Sousa Trichês
Orientadora – Universidade Federal de São Paulo

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Antonelli
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP

Prof. (a). Dr(a). Janaína Accordi Junkes
Centro Universitário Tiradentes

Data de aprovação: 12 de março de 2024.

*Ao meu esposo,
meu filho e
aos meus pais.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu o folego de vida e a oportunidade de concluir esse trabalho.

Ao meu esposo que me ajudou e auxiliou em todo o período da conclusão do mestrado.

Ao meu filho, que chegou de uma forma especial, que participou do Congresso da UNIFESP no “forninho”, e que durante todo o processo se comportou para que eu conseguisse finalizar esse trabalho.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e são a base de tudo que sou e conquistei até hoje.

Aos meus irmãos, que são meus exemplos e que em todos os processos do mestrado estavam atentos e esperando o sucesso.

À minha orientadora Prof.^a Dra. Eliandra S. Trichês e ao meu coorientador Prof. Dr. Eduardo Quinteiro, pela parceria, apoio, ensinamentos e auxílio durante todo o trabalho.

À Prof.^a Dra. Ana Paula F. Albers, por ter se dedicado e auxiliado em todo o processo, reuniões e ensinamentos recebidos durante esses anos.

Aos meus colegas de trabalho, que sempre me orientavam e disponibilizavam informações e aprendizados.

À empresa Clariant, que cedeu o espaço, as estruturas, as amostras e disponibilidade de tempo para conclusão desse trabalho.

À UNIFESP pela oportunidade e conhecimento adquirido.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-ECM), ao Núcleo de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais (NAPCEM) e à equipe técnica do ICT-UNIFESP por proporcionarem a infraestrutura e apoio necessário para o desenvolvimento do projeto.

A todos que de alguma forma contribuíram para o sucesso desse trabalho.

RESUMO

A argila conhecida como bentonita é composta principalmente por minerais argilosos do grupo das esmectitas, que possuem um conjunto de propriedades únicas devido a sua alta capacidade de trocar cátions, como consequência das substituições isomórficas correlacionadas às características de suas estruturas de ordenação atômica. Essa alta capacidade de trocar cátions possibilita utilizar a argila bentonítica na remoção das toxinas e pigmentos presentes nos óleos vegetais e, para potencializar a capacidade de troca, submete-se a argila a um processo prévio denominada ativação ácida. Nesse processo, o tempo e a temperatura são variáveis a serem controladas para otimização da remoção das toxinas e pigmentos, e o entendimento da influência dessas variáveis no processo é o objetivo principal desse projeto de pesquisa. Para o desenvolvimento do projeto, diferentes amostras de uma mesma jazida de argila bentonítica foram caracterizadas química e mineralogicamente, e aquela com maior teor do argilomineral montmorilonita foi selecionada para o processo de ativação ácida. Utilizou-se a ferramenta estatística de Planejamento de Experimentos (do inglês, DOE - *Design of Experiments*) para determinar o efeito das variáveis temperatura e tempo na eficiência do processo de ativação ácida e, conseqüentemente, na eficiência do processo de clarificação dos óleos vegetais. A partir da análise de DRX (Difratometria de Raios X), FRX (Espectroscopia por Fluorescência de Raios X), MEV (Microscopia Eletrônica por Varredura) e distribuição granulométrica das diferentes amostras de argilas, selecionou-se uma dessas amostras para dar prosseguimento ao processo de ativação ácida. Com o plano de experimentos desenvolvido (DOE), submeteu-se essa amostra ao processo de ativação ácida, sob diferentes combinações de tempo e temperatura, e quantificou-se os efeitos das diferentes combinações no processo de clarificação do óleo, analisando-se a capacidade de remoção da clorofila. Adicionalmente, a argila ativada foi caracterizada por DRX, FRX, MEV, densidade aparente e acidez. Os resultados obtidos evidenciaram que as condições ótimas para o processo de ativação ácida foram tempo de 14 horas e temperatura de 100°C, possibilitando aumento da produtividade e manutenção da elevada qualidade de clarificação do óleo obtido. A metodologia utilizada de planejamento de experimentos (DOE) e determinação laboratorial das condições que otimizem o processo de clarificação representam ganhos em termos produtividade industrial, consumo de

reagentes e minimização da utilização de recursos naturais, qualificando-se como um controle de recebimento para as argilas neste setor industrial.

Palavras-chave: Bentonita; Montmorilonita; Óleos Vegetais; Clarificação; Ativação Ácida; Temperatura.

ABSTRACT

The clay known as bentonite is primarily composed of clay minerals from the smectite group, which exhibit a unique set of properties due to their high capacity for cation exchange, because of correlated isomorphous substitutions related to the characteristics of their atomic ordering structures. This high capacity for cation exchange enables the use of bentonite clay in removing toxins and pigments present in vegetable oils, and to enhance the exchange capacity, the clay is subjected to a preliminary process called acid activation. In this process, time and temperature are variables to be controlled to optimize the removal of toxins and pigments and understanding the influence of these variables on the process is the main objective of this research project. For the development of the project, different samples from the same bentonite clay deposit were chemically and mineralogically characterized, and the sample with the highest content of the clay mineral montmorillonite was selected for the acid activation process. The statistical tool of Design of Experiments (DOE) was used to determine the effect of temperature and time variables on the efficiency of the acid activation process and consequently on the efficiency of the vegetable oil clarification process. Based on the analysis of XRD (X-ray Diffraction), XRF (X-ray Fluorescence Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), and particle size distribution of different clay samples, one of these samples was selected to continue with the acid activation process. With the developed experimental plan (DOE), this sample was subjected to the acid activation process under different combinations of time and temperature, and the effects of the different combinations on the oil clarification process were quantified by analyzing the chlorophyll removal capacity. Additionally, the activated clay was characterized by XRD, XRF, SEM, apparent density, and acidity. The results showed that the optimal conditions for the acid activation process were a time of 14 hours and a temperature of 100°C, enabling increased productivity and maintenance of high-quality oil clarification. The methodology used for experimental design (DOE) and laboratory determination of conditions that optimize the clarification process represent gains in terms of industrial productivity, reagent consumption, and minimization of natural resource utilization, qualifying as a quality control measure for clays in this industrial sector.

Keywords: Bentonite; Montmorillonite; Vegetable Oils; Clarification; Acid Activation; Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Da esquerda para a direita estão os óleos de canola, milho, amendoim, cártomo e gergelim.....	19
Figura 2. Exemplo de reação de esterificação entre o glicerol e ácidos graxos, resultando em triacilgliceróis	20
Figura 3. Fluxograma do processo de obtenção do óleo vegetal, com destaque para o processo de refino	22
Figura 4. Fluxograma do processo de degomagem com água (a) e ácido (b)	23
Figura 5. Fluxograma do processo de desodorização de óleo	24
Figura 6. Fluxograma de um reator no processo de hidrogenação de óleos e gorduras	25
Figura 7. Arranjos de íons: (a) tetraedros de sílica e (b) octaedros de gibsita	28
Figura 8. Estrutura da montmorilonita	29
Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a bentonita <i>in natura</i> (a) e bentonita ativada (b)	33
Figura 10. Etapas da ativação e modificação da argila	35
Figura 11. Aparato utilizado nas ativações ácidas	43
Figura 12. Fluxograma do processo de ativação de uma argila	44
Figura 13. Difrátogramas de raios X para as amostras de argila bentonita <i>in natura</i> (M - montmorilonita, C - caulinita, Mc - muscovita, A - anfibólio e Q - quartzo)	48
Figura 14. Distribuição de tamanho de partículas das amostras das amostras de argila bentonita <i>in natura</i>	50
Figura 15 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras <i>in natura</i> de AB-1 em diferentes aumentos (a) 500 x e (b) 10000 x	52
Figura 16. Difrátogramas de raios X para as amostras de argila ativada (M - montmorilonita, C - caulinita, A - anfibólio e Q - quartzo)	54
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra ativada AA-1, AA-2 e AA-3 com aumento 3000 x.....	56
Figura 18. Análise de DOE da remoção de clorofila.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento dos ensaios	42
Tabela 2. Resultados de fluorescência de raios x para as amostras de argila bentonita <i>in natura</i>	50
Tabela 3. Resultados de D10, D50 e D90 (em μm) para as amostras de argila bentonita <i>in natura</i>	51
Tabela 4. Resultados de fluorescência de raios X para as amostras ativadas	55
Tabela 5. Resultados de densidade, acidez e remoção de clorofila.....	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB	Argila bentonita
AOCS	American Oil Chemists' Society
CEC / CTC	<i>Cation Exchange Capacity</i> / Capacidade de Troca Catiônica
DOE	Design of Experiments
DRX	Difratometria de raios-x
FRX	Fluorescência de raios-x
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared</i> / Infravermelho com Transformada de Fourier
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MAS-NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
O	Octaédrica / Octaedro
ODS	Objetivo do Desenvolvimento Sustentável
PET	Polietileno Tereftalato
PF	Perda ao fogo
pH	Potencial hidrogeniônico
T	Tetraédrica / Tetraedro
UV-Vis	Região ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Al ³⁺	Cátion de Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Ba	Bário
Be	Berílio
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
cm	Centímetro
Cs	Césio
Cu	Cobre
Fe ^{3+/2+}	Cátion de Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro (III) / Óxido Férnico
Fr	Frâncio
g	Gramas (unidade de peso)
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
h	Hora
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ O	Água / Óxido de Dihidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ O ⁺	Cátion de hidroxônio
K	Potássio
kV	Quilovolt
Li	Lítio
mA	Miliampére
Kg/cm ³	Quilograma por centímetro cúbico
K ₂ O	Óxido de Potássio
Mg	Magnésio
Mg ²⁺	Cátion de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
mL	Mililitros
MnO	Óxido de Manganês

Na	Sódio
NaOH	Cloreto de Sódio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
nm	Nanômetro
O ²⁻	Íon de Oxigênio
ppm	Parte por milhão
P ₂ O ₅	Pentóxido de difósforo
Rb	Rubídio
Rd	Radônio
Sr	Estrôncio
Si	Silício
Si ⁴⁺	Cátion de Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
SiO ₄ ⁴⁻	Silicato
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Zn ²⁺	Cátion de Zinco
°C	Temperatura em graus Celcius
Å	Angstrom
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Óleos vegetais.....	19
3.1.1 Processo de obtenção do óleo vegetal.....	22
3.1.2 Processo de clarificação do óleo vegetal.....	25
3.2 Minerais argilosos.....	27
3.2.1 Argilominerais expansíveis.....	29
3.2.2 Argilas clarificantes.....	31
3.2.3 Processo de ativação ácida de argilas bentoníticas.....	33
3.2.4 Variáveis do processo de ativação ácida.....	36
3.2.5 Aplicações industriais das argilas bentoníticas ativadas.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Materiais.....	40
4.2 Métodos.....	40
4.2.1 Etapa 1 – Preparação, Caracterização e Seleção da Matéria-Prima...40	
4.2.2 Etapa 2 – Ativação ácida variando-se o tempo e a temperatura.....41	
4.2.3 Etapa 3 – Caracterização do Produto Ativado e Análise da eficiência do processo.....44	
4.2.4 Tratamento Estatístico – DOE e Regressão Linear.....46	
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Etapa 1: Caracterização e definição da matéria prima.....47	
5.1.1 Difratomia de raios x.....47	
5.1.2 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X.....49	
5.1.3 Distribuição de Tamanho de Partículas.....50	
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....51	
5.2 Etapa 2: Eficiência da reação sob variação do tempo e temperatura de reação.....52	
5.3 Etapa 3: Caracterização do produto ativado e Análise da eficiência do processo.....53	

5.3.1	Difração de raios X.....	53
5.3.2	Espectroscopia por Fluorescência de Raios X.....	54
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
5.3.4	Densidade Aparente, Acidez e Remoção de Clorofila.....	58
5.4	Considerações finais	60
6	CONCLUSÃO	63
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	65
8	REFEFÊNCIAS.....	67

1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais desempenham um papel fundamental na indústria alimentícia e cosmética devido às suas propriedades nutricionais e funcionais. Esses óleos são ricos em ácidos graxos essenciais, vitaminas lipossolúveis e antioxidantes, que contribuem para a saúde humana. Além disso, eles possuem características funcionais importantes, como a capacidade de emulsionar, lubrificar e conferir textura aos alimentos e produtos cosméticos. Portanto, os óleos vegetais são amplamente utilizados na produção de alimentos saudáveis, suplementos nutricionais, produtos de cuidados pessoais e cosméticos (Alves, 2017).

No entanto, os óleos vegetais podem conter impurezas que afetam sua qualidade e estabilidade. Essas impurezas incluem pigmentos naturais, resíduos de pesticidas, compostos voláteis indesejáveis e substâncias oxidativas. A clarificação dos óleos vegetais é um processo essencial para remover essas impurezas e melhorar sua qualidade. A argila bentonítica tem sido amplamente utilizada como adsorvente na clarificação desses óleos devido à sua alta capacidade de adsorção e baixo custo. Ela é uma argila natural composta principalmente por montmorilonita, que possui uma estrutura lamelar com espaços interlamelares capazes de adsorver moléculas orgânicas indesejadas (Zimmermann, 2018).

Existem diferentes métodos para ativar a argila bentonítica antes de sua aplicação na clarificação de óleos vegetais. A ativação da argila pode ser realizada por meio de tratamentos térmicos, tratamentos químicos ou uma combinação de ambos. A ativação térmica é geralmente realizada aquecendo a argila a temperaturas elevadas, o que provoca a desidroxilação da montmorilonita e a formação de espaços interlamelares maiores. Já a ativação química envolve o uso de ácidos fortes, como H_2SO_4 , para modificar a estrutura da argila e aumentar sua capacidade de adsorção. O tempo e a temperatura são fatores críticos nesse processo de ativação, pois influenciam diretamente a eficiência da argila bentonítica na clarificação dos óleos vegetais (Carvalho, 2020).

Neste trabalho, estudou-se o efeito do tempo e da temperatura no processo de ativação ácida da argila, visando aumentar a eficiência do processo de clarificação, aumentar a produtividade e/ou reduzir custos, com manutenção da elevada qualidade de clarificação do óleo obtido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal desse projeto de pesquisa é analisar a influência das variáveis tempo e temperatura no processo de ativação ácida com H_2SO_4 de uma argila bentonítica a fim de estabelecer uma condição ótima para máxima eficiência no processo de clarificação dos óleos vegetais.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos traçados são:

- a) Caracterizar quimicamente e mineralogicamente amostras de argilas bentoníticas comerciais, selecionando a mais adequada ao processo de ativação ácida;
- b) Estudar o efeito das variáveis tempo e temperatura no processo de ativação ácida, utilizando o método de Planejamento de Experimentos (DOE - *Design of Experiments*);
- c) Caracterizar química e mineralogicamente amostras de bentonitas ativadas sob diferentes condições de tempo e temperatura, comparando-as com as amostras *in natura*;
- d) Estabelecer a eficiência da resposta dada pelo Planejamento de Experimentos (DOE - *Design of Experiments*) sobre as condições ótimas de processo, considerando a relação custo/benefício e a facilidade operacional;
- e) Controlar a densidade aparente, a acidez e a remoção de clorofila dos óleos clarificados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Óleos vegetais

Os óleos comestíveis vegetais brutos são produzidos por compressão e extração das sementes/frutos de soja, algodão, gergelim, coco, azeitona, açafrão, girassol, milho, colza, cártomo, mostarda, amendoim e palma (Mounts, 1981). Na Figura 1 estão ilustrados alguns tipos de óleo.

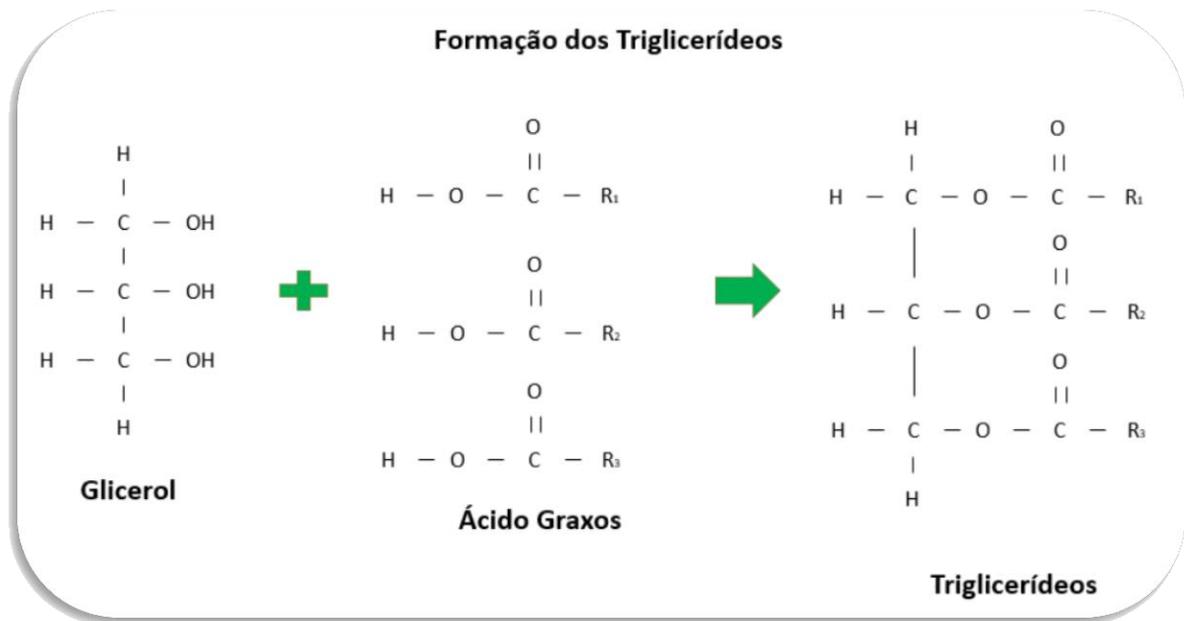


Fonte: Receitas de Minuto, 2024

Figura 1. Da esquerda para a direita estão os óleos de canola, milho, amendoim, cártomo e gergelim

Segundo Reda e Carneiro (2007), atualmente os óleos vegetais são os principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços de todo o óleo extraído é utilizado em produtos que fazem parte da alimentação humana.

Os componentes dos óleos vegetais são insolúveis em água (hidrofóbicos) e constituídos principalmente de ésteres de triacilgliceróis, resultante de reações de esterificação entre o glicerol e três moléculas de ácidos graxos, como mostrado na Figura 2 (Reda; Carneiro, 2007; Patricio; Hotza; Noni, 2014).



Fonte: A autora (2023)

Figura 2. Exemplo de reação de esterificação entre o glicerol e ácidos graxos, resultando em triacilgliceróis

Conforme a espécie de oleaginosa, são observadas variações na composição química do óleo vegetal, alterando-se a relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes (Patricio; Hotza; Noni, 2014). Geralmente mais de 95% são triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis (importantes como emulsionantes). Além desses componentes, também estão presentes os ácidos graxos livres, o tocoferol (importante antioxidante), as proteínas, os esteróis e as vitaminas (Faria *et al.*, 2002).

Segundo Moretto *et al.* (2002), os ácidos graxos são ácidos carboxílicos compostos por longas cadeias carbônicas, podendo ser saturados ou insaturados. Quando saturados, os átomos de carbono possuem apenas ligações simples e limitada atividade química; já os ácidos graxos insaturados apresentam uma ou mais ligações duplas na sua estrutura e, portanto, são mais reativos e propensos à oxidação.

O óleo vegetal bruto contém menos de 5% de não gliceróis, enquanto o óleo refinado contém menos de 2%. Quando refinados, alguns desses componentes são completamente removidos e outros ainda permanecem na composição. A permanência desses compostos, mesmo que em quantidades residuais, pode interferir nas propriedades finais do produto, tais como odor desagradável, sabor

acentuado e/ou cor indesejável, além de afetar a oxidação, ou não, do produto final. (Moretto *et al.*, 2002)

As impurezas presentes no óleo bruto, tais como os ácidos graxos livres e outros compostos tais como clorofilas e carotenoides (presentes nos espécimes vegetais) que são prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, são removidas por meio do processo de refino, que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o clareamento, a desacidificação e a desodorização (Figueredo *et al.*, 2014).

De acordo com Bayram *et al.* (2021), a clorofila e os carotenóides são os principais pigmentos presentes nos óleos vegetais. Segundo Patricio, Hotza e Noni, (2014), estudos em ampla variedade de plantas mostraram que os pigmentos de clorofila são os mesmos, a diferença de cor nos óleos vegetais se deve à presença e distribuição de outros compostos pigmentantes, como os carotenóides, que sempre acompanham a clorofila.

As moléculas de clorofila são sensíveis à luz e oxidam os óleos vegetais quando esses são expostos à luz. Essas reações degradam as propriedades do óleo e o tornam impróprio para consumo (Patricio; Hotza; Noni, 2014).

Segundo Pêcego (2014), é possível determinar por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) a clorofila presente nos óleos vegetais, pois a clorofila possui um espectro de absorção característico, permitindo uma fácil identificação nos comprimentos de ondas de 630, 662, 668, 670, 672 e 710 nm.

Ainda de acordo com Pêcego (2017), a partir do método AOCS (do inglês, *American Oil Chemists' Society*) Cc 13d-55 é possível identificar a concentração de clorofila presente na amostra segundo a Equação 1, sendo A a absorbância no comprimento de onda respectivo (nm), L o comprimento da cubeta (cm) e F o fator específico de cada espectrofotômetro.

$$Clorofila_{(ppm)} = \frac{A_{(670)} - \frac{(A_{630} + A_{710})}{2}}{F * L} \quad (1)$$

Os carotenoides, são pigmentos em óleos vegetais que lhes conferem a cor amarela, vermelha ou púrpura, dependendo da sua composição química, que pode ser bastante variada. O mais importante dos carotenoides é o betacaroteno, precursor

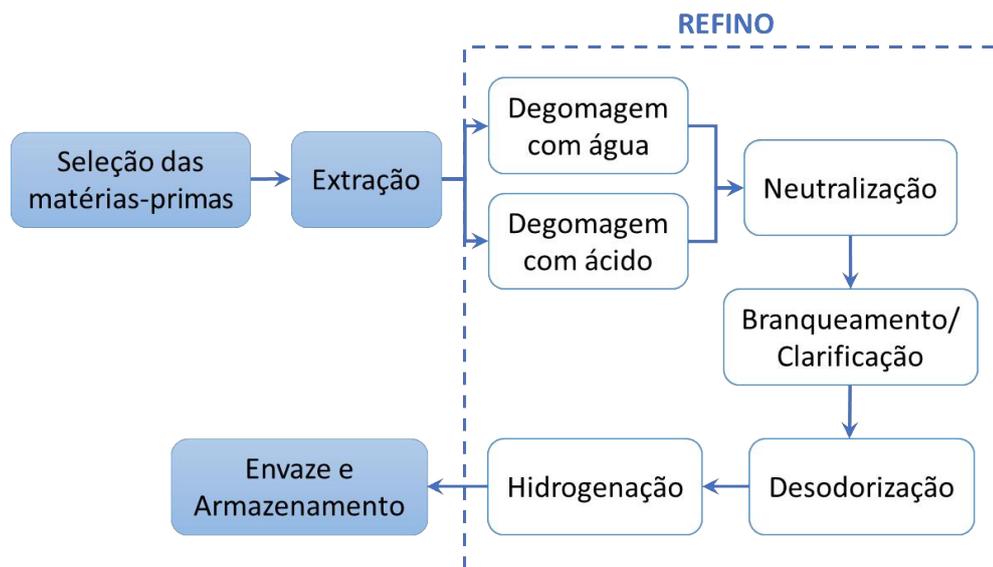
da vitamina A (Ferri, 1979). Segundo Patricio, Hotza, Noni (2014), os carotenoides são estáveis em meio alcalino e instáveis aos ácidos, ao calor e à oxidação, além de insolúveis em água e solúveis em gorduras.

A necessidade de se retirar a clorofila é decorrente de aspectos relacionados à qualidade final do óleo, enquanto a extração do betacaroteno é um aspecto exclusivamente comercial, sendo removido para deixar o óleo límpido, sem a cor vermelho alaranjada característica desse composto (Patricio; Hotza; Noni, 2014).

Com o advento das embalagens transparentes (PET - polietileno tereftalato) intensificaram-se os esforços para se remover as clorofilas e os carotenoides dos óleos vegetais, a fim de evitar que a presença desses compostos pigmentantes e possíveis de serem oxidados, acentuem a coloração indesejada e possam comprometer o aspecto visual do produto (Abedi; Amiri; Sahari, 2020).

3.1.1 Processo de obtenção do óleo vegetal

O processo industrial de obtenção de óleo vegetal envolve várias etapas, desde a extração da matéria-prima até a obtenção do óleo refinado e pronto para uso. A Figura 3 apresenta uma visão geral desse processo.



Fonte: A autora (2023)

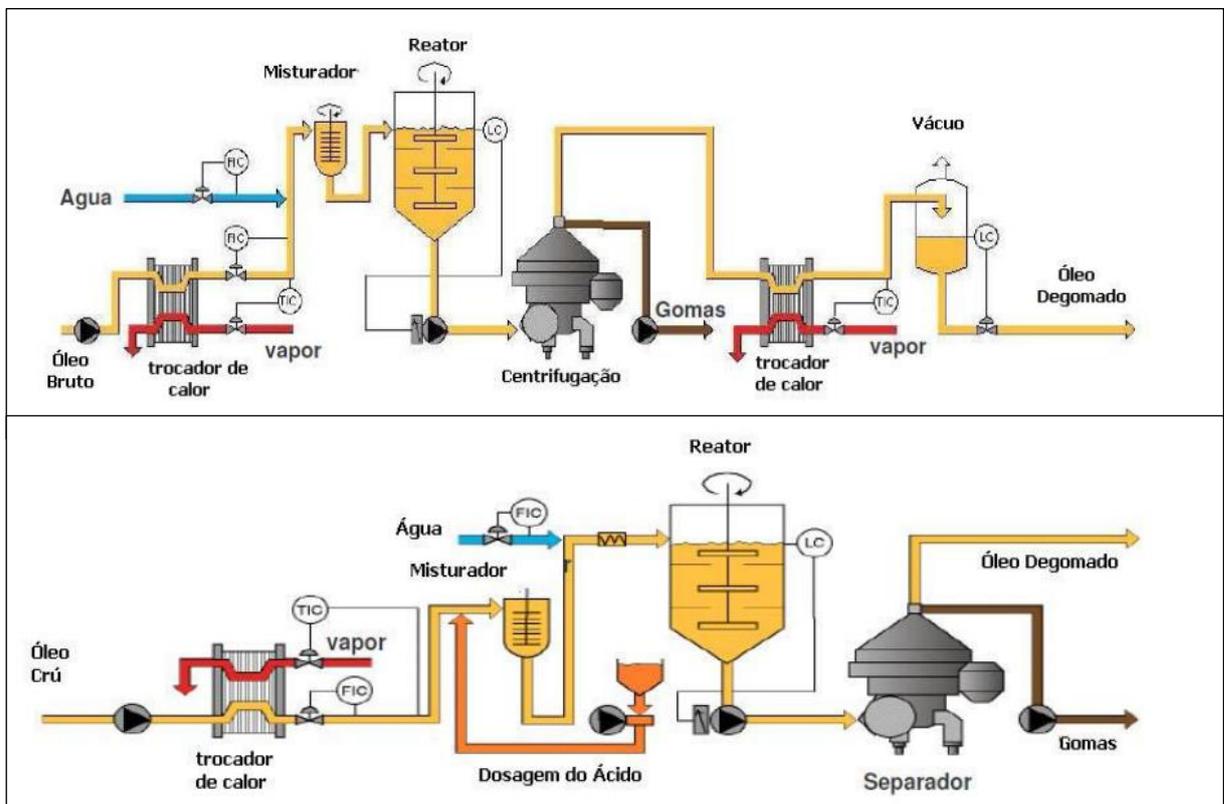
Figura 3. Fluxograma do processo de obtenção do óleo vegetal, com destaque para o processo de refino

O primeiro passo do processo de obtenção do óleo vegetal é selecionar a matéria-prima adequada, que pode ser sementes, frutos ou outras partes de plantas que contenham óleo em quantidades significativas. Exemplos incluem soja, canola, girassol, milho, azeitonas, entre outros.

A extração do óleo é geralmente feita por prensagem ou utilizando solvente. Na prensagem, as sementes ou frutos são esmagados mecanicamente para liberar o óleo. No processo de solvente, um solvente como o hexano é utilizado para extrair o óleo das matérias-primas.

Após a extração, o óleo bruto contém impurezas, como resíduos de solvente, ácidos graxos livres, pigmentos e compostos indesejados. O processo de refino é usado para purificar o óleo. Envolve etapas como a degomagem, neutralização, branqueamento/clarificação, desodorização e hidrogenação (opcional).

A degomagem é realizada para a remoção de fosfatídeos (gomas) e pode ser feita usando água ou ácido fosfórico, essa etapa está ilustrada nas Figuras 4 (a) e (b). Na neutralização, os ácidos graxos livres são neutralizados com soda cáustica.



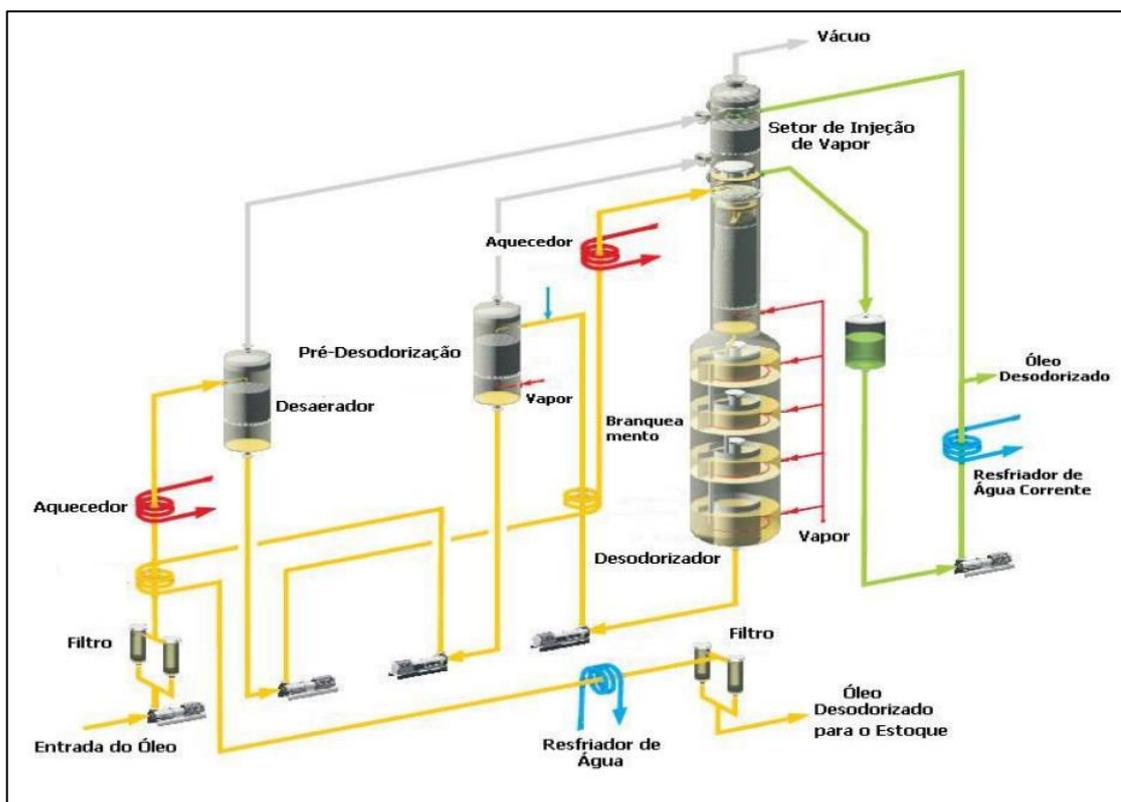
Fonte: Bragante (2009)

Figura 4. Fluxograma do processo de degomagem com água (a) e ácido (b)

Na etapa de branqueamento/clarificação ocorre a remoção de pigmentos indesejados e compostos coloridos através do uso de argilas adsorventes. Nesta etapa são empregadas argilas clarificantes, contendo argilominerais capazes de aderirem aos compostos pigmentantes indesejados e naturais do óleo, os carotenóides, removendo-os, tornando o óleo visualmente mais comercializável (Souza *et al.*, 2019).

Segundo Patricio, Hotza e Noni (2014), a clorofila, um composto fotossensível que acelera a degradação do óleo, também é removida nessa etapa. De acordo com Aboissa (2002), a clarificação tem ainda a função de corrigir possíveis falhas durante o processo de degomagem e neutralização, facilitando o processo subsequente de desodorização.

Na desodorização o óleo é aquecido em altas temperaturas para remover compostos voláteis indesejados que causam odores e sabores indesejáveis. Esse processo está ilustrado na Figura 5.

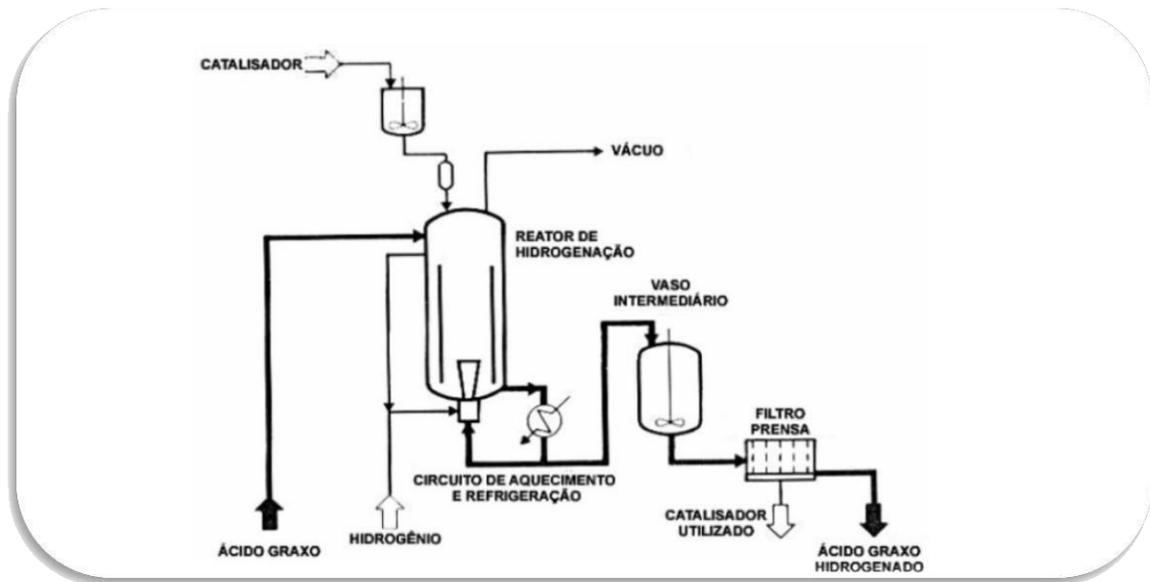


Fonte: Bragante (2009)

Figura 5. Fluxograma do processo de desodorização de óleo

Alguns óleos vegetais insaturados passam por um processo de hidrogenação para torná-los mais sólidos à temperatura ambiente. Isso é comum na produção de margarina e gorduras para fritura. Esse processo está ilustrado na Figura 6.

Após o refino, o óleo é envasado em recipientes adequados e armazenado sob condições controladas para garantir a sua qualidade e estabilidade.



Fonte: Bragante (2009)

Figura 6. Fluxograma de um reator no processo de hidrogenação de óleos e gorduras

O processo industrial de obtenção de óleo vegetal visa produzir um produto final de alta qualidade, livre de impurezas e com características sensoriais desejadas. A escolha da matéria-prima, os métodos de extração e os processos de refino podem variar dependendo do tipo de óleo a ser produzido e das especificações do produto final desejado.

3.1.2 Processo de clarificação do óleo vegetal

A clarificação de óleos vegetais é um processo fundamental na indústria alimentícia, uma vez que está diretamente relacionada à qualidade do produto final. A presença de impurezas e substâncias indesejáveis nos óleos vegetais pode comprometer sua estabilidade, sabor, aroma e até mesmo a segurança alimentar. Além disso, a clarificação contribui para a remoção de resíduos sólidos e sedimentos presentes nos óleos vegetais, melhorando sua aparência e aspecto visual. Portanto,

a importância desse processo reside na garantia da pureza e qualidade dos óleos vegetais utilizados na produção de alimentos (Queiroga, 2019; Ribeiro, 2019; Guimarães, 2019; Lacerda; Macêdo; Sousa, 2022).

Dentre os principais métodos de clarificação utilizados na indústria alimentícia, destaca-se a aplicação da argila bentonítica como agente clarificante. A argila bentonítica é um material natural composto principalmente por montmorilonita, que possui propriedades adsorventes capazes de remover impurezas e substâncias indesejáveis presentes nos óleos vegetais (Costa, 2017).

Vale salientar que a bentonita não age somente na remoção dos componentes coloridos, mas também na remoção de traços de metais, fosfolipídios, sabões e peróxidos (Paiva; Morales; Díaz, 2007).

A capacidade das bentonitas de aderirem aos pigmentos indesejados dos óleos vegetais, minerais e animais, está intimamente relacionada à estrutura lamelar do argilomineral montmorilonita, que apresenta alta capacidade de adsorção. A adsorção ocorre através da troca iônica entre os cátions presentes na superfície da argila e as impurezas presentes no óleo vegetal. Além disso, a argila bentonítica apresenta uma grande área superficial e porosidade, o que contribui para sua eficiência na remoção de impurezas (Ribeiro, 2018).

Essa capacidade pode ser potencializada com o tratamento prévio da argila utilizando ácidos, tais como sulfúricos ou clorídricos, em um tratamento denominado ativação ácida (Foletto *et al.*, 2001). Esse processo, que utiliza tempo e temperatura como variáveis, é seguido por uma etapa de lavagem para remover o excesso de ácido. A ativação promove alterações na estrutura da argila, resultando em um aumento na área superficial e na porosidade, o que melhora sua capacidade de adsorção. Além disso, a ativação também pode alterar a carga superficial da argila, tornando-a mais eficiente na remoção de impurezas polares (Bezerra, 2020).

Adicionalmente, a argila bentonítica apresenta baixo custo, grande disponibilidade e boa eficiência na clarificação de óleos vegetais (Costa, 2017).

O Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) de nº 12.5 cita que possui como objetivo a redução significativa da geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso, e isso pode ser feito com o aumento da capacidade de adsorver as impurezas do óleo, cada vez mais reduzindo a quantidade que deverá ser utilizada no refino do óleo.

3.2 Minerais argilosos

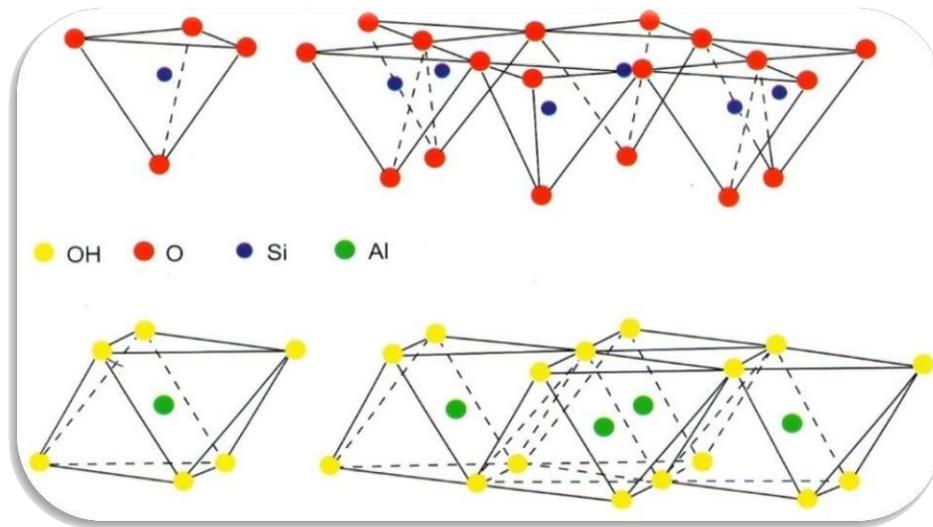
De acordo com Deer, Howie e Zussman (2013), os silicatos são os minerais mais comuns na crosta terrestre. Todos os silicatos são baseados em unidades tetraédricas compostas de um átomo central de Si^{4+} ligado a quatro átomos de O^{2-} circundantes, mais comumente conhecido como tetraedros de sílica (SiO_4^{4-}).

Segundo Klein e Hurlbut (1993), diferentes famílias de minerais de silicato baseiam-se nas numerosas maneiras pelas quais esses tetraedros podem ser combinados, seja como tetraedros isolados (por exemplo, olivina), cadeias simples ou duplas de tetraedros (por exemplo, ortopiroxeno), como uma estrutura interligada tridimensional (por exemplo, feldspato, quartzo) ou como folhas (por exemplo, mica, talco, caulinita, illita, montmorilonita). Dentro destes diferentes grupos, as argilas apresentam estrutura cristalina em folhas, denominados filossilicatos.

Durante o intemperismo sobre rochas magmáticas, o feldspato é alterado pelo processo de hidrólise, resultando na formação de minerais argilosos, como as caulinitas (principal constituinte das argilas caulínicas e caulins) e esmectitas (minerais essenciais nas argilas bentoníticas). As argilas, sendo recursos naturais, podem conter outros minerais acessórios, como o quartzo (SiO_2), óxidos metálicos (Al_2O_3 , MgO etc.), além de matéria orgânica (Kerr, 1995).

Segundo Guggenheim e Martin (1995), a argila é proveniente de uma rocha natural (argilito) ou de um sedimento, com diâmetro equivalente de partículas inferior a $5 \mu\text{m}$ e composta essencialmente por partículas de argilomineral; são materiais inorgânicos que podem conter uma grande quantidade de materiais orgânicos.

As propriedades que definem a composição dos minerais argilosos são derivadas de sua composição química, do arranjo cristalino dos átomos, dos íons adsorvidos e das forças que os unem (Benjamin, 2004). As unidades cristalinas básicas dos argilominerais se unem para formar a folha de tetraedros de sílica e folha de octaedros de alumínio ou magnésio, que consiste em alumínio em torno de seis unidades de hidroxila. Os arranjos octaédricos combinam-se para formar uma folha de gibsite (se o alumínio é cátion principal) ou folha de brucita (se o magnésio é cátion principal) (Benjamin, 2004) (Figura 7).



Fonte: Benjamin (2004)

Figura 7. Arranjos de íons: (a) tetraedros de sílica e (b) octaedros de gibbsite

Com base no número e nas disposições de camadas tetraédricas (T) e octaédricas (O) presentes na estrutura do argilomineral, eles são divididos em duas categorias:

(a) argilominerais 1:1 ou argilominerais do tipo T-O

Minerais constituídos por uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica; as folhas são unidas pelo compartilhamento de íons O^{2-} . Os argilominerais caulinita e a haloisita são exemplos nesta categoria. A caulinita é um mineral argiloso 1:1 com fórmula química $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ (Perry, 2011).

(b) argilominerais 2:1 ou argilominerais do tipo T-O-T

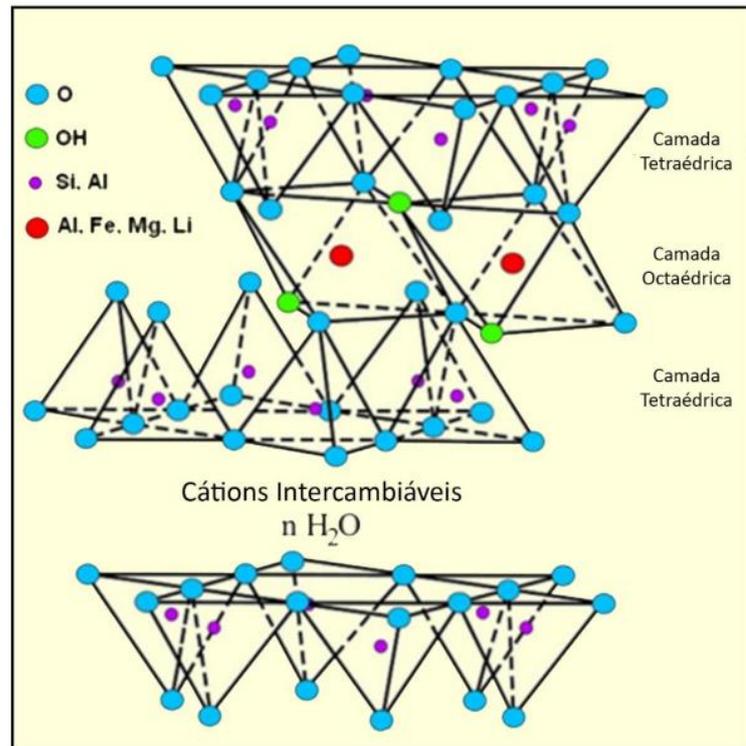
Os argilominerais do tipo T-O-T, como a montmorilonita e a illita, apresentam uma estrutura de camadas em que uma camada de tetraedros (T) de sílica está ligada a duas camadas de octaedros (O) de alumínio.

A diferença na composição de minerais argilosos ocorre com muita frequência quando há substituição de cátions dentro da estrutura mineral. A substituição de Si^{4+} , Al^{3+} e Mg^{2+} ocorre por outros cátions com raios iônicos comparáveis em suas respectivas folhas tetraédricas e octaédricas, devido ao intemperismo geológico. Conseqüentemente, no centro do tetraedro, ocorre a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} sem alterar a estrutura básica do cristal. Além disso, no octaedro, os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} são substituídos pelos íons como $Fe^{3+/2+}$ e Zn^{2+} .

Este processo é conhecido como substituição isomórfica, na qual um cátion estrutural é substituído por outro de tamanho semelhante, resultando em um

desbalanceamento de cargas negativas e positivas em minerais de argila. Para manter a neutralidade após substituição isomórfica, é comum a adsorção superficial de cátions na superfície basal dos argilominerais (Deer; Howie; Zussman, 2013).

Para que haja o balanceamento de cargas, íons Na^+ e Ca^{2+} se inserem entre as unidades T-O-T (ligações mais fracas), como apresentado na Figura 8.



Fonte: Natarelli (2019)

Figura 8. Estrutura da montmorilonita

Na montmorilonita, que é um mineral do tipo T-O-T, há substituições octaédricas de Al^{3+} por Mg^{2+} e substituições tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} .

3.2.1 Argilominerais expansíveis

Os argilominerais expansíveis apresentam maior interesse comercial para uso como clarificantes. Eles são conhecidos pela expansão intercamadas quando entram em contato com a água, podendo expandir (Pohl, 2011).

Os membros mais proeminentes deste grupo são montmorilonita, beidellita, nontronita e saponita, além da vermiculita. Os cristais de montmorilonita, por exemplo, em forma de placas sobrepostas, resultam em expansão quando há interposição de

moléculas no espaçamento basal interplacas (Pohl, 2011). Isso permite um espaço variável entre as camadas, que é ocupado por cátions trocáveis e água. Portanto, os cátions e a água trocáveis podem facilmente entrar no espaço entre camadas, resultando na expansão de camadas que podem variar de 9,6 Å a 20 Å.

Na montmorilonita, que constitui o principal argilomineral das denominadas argilas bentoníticas, ocorre substituição isomófica nas camadas octaédricas e tetraédricas, dando-se origem às cargas negativas. A magnitude da carga negativa depende do número de átomos/íons substituídos (Uddin, 2008). Elas são tipicamente neutralizadas pela adsorção de cátions alcalinos trocáveis (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) ou alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Rd) em solução aquosa. A fórmula estrutural geral do grupo esmectita de minerais argilosos é $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n (\text{H}_2\text{O})$ (Uddin, 2008).

Para Murray (2006), a estrutura, composição química e íons trocáveis do argilomineral, são responsáveis por suas várias propriedades únicas, como alta capacidade de troca catiônica, alta área de superficial e alta capacidade de adsorção. A quantidade de cátions necessária para equilibrar a deficiência de carga induzida por essas substituições é referida como a capacidade de troca catiônica (CTC ou CEC – do inglês, *cation exchange capacity*). O CEC para a montmorilonita varia de 80 a 100 mEq por 100 gramas do argilomineral (Murray, 2006).

A bentonita consiste em 98% de montmorilonita e é geologicamente formada pela divitrificação *in-situ* de cinzas vulcânicas ou por intemperismo mecânico e químico da rocha mãe, na maioria das vezes na presença de água (Odom, 1984). Segundo Silva (2008), o nome bentonita é dado devido à localização do primeiro depósito comercial deste tipo de argila plástica encontrada no Estados Unidos, uma jazida em Fort Benton.

Os diferentes tipos de bentonita são encontrados com base em seus respectivos elementos dominantes, como potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca) e alumínio (Al). Para fins industriais, existem três classes principais de bentonitas: bentonita de sódio, cálcio e potássio (Odom, 1984).

A bentonita sódica expande-se em condições úmidas, pois absorve a água até várias vezes a sua massa seca. Por ter excelentes propriedades coloidais é frequentemente utilizada na composição de lamas para perfuração de poços de petróleo e gás, e em sondagens de solo para investigações geotécnicas e ambientais. Devido à sua capacidade de inchaço, a bentonita sódica é usada como selante, uma

vez que oferece uma barreira auto selante e de baixa permeabilidade. Melhoria do desempenho reológico ou de vedação são possíveis após várias modificações superficiais da bentonita sódica, por exemplo, com a adição de polímeros (Lagaly, 1995).

A bentonita cálcica é um material reconhecido por sua capacidade de adsorver íons, gorduras e óleos. Por meio de um processo de troca iônica chamado beneficiamento de sódio ou ativação de sódio, a bentonita cálcica pode ser transformada em bentonita de sódio, adquirindo muitas características mais interessantes, como maior capacidade de troca de cátions e maior atividade na clarificação de óleos (Lagaly, 1995).

Essa transformação é relevante, pois a bentonita de sódio é frequentemente preferida em várias aplicações devido às suas propriedades únicas, como sua capacidade de expansão e maior eficácia na adsorção de substâncias indesejadas. Portanto, a capacidade de converter bentonita cálcica em bentonita de sódio amplia suas possíveis utilizações em diferentes contextos industriais e de purificação.

Também conhecida como bentonita de potássio ou K-bentonita, a bentonita de potássio é formada a partir da alteração de cinzas vulcânicas e similarmente a uma argila ilítica rica em potássio (Odom, 1984).

3.2.2 Argilas clarificantes

As argilas clarificantes de óleo vegetal são utilizadas para remover impurezas, como pigmentos, ácidos graxos livres, proteínas e outros compostos orgânicos do óleo vegetal. Essas impurezas podem afetar a qualidade, a estabilidade e o sabor do óleo e, por isso, é importante removê-las. As argilas clarificantes são um tipo de adsorvente que se ligam às impurezas presentes no óleo, removendo-as.

Existem diferentes tipos de argilas clarificantes disponíveis no mercado, como a bentonita, a atapulgita e o caulim. Cada tipo de argila tem características diferentes e é escolhida de acordo com o tipo de óleo que será clarificado e as impurezas presentes. Um exemplo de uso das argilas clarificantes é na indústria de óleos comestíveis, na qual o óleo de soja, óleo de girassol e outros óleos vegetais são clarificados para remover impurezas antes de serem embalados e vendidos ao consumidor final. Além disso, as argilas clarificantes são utilizadas na produção de biodiesel, na qual o óleo vegetal usado é transformado em combustível. Neste caso,

as argilas clarificantes são utilizadas para remover impurezas do óleo usado antes de ser transformado em biodiesel (Patricio; Hotza; Noni, 2014).

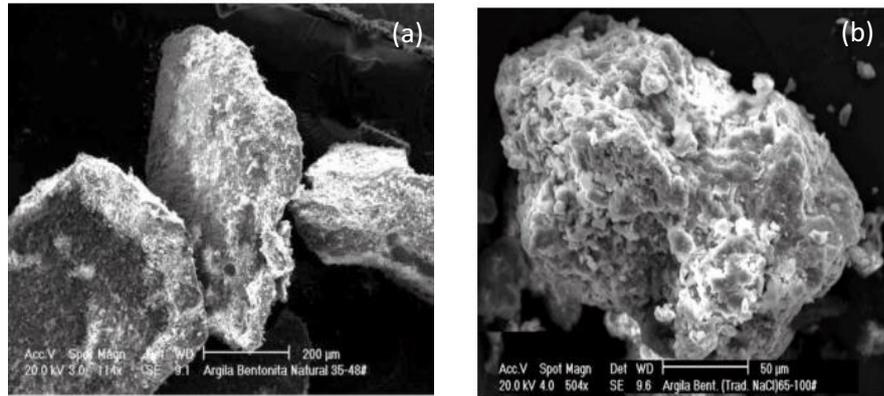
Outro exemplo de uso das argilas clarificantes é na produção de cosméticos e produtos de cuidados pessoais, como sabonetes, cremes e loções. As argilas clarificantes são utilizadas para remover impurezas dos óleos vegetais utilizados como ingredientes nesses produtos, melhorando a qualidade e a aparência destes. (Patricio; Hotza; Noni, 2014). Argilas bentoníticas, são amplamente utilizadas para clarificação de óleos vegetais, minerais e animais.

De acordo ainda com Patricio, Hotza e Noni (2014) com o avanço da tecnologia, foi possível observar que quando a bentonita é submetida a tratamentos químicos e/ou termoquímicos sua estrutura se modifica, intensificando sua característica adsorvente.

A composição química da argila desempenha um papel fundamental na clarificação de óleos vegetais e determinados componentes químicos podem influenciar diretamente a eficiência do processo de ativação ácida. A presença de óxidos metálicos, como o ferro e o alumínio, comuns na composição química da argila bentonítica, podem afetar sua atividade catalítica durante o processo de ativação com H_2SO_4 (Lima, 2018). Além disso, segundo Costa (2017), a composição química também pode afetar outras propriedades da argila, como sua capacidade de adsorção e sua estabilidade térmica.

Segundo Silva *et al.* (2012), tratamentos em argilominerais utilizando ácidos inorgânicos de alta concentração (ácido sulfúrico ou ácido clorídrico), em temperaturas acima daquela do ambiente, são designados processos de ativação ácida de argilas. Este tratamento pode substituir os cátions adsorvidos na superfície e/ou presentes em ambos os sítios tetraedrais e octaedrais. Tal processo geralmente aumenta a área superficial específica e a acidez dos argilominerais.

O argilomineral submetido ao tratamento de ativação ácida apresenta características superficiais alteradas (Figura 9), sendo que a estrutura e composição química da argila podem também apresentar pequenas alterações. Na Figura 9(b) é possível observar que a superfície da partícula após ativação ácida torna-se mais porosa e rugosa.



Fonte: Adaptado por Rodrigues, Silva e Silva (2004)

Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a bentonita *in natura* (a) e bentonita ativada (b)

É importante considerar as limitações do processo de clarificação de óleos vegetais, como a possibilidade de adsorção excessiva de compostos desejáveis, vitaminas e antioxidantes, e a necessidade de um controle adequado das condições de ativação para evitar a degradação da argila (Bezerra, 2020).

3.2.3 Processo de ativação ácida de argilas bentoníticas

De acordo com Noyan, Oenal e Sarikaya (2007), devido à ampla aplicação no branqueamento de óleo vegetal, a bentonita ativada é chamada de “terra clarificante”. Ainda, segundo Foletto (2001), o termo “*bleaching earths*” (argilas clarificantes ou descorantes), refere-se as argilas que, naturais ou ativadas, possuem características capazes de adsorver aquelas substâncias que atuam na coloração dos óleos, sendo considerado um mineral ativado, aquele cuja estrutura, é modificada por meio de tratamento térmico e/ou químico, de forma a torná-lo usual para determinadas aplicações que anteriormente não eram possíveis.

Segundo Komadel (2003), uma das modificações químicas mais comuns das argilas, usadas para fins industriais e científicos, é a sua ativação ácida. Este consiste no tratamento da argila com uma solução ácida, geralmente HCl ou H₂SO₄. A principal tarefa é obter material parcialmente dissolvido com maior área superficial específica, porosidade e acidez superficial.

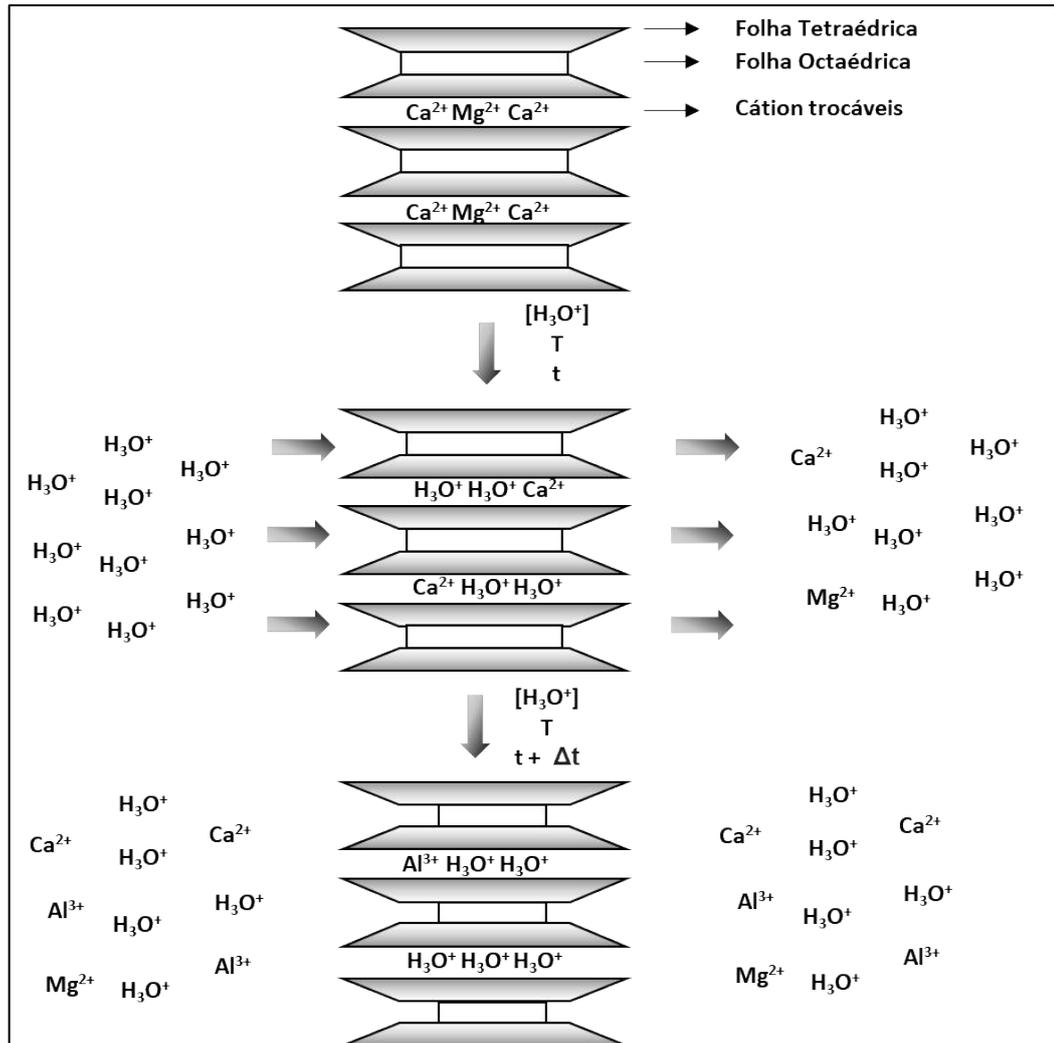
Os principais métodos utilizados para realizar a ativação da argila bentonítica com ácidos são o método convencional e o método modificado. No método convencional, segundo Mandarino e Roessing (2001), o processo de ativação ácida

da argila consiste basicamente em uma mistura de água, argila e ácido (geralmente ácido sulfúrico), formando, assim, a lama, com proporções já determinadas, em um reator. A lama é submetida ao aquecimento e agitação por um tempo e temperatura determinados. Após a ativação desse material, é necessário retirar o excesso de ácido, assim a lama passa por um processo de filtração tipicamente realizado em filtro prensa e lavagem com água. Após a lavagem, a argila é seca, moída e embalada.

Já no método modificado, são adicionados agentes ativadores, como sais de amônio quaternário, que aceleram as reações químicas e reduzem o tempo necessário para a ativação. No entanto, esse método apresenta como desvantagem um maior custo e a necessidade de um controle mais rigoroso das condições de reação (Lucas, 2019).

Os objetivos principais da ativação são dissolver as impurezas (calcita ou gipsita) presentes na bentonita, substituir os cátions adsorvidos na estrutura cristalina do mineral por cátions hidroxônio (H_3O^+), e modificar principalmente as camadas octaédricas do argilomineral, dissolvendo alguns cátions, tais como Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} . Após o ataque ácido é possível obter um material amorfo com elevada área superficial específica com presença de meso e microporos (Patricio; Hotza; Noni, 2014; Alves, 2017).

Na Figura 10, são ilustradas as etapas de ativação e modificação da estrutura da argila conforme transcorre o processo de ativação. Desta forma, inicia-se a remoção dos cátions trocáveis presentes entre as camadas interlamelares por meio da ação da solução ácida; a seguir, tem-se a dissolução da folha octaédrica com a remoção dos íons de Al^{3+} , Mg^{2+} e/ou Fe^{3+} . Quando a reação termina, o produto encontra-se ativado e possui uma elevada porosidade, portanto uma área superficial específica elevada (Patricio; Hotza; Noni, 2014; Siddiqui, 1968).



Fonte: Patricio, Hotza e Noni (2014)

Figura 10. Etapas da ativação e modificação da argila

Os métodos empregados para caracterizar os silicatos ativados por ácido incluem análise química por fluorescência de raios x (FRX), difratometria de raios x (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico (MAS-NMR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), medidas de acidez, determinações de áreas superficiais e tamanho dos poros, entre outros. Normalmente, uma combinação de vários métodos é necessária para uma caracterização suficiente dos materiais obtidos (Wu *et al.*, 2006).

3.2.4 Variáveis do processo de ativação ácida

A argila bentonita é um material adsorvente amplamente utilizado na indústria de alimentos para remover impurezas, como pigmentos, ácidos graxos livres e compostos polares presentes nos óleos vegetais. A ativação consiste em tratar a argila com um ácido, o que resulta na formação de sítios ativos na superfície, aumentando, assim, sua capacidade de adsorção. Esse processo é essencial para melhorar a eficiência da clarificação dos óleos vegetais, garantindo a obtenção de produtos de alta qualidade (Ribeiro, 2018).

Existem diferentes métodos de ativação da argila bentonítica, sendo que o tempo e a temperatura são fatores-chave nesse processo. O tempo de ativação refere-se ao período em que a argila bentonítica é submetida à ação do agente ativador, enquanto a temperatura está relacionada à energia térmica fornecida durante essa etapa. Ambos os fatores influenciam diretamente na eficiência da ativação da argila, afetando sua capacidade de adsorção e remoção de impurezas dos óleos vegetais (Alves, 2017; Foletto, 2001).

O tempo de ativação influencia diretamente a eficiência do processo. Um tempo insuficiente pode resultar em uma ativação incompleta, comprometendo sua capacidade de adsorver as impurezas presentes nos óleos (Carvalho, 2020). Estudos têm demonstrado que períodos mais longos de ativação resultam em uma maior remoção de impurezas dos óleos vegetais. Isso ocorre porque as impurezas da argila (calcita ou gipsita) são dissolvidas completamente, os cátions adsorvidos na estrutura cristalina do mineral são, em grande parte, trocados por cátions hidrônio (H_3O^+) e os cátions das camadas octaédricas do argilomineral também são dissolvidos (Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+}).

No entanto, é importante ressaltar que existe um limite para o tempo de ativação ideal, pois períodos excessivamente longos podem levar à perda da estrutura cristalina e, conseqüentemente, à perda da atividade adsorvente da argila, comprometendo a eficiência do processo (Bachmann, 2022; Zimmermann, 2018; Bacarin, 2018). Portanto, é importante determinar o tempo ideal de ativação, visando obter os melhores resultados na clarificação dos óleos vegetais.

A temperatura do processo é outra variável a ser considerada. Estudos têm mostrado que temperaturas mais elevadas favorecem a reação entre o ácido sulfúrico e a argila, resultando em uma maior formação de sítios ativos. Isso ocorre porque o

aumento da temperatura aumenta a taxa de reação, permitindo que mais ácido sulfúrico reaja com a argila em um menor período de tempo. No entanto, é importante destacar que temperaturas excessivamente altas podem levar à desidratação da argila (perda de água estrutural) e à perda de suas propriedades adsorventes. Portanto, é necessário encontrar a temperatura adequada que maximize a eficiência da ativação sem comprometer as propriedades da argila (Lucas, 2019; Vanderlei, 2019; Lacerda; Macêdo; Sousa, 2022; Bachmann, 2022).

As interações entre o tempo e a temperatura na eficiência da ativação da argila bentonítica com H_2SO_4 podem ser complexas. Estudos têm mostrado que existe uma relação não linear entre esses dois fatores, ou seja, períodos mais longos de ativação podem compensar temperaturas mais baixas e vice-versa (Carvalho, 2020). Outros autores relataram que tempos curtos e temperaturas moderadas também podem ser eficientes na clarificação dos óleos, desde que sejam otimizados de acordo com as características específicas da argila e dos óleos em questão (Lima, 2018).

Tem-se, portanto, que a influência relativa do tempo e da temperatura pode variar dependendo das características específicas da argila bentonítica utilizada, bem como das condições experimentais empregadas. Assim, é fundamental realizar estudos sistemáticos para determinar as melhores combinações de tempo e temperatura para maximizar a eficiência da ativação (Carvalho, 2020; Lima, 2018).

Para Carvalho (2020), outros fatores também podem afetar a eficiência da argila bentonítica na clarificação de óleos vegetais, como o pH e a concentração do ácido utilizado durante o processo de ativação. O pH do meio de ativação pode influenciar a carga superficial da argila e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção.

Entretanto é importante salientar que, segundo Mello (2019), a concentração do ácido sulfúrico pode influenciar na quantidade de sítios ativos formados na superfície da argila, impactando, assim, sua eficiência na remoção das impurezas presentes nos óleos vegetais. Estudos de Guimarães (2019) ainda afirmam que uma concentração muito baixa pode resultar em uma ativação insuficiente, enquanto uma concentração muito alta pode levar à desintegração da estrutura da argila.

A relação entre ácido e argila também é importante, como apontam Guimarães (2019) e Queiroga (2019), pois um excesso de ácido pode levar à formação de produtos indesejados. A presença de impurezas na argila e a intensidade da agitação durante o processo de ativação, também podem influenciar na eficiência dessa etapa.

Importante notar, segundo os estudos de Ribeiro (2019), que durante a ativação com H_2SO_4 , ocorrem diversas reações químicas entre o ácido sulfúrico e os componentes da argila bentonítica. Essas reações resultam na formação de novos compostos, como sulfatos e ácidos silícicos, que são responsáveis pela melhoria das propriedades adsorventes da argila. Além disso, a formação de produtos indesejados, como compostos orgânicos voláteis, pode afetar negativamente a qualidade dos óleos vegetais clarificados.

Segundo Mello (2019), existem diferentes métodos utilizados para avaliar a eficiência da ativação da argila bentonítica em escala industrial. Análises físico-químicas, como a determinação do pH e da capacidade de adsorção, são comumente empregadas para verificar as propriedades da argila ativada.

Testes que verificam a eficiência da clarificação também são realizados para avaliar a capacidade da argila em remover impurezas dos óleos vegetais. No entanto, esses métodos apresentam algumas limitações, como a falta de padronização e a dificuldade em quantificar os resultados.

Segundo Ribeiro (2019), a aplicação da argila bentonítica na clarificação de óleos vegetais enfrenta alguns desafios. Durante o processo de ativação, problemas como a formação de grumos ou aglomerados podem ocorrer, comprometendo a eficiência da argila. Além disso, impurezas presentes nos óleos vegetais, como pigmentos e compostos polares, podem dificultar a remoção completa dos compostos de interesse durante a clarificação. Para contornar esses problemas, é necessário otimizar as condições de ativação da argila e desenvolver métodos de purificação mais eficientes.

3.2.5 Aplicações industriais das argilas bentoníticas ativadas

De acordo com Bacarin (2018), a ativação da argila bentonítica com H_2SO_4 é uma etapa importante para melhorar sua eficiência na clarificação de óleos vegetais. A ativação consiste na adição controlada de ácido sulfúrico à argila, o que promove a troca de cátions presentes nas camadas interiores da estrutura cristalina por íons de hidrogênio. Essa troca de cátions resulta em um aumento na acidez da argila bentonítica ativada, o que melhora sua capacidade de adsorção e remoção de impurezas dos óleos vegetais.

Estudos como o de Guimarães (2019) investigaram a influência do tempo e da temperatura na eficiência da ativação da argila bentonítica com H_2SO_4 para a clarificação de óleos vegetais. Alguns desses estudos relataram que um tempo de ativação entre 1 e 2 horas e uma temperatura de cerca de $80^\circ C$ são ideais para obter uma alta eficiência na remoção de impurezas dos óleos vegetais.

Esses parâmetros podem variar dependendo das características específicas da argila utilizada e do óleo vegetal a ser clarificado, como sua composição química e concentração de impurezas. Assim a otimização do processo de clarificação de óleos vegetais utilizando argila bentonítica ativada pode resultar em uma redução nos custos de produção, uma vez que a remoção eficiente das impurezas permite a obtenção de produtos com maior qualidade sensorial e estabilidade oxidativa (Guimarães, 2019).

Além disso, o uso otimizado da argila bentonítica pode contribuir para a redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado dos resíduos gerados no processo de clarificação (Guimarães, 2019). Portanto, os resultados da presente pesquisa podem fornecer subsídios importantes para a indústria de óleos vegetais na busca por parâmetros de operação mais otimizados, que resultem em processos mais eficientes e sustentáveis.

Para Mello (2019), devido à sua alta capacidade de adsorver impurezas, corantes e contaminantes orgânicos, a argila ativada também é usada em outras aplicações, como no tratamento de águas para remoção de poluentes e metais pesados e na indústria farmacêutica, onde é usada como um agente de adsorção em medicamentos e produtos de saúde.

Segundo o mesmo autor, na área da saúde, é empregada em máscaras faciais e produtos de beleza devido à sua capacidade de remover impurezas da pele. A argila ativada também encontra uso na agricultura, como aditivo em solos para melhorar a retenção de água e a capacidade de troca iônica, promovendo o crescimento de culturas. Com essas aplicações diversificadas, a argila ativada é uma substância versátil e amplamente usada que desempenha um papel importante em diversas indústrias, contribuindo para a purificação, tratamento e melhoramento de produtos e processos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No presente trabalho, foram utilizadas 6 amostras distintas de argila bentonita (AB) provenientes de uma mesma jazida localizada na cidade de Vitória da Conquista, Bahia, codificadas em: AB 1, AB 2, AB 3, AB 4, AB 5 e AB 6. Conforme informações cedidas pela empresa mineradora, a argila foi extraída mecanicamente, classificada em granulometria de malha 60 *mesh* e seca à temperatura ambiente.

A argila passou por um processo de ativação no qual foi utilizado o ácido sulfúrico (H₂SO₄), marca Oxiteno, à 98% de concentração e 1,83 g/cm³ de densidade. No processo de ativação ácida, a influência das variáveis tempo e temperatura de reação foi investigada.

Para realização da análise de remoção de clorofila a partir das argilas ativadas desse trabalho, utilizou-se um óleo de soja extraído da semente por prensagem a frio, no qual havia sido realizado a neutralização dos ácidos graxos, com clorofila inicial de 2658 ppm medida através do método AOCS (do inglês, *American Oil Chemists' Society*) Cc 13d-55.

4.2 Métodos

4.2.1 Etapa 1 – Preparação, Caracterização e Seleção da Matéria-Prima

Inicialmente, foi realizada a secagem das amostras de argila bentonita em estufa a 120°C por 3 horas, seguida de moagem em moinho de rotor tipo ciclone (Marconi Equipamentos para Laboratórios, MA1340) e separação granulométrica através de um agitador de peneiras com batida intermitente (Marconi Equipamentos para Laboratórios, MA750) utilizando-se o retido da malha 200 e passante pela malha 100 *mesh*. As amostras foram caracterizadas como descrito a seguir.

i. Caracterização química e mineralógica

Inicialmente, as amostras foram submetidas à identificação mineralógica por difratometria de raios X (Difratômetro *Empyrean*, Geração III - *Panalytical* – 2020, 2θ variando de 2,5 a 40°, tubo de Cu, 45 kV e 40 mA,); análise química pelo método de fluorescência de raios X (*Malvern Panalytical*, modelo *Zetium*) e perda ao fogo (PF) realizada a 1020 °C por 2 horas.

ii. Caracterização física e morfológica

A caracterização física e morfológica foi realizada por intermédio de duas técnicas experimentais. A determinação da distribuição de tamanho de partículas de cada amostra foi realizada no equipamento *Mastersizer 3000* (*Malvern Panalytical*) utilizando a técnica por difração a laser. A morfologia do material foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), no equipamento *Thermo Fisher Scientific Quanta 650 FEG* e *Detector de EDS* da marca *Bruker*, *XFlash 6-60*.

4.2.2 Etapa 2 – Ativação ácida variando-se o tempo e a temperatura

Após o recebimento, caracterização e definição da amostra de argila a ser utilizada no processo de ativação ácida, iniciou-se a investigação do efeito do tempo e da temperatura neste processo. Para análise dos resultados foi realizado um Planejamento de Experimentos (DOE) utilizando o *software Minitab*, a fim de avaliar o efeito das variáveis de entrada (tempo e temperatura) sobre os resultados obtidos (remoção de clorofila). A Tabela 1 apresenta o planejamento dos ensaios gerado.

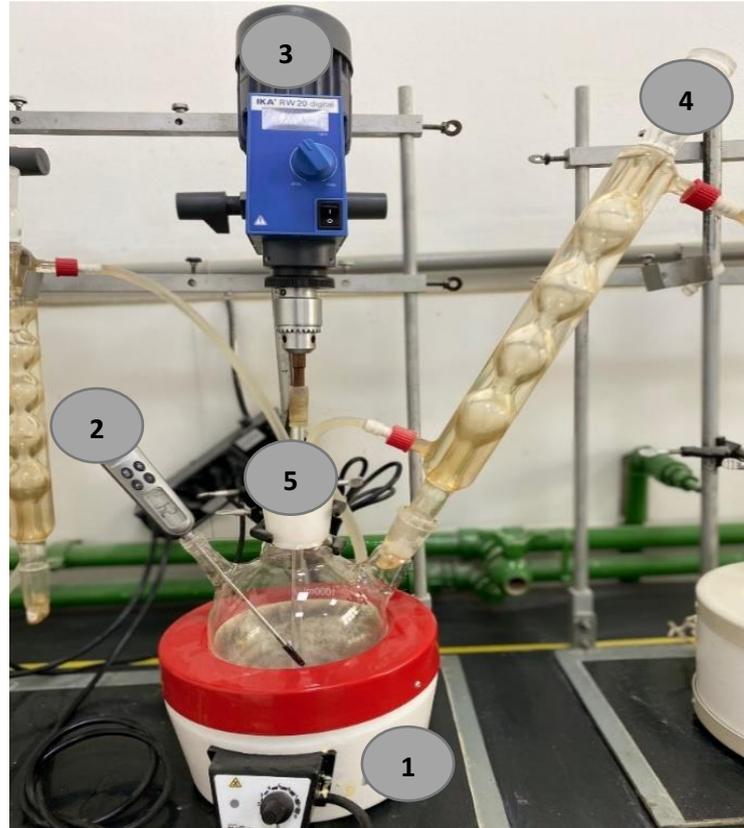
Tabela 1. Planejamento dos ensaios

Ensaio	TEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)
1	8	90
2	8	90
3	8	100
4	8	100
5	11	95
6	11	95
7	11	95
8	14	90
9	14	90
10	14	100
11	14	100

Fonte: A autora (2023)

Após o planejamento da Tabela 1, foram realizados 11 ensaios em um reator de bancada, montado para simular as condições de operação industrial. Em cada ensaio, uma amostra seca (500 g) de argila bentonita foi adicionada a um balão de vidro de três bocas de 1000 mL com agitação mecânica e sistema de condensação de água (Figura 11).

Água foi acrescida a esse balão até a solução apresentar 30% em massa de sólidos. A solução de ácido sulfúrico (98%) foi adicionada na proporção de 40% em massa em relação à base seca, seguindo a metodologia disponível na empresa. A reação foi realizada variando-se o tempo e temperatura, conforme aparato experimental mostrado na Figura 11.



Fonte: A autora (2023)

Figura 11. Aparato utilizado nas ativações ácidas

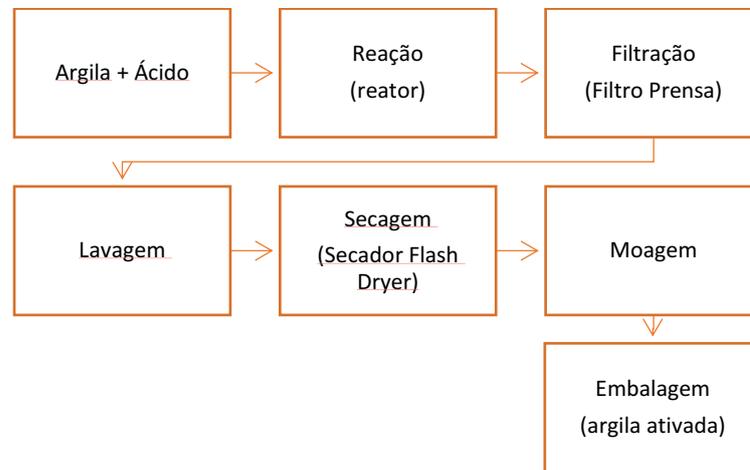
Onde:

1. Manta de aquecimento,
2. Controlador de temperatura,
3. Agitador mecânico,
4. Condensador e
5. Balão de Vidro.

Ao longo da reação foi realizado um monitoramento da temperatura para que o aquecimento durante toda a reação não sofresse oscilações, garantindo, assim, o controle eficiente da temperatura.

Ao final da reação, foi realizado o processo de lavagem com água destilada para remoção de acidez residual, no qual o resíduo atingiu coloração límpida e atingiu pH 2, a filtração foi realizada a vácuo obtendo a formação de tortas para que a argila ativada pudesse ser seca em estufa com umidade resultante a aproximadamente 12%. Ao atingir essa umidade, foi realizada a moagem da argila e classificação

granulométrica através do agitador de peneiras e passado em peneira 200 *mesh* para realização de análises. A Figura 12 ilustra o processo de ativação da argila.



Fonte: A autora (2023)

Figura 12. Fluxograma do processo de ativação de uma argila

4.2.3 Etapa 3 – Caracterização do Produto Ativado e Análise da eficiência do processo

Foram realizadas as análises de caracterização na argila ativada semelhante às análises citadas no item 4.2.1. Quimicamente foi utilizada a técnica de espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX); mineralogicamente foi utilizada difratometria de raios x (DRX); para a distribuição do tamanho de partículas, empregou-se a difração à laser. A morfologia das partículas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Adicionalmente, a determinação de acidez livre foi realizada por meio de titulação com hidróxido de sódio e a densidade aparente obtida por meio da razão entre a massa do material e o volume ocupado por ele.

Em seguida, as amostras de argilas ativadas foram utilizadas para o processo de clarificação do óleo e o resultado de remoção de clorofila foi analisado a partir do método AOCS Cc 13d-55 (referência) via DOE e Regressão Linear, utilizando o *software Minitab*.

Desta forma, os métodos normatizados para determinação de acidez livre, densidade aparente e remoção de clorofila, são descritos a seguir:

- i. Determinação da acidez livre por titulação (NaOH)

A determinação da acidez livre por titulação (com NaOH) é um processo laboratorial utilizado para avaliar a concentração de um ácido ou base desconhecido. O procedimento envolve a preparação de uma solução do ácido ou base desconhecido (chamado de titulado) em um *Erlenmeyer*, com a adição de algumas gotas de um indicador ácido-base, como a fenolftaleína. Uma bureta é então preenchida com uma solução de ácido ou base de concentração conhecida (conhecida como titulante).

A titulação propriamente dita é realizada liberando lentamente o titulante na solução do titulado, agitando-a suavemente. O ponto de equivalência é atingido quando ocorre uma mudança brusca de cor na solução, indicando que a quantidade correta de titulante foi adicionada para reagir completamente com o desconhecido. O volume de titulante gasto é registrado e usado para calcular a concentração do ácido ou base desconhecido com base na estequiometria da reação química.

Este processo é fundamental na Química Analítica, permitindo a determinação precisa das concentrações de substâncias em solução. A escolha adequada do indicador e a observação cuidadosa das mudanças de cor, são cruciais para o sucesso do procedimento.

ii. Determinação da densidade aparente por compactação

A determinação da densidade aparente se deu por compactação, utilizando-se uma proveta de 100mL e preenchendo-a com o material argiloso, seguida da compactação do material por meio de batidas na proveta de mais ou menos 10 vezes sobre uma plataforma de borracha de 5 mm de espessura, com distância de queda de quase 10 cm. Esse processo foi repetido até que o nível amostral fique nivelado com o traço do aferimento da proveta (Brasil,1997).

Em seguida calcula-se a densidade aparente, empregando-se a Equação 2:

$$Densidade\ Aparente = \frac{a}{b} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (2)$$

Onde a = peso da amostra após secagem a 105°C e b = volume da proveta.

iii. Determinação da remoção de clorofila

A técnica convencional para determinação do teor de clorofila presente no óleo vegetal é baseada na espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-Vis), proposto pela AOCS (*American Oil Chemists' Society*), indicada em Cc13d-55/2009 (Santos, 2019).

Inicialmente faz-se a adição da argila na proporção de 0,4% a 4% em 100mL de óleo de soja bruto e se aquece a suspensão a 100°C por 50 minutos. Após a reação de contato entre óleo e argila, é realizada uma filtração a vácuo e a leitura por espectroscopia na região ultravioleta-visível nos comprimentos de ondas de 630, 670 e 710 nm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-1280 *Shimadzu*, com faixa de comprimento de onda de 190 a 1,100 nm e monitor de feixe duplo.

A quantidade de clorofila restante foi analisada a partir da Equação 1, sendo apresentada no item 3.1.

4.2.4 Tratamento Estatístico – DOE e Regressão Linear

O Planejamento de Experimentos (DOE) utilizando o *software Minitab* é uma ferramenta que busca auxiliar na investigação do efeito das variáveis de entrada sobre as variáveis de saída. O método pode ser aplicado na identificação das condições de processo que interferem na sua qualidade, o que permite determinar as configurações dos fatores otimizadores dos possíveis resultados.

A regressão linear utilizando o *software Minitab* foi uma ferramenta empregada e, segundo Garcia (2013), existem dois tipos de regressão, a regressão linear simples, em que se avalia o impacto de uma variável de entrada sob uma variável de saída, e a regressão linear múltipla, cujo próprio nome sugere, avalia o impacto de mais de uma variável de entrada sob uma ou mais variáveis de saída.

O objetivo da análise de regressão linear é prever comportamentos de uma variável dependente a partir do conhecimento de uma ou mais variáveis independentes. Para o presente trabalho, a remoção de clorofila foi a variável dependente e a densidade e acidez foram as variáveis independentes.

Na maioria dos casos essa previsão de comportamento se dá de forma probabilística, isso porque nem sempre é possível a medição precisa dos valores das variáveis exploratórias, além disso, nem todas as variáveis envolvidas numa situação de causa e efeito podem ser perfeitamente identificadas.

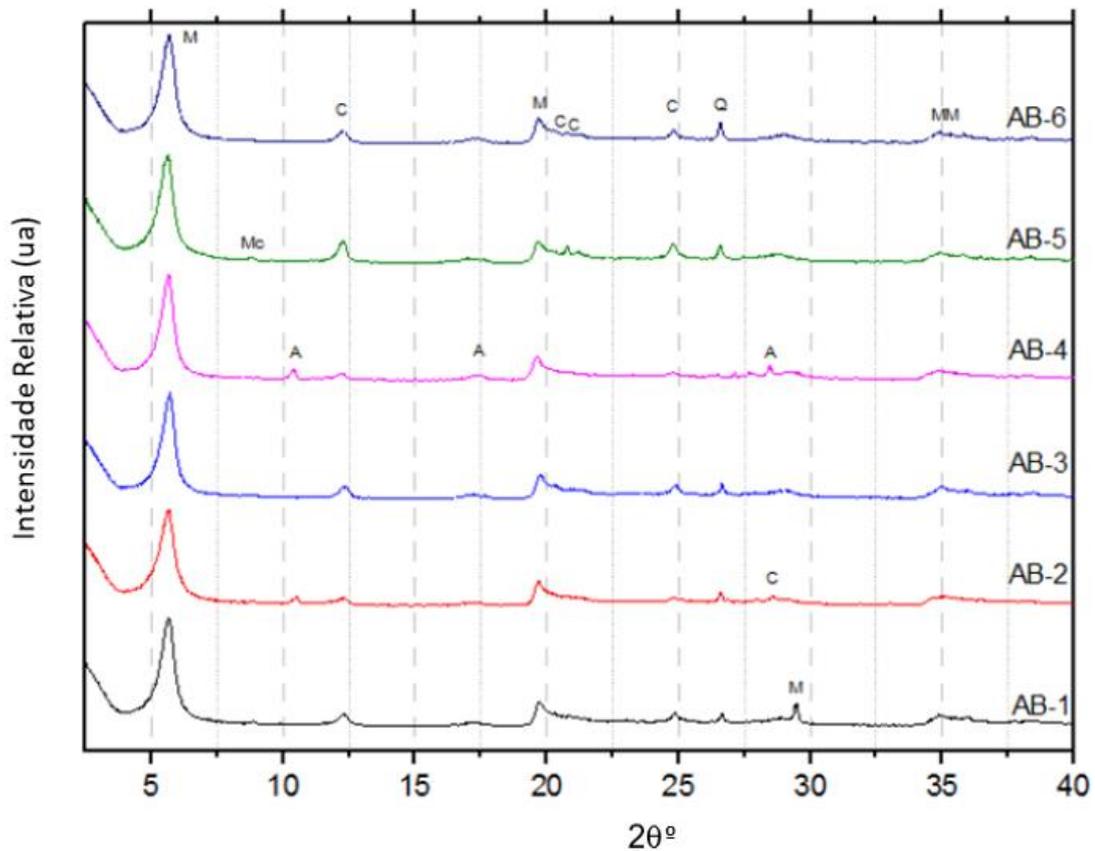
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa 1: Caracterização e definição da matéria prima

5.1.1 Difratometria de raios x

Moreno (2009, p. 287) afirma que a caracterização das argilas para o processo industrial é de extrema importância, “a dificuldade está no controle de qualidade dos produtos causada pelas variações mineralógicas e grau de alteração que as rochas apresentam”, desta forma, na Figura 13 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras de argilas bentoníticas. Em todos os casos é possível observar similaridade nos minerais e argilominerais presentes na composição das diferentes amostras.

Estão presentes a montmorilonita 15-A ($\text{Ca}_{0,2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (JCPDS 00-013-0135), a caulinita (JCPDS 01-083-0971), a mica moscovita (JCPDS 98-000-5507), anfibólio (JCPDS 01-073-1135) e quartzo (JCPDS 01-083-0539). A presença de montmorilonita é notada em todas as amostras, assim como apontado nos estudos de Costa (2017). Para Uddin (2008) a montmorilonita constitui o principal argilomineral entre as argilas bentoníticas. Os demais minerais (caulinita, mica, anfibólio, quartzo) são comumente presentes em argilas, como mostrado os estudos de Heller-Kallai (2006), Kerr (1995) e de Odom (1984).



Fonte: A autora (2023)

Figura 13. Difractogramas de raios X para as amostras de argila bentonita in natura (M - montmorilonita, C - caulinita, Mc - muscovita, A - anfíbólio e Q - quartzo)

Na Figura 13 nota-se que todas as argilas apresentam o pico em $2\theta = 5,9^\circ$ ($d = 15,0 \text{ \AA}$), característico da montmorilonita 15-A e, no caso específico da amostra AB-1, também se tem o pico em torno de $2\theta = 29,5^\circ$ ($d = 3,02 \text{ \AA}$), o que indica maior proporção desse argilomineral (montmorilonita) nessa amostra. Vale salientar que o pico em $2\theta \sim 19,8^\circ$ pode ser devido à presença da montmorilonita $2\theta = 19,7^\circ$ ($d = 4,50 \text{ \AA}$) ou da caulinita $2\theta = 19,8^\circ$ ($d = 4,47 \text{ \AA}$), como estão muito próximos, a identificação fica comprometida.

Segundo Silva *et al.* (2012) e Patricio, Hotza e Noni (2014, p.45), “de acordo com as informações disponíveis na literatura, quase que a totalidade das argilas decorantes produzidas industrialmente é obtida a partir do tratamento de bentonitas com ácidos inorgânicos fortes”.

Lagaly (1995), em seus estudos, afirma a importância da presença do argilomineral montmorilonita nas argilas descorantes, bem como sua capacidade de expansão e maior eficácia na adsorção de substâncias indesejadas.

Desta forma, do ponto de vista da composição mineralógica da argila, a amostra AB-1 é a mais indicada para ser utilizada no processo de clarificação de óleos vegetais.

5.1.2 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

Na Tabela 2, é possível observar os resultados da análise química por fluorescência de raios X (FRX) das amostras de argila bentonita *in natura*. As amostras são constituídas em maior proporção por SiO₂ e Al₂O₃ que são predominantes nos diversos argilominerais encontrados e outros silicatos, e menor percentual em Fe₂O₃ e TiO₂ que são impurezas indesejáveis para o processo (Tabela 2), pois são provenientes provavelmente de minerais acessórios da argila, sendo óxidos com características corantes, como apontam Luz, Sampaio e Almeida (2009).

Bayram *et al.* (2021) apontam em seus resultados que o Fe₂O₃ e TiO₂ foram elementos encontrados na composição química a granel quando analisada as amostras de argila.

Baseando-se nos resultados de composição química, a amostra AB1 também foi a mais indicada para prosseguimento do trabalho, uma vez que tem a menor somatória dos teores de impurezas Fe₂O₃ e TiO₂, com teores mássicos de 6,70% e 0,35%, respectivamente. Esse mesmo critério foi utilizado nos trabalhos de Heller-Kallai (2006) e Bayram *et al.* (2021).

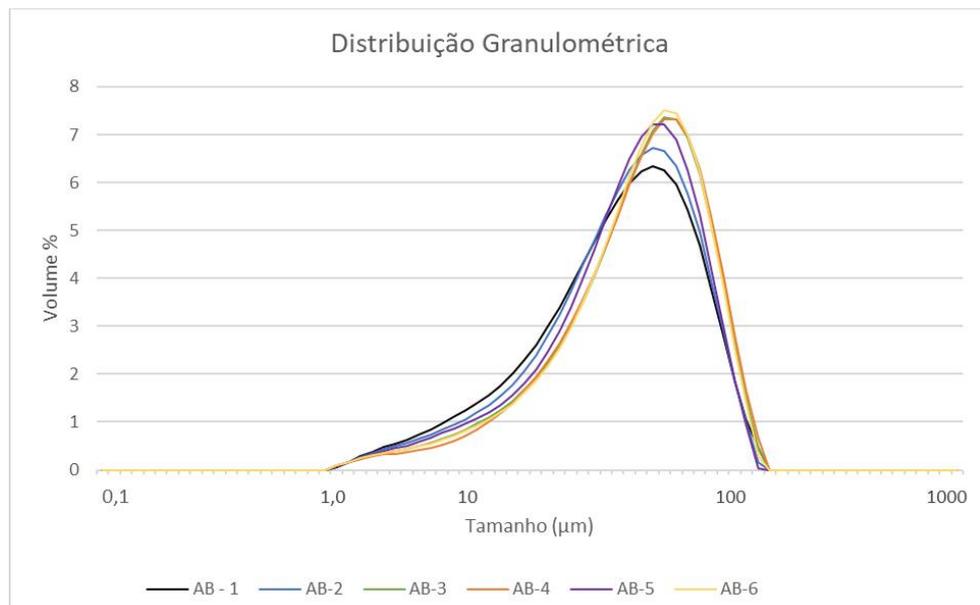
Tabela 2. Resultados de fluorescência de raios x para as amostras de argila bentonita *in natura*

AMOSTRA	AB-1 (%)	AB-2 (%)	AB-3 (%)	AB-4 (%)	AB-5 (%)	AB-6 (%)
SiO₂	55,1	52,6	54,1	54,0	54,5	51,8
Al₂O₃	21,1	20,6	22,8	19,1	21,8	21,8
Fe₂O₃	6,70	9,35	6,80	8,41	7,67	6,88
MnO	0,36	0,20	0,22	0,28	0,16	0,37
MgO	3,61	3,80	3,26	4,05	3,16	3,26
CaO	0,56	0,88	0,59	1,99	0,49	2,10
Na₂O	<0,10	<0,10	<0,10	0,20	<0,10	<0,10
K₂O	0,51	<0,10	0,87	0,25	0,70	0,46
TiO₂	0,35	0,47	0,41	0,44	0,32	0,39
P₂O₅	0,13	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
PF (%)	10,6	12,7	10,3	10,3	10,1	12,3

Fonte: A autora (2023)

5.1.3 Distribuição de Tamanho de Partículas

A Figura 14 apresenta a distribuição granulométrica de todas as amostras de argila bentonita *in natura* estudadas. Os valores de D10, D50 e D90 estão sintetizados na Tabela 3.



Fonte: A autora (2023)

Figura 14. Distribuição de tamanho de partículas das amostras das amostras de argila bentonita *in natura*

Tabela 3. Resultados de D10, D50 e D90 (em μm) para as amostras de argila bentonita *in natura*.

AMOSTRA	AB-1	AB-2	AB-3	AB-4	AB-5	AB-6
	(μM)					
D10	7,40	9,86	8,22	10,0	8,93	10,7
D50	31,7	39,0	33,2	39,1	35,3	39,7
D90	75,9	83,3	75,7	82,3	76,1	84,8

Fonte: A autora (2023)

Os difratogramas de raios x (Figura 14) evidenciaram que a amostra AB-1 apresentou o maior teor do argilomineral montmorilonita. Esse fato refletiu na distribuição do tamanho de partículas dessa amostra, pois foi a que apresentou um maior volume de partículas finas e um volume inferior de partículas grossas em relação às outras argilas, bem como o menor D50 (Tabela 3) entre todas as amostras (31,7 μm). Vale salientar que, em todos os casos, as partículas apresentaram D90 menor que 85 μm , o que é desejável para uma melhor eficiência da reação.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

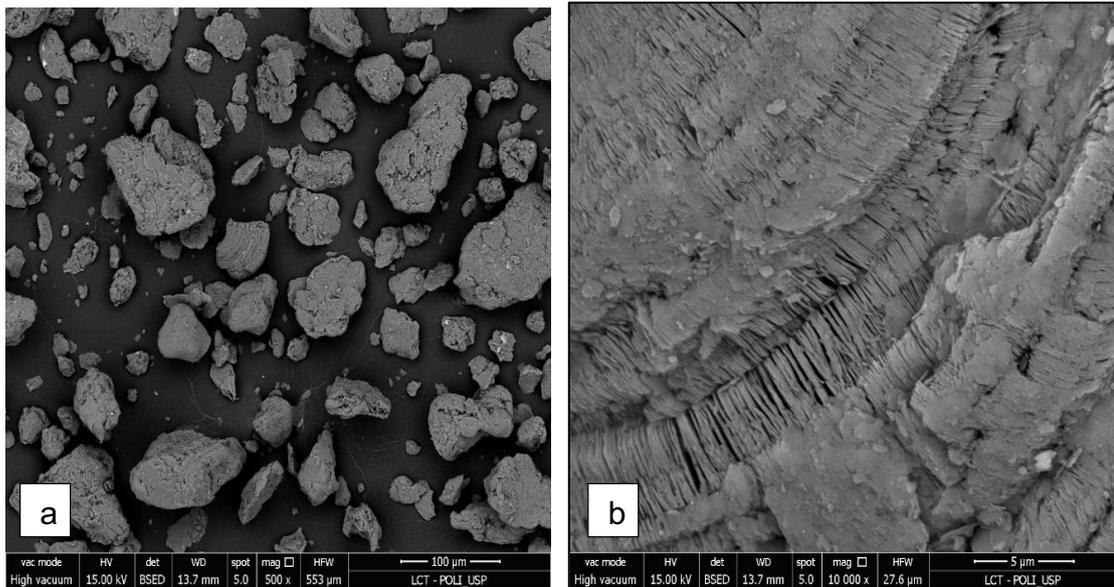
As micrografias da amostra *in natura* de AB-1, apresentadas na Figura 15, revelam detalhes importantes sobre sua estrutura e morfologia.

Na Figura 15(a) (aumento de 500 vezes), podemos observar que a amostra de AB-1 possui agregados com formas e tamanhos variados. Os agregados são aglomerados de partículas que estão interconectados de alguma forma. A variedade de formas e tamanhos sugere que a amostra é composta por partículas de argila que se aglutinaram de maneira heterogênea. Essa aglomeração pode ser devido a forças físicas, como a atração entre partículas, ou à presença de impurezas ou materiais orgânicos que causaram essa agregação.

Na Figura 15(b) (aumento de 10.000 vezes), com um aumento consideravelmente maior, podemos observar uma estrutura mais detalhada da amostra de AB-1. De acordo com os estudos realizados, a morfologia típica da amostra sugere a presença de esmectita-montmorilonita.

De acordo com os estudos de Bachmann (2022), Zimmermann (2018) e Bacarin (2018), as lamelas são evidentes nesta imagem. As lamelas são camadas

finas e planas que compõem as estruturas de argila tipo esmectitas, que é conhecida por sua capacidade de expansão e retenção de água. Para os autores, a presença dessas lamelas indica a natureza estratificada da argila, na qual as moléculas de água e outras substâncias podem ser absorvidas entre as camadas, tornando-a ideal para várias aplicações, como adsorção de impurezas em processos industriais.



Fonte: A autora (2023)

Figura 15 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras in natura de AB-1 em diferentes aumentos (a) 500 x e (b) 10000 x

Em resumo, as micrografias mostram que a amostra de AB-1 possui uma estrutura agregada com formas variadas em pequenos aumentos, e uma estrutura estratificada com lamelas evidentes, indicando a presença de esmectita-montmorilonita na amostra. Essas observações são essenciais para entender as propriedades e o comportamento dessa argila em várias aplicações industriais.

5.2 Etapa 2: Eficiência da reação sob variação do tempo e temperatura de reação

Segundo Carvalho (2020), os efeitos das variáveis tempo e temperatura na eficiência da ativação da argila bentonítica com H_2SO_4 podem seguir uma correlação não linear.

Assim, com o auxílio do MINITAB, foi possível desenvolver o DOE para as variações de tempo e temperatura, conforme Tabela 1. Com base nesse planejamento, foram realizadas 11 ativações seguindo o método ilustrado na Figura 11 no item 4.2.2.

A amostra AB-1 apresentou os requisitos mais adequadas para o processo, posto que possui maior teor de montmorilonita evidenciado no DRX e maior teor de finos evidenciado a partir da distribuição de partículas, sendo assim, a amostra AB-1 foi a selecionada para os demais testes envolvendo a ativação ácida.

Após a ativação, as amostras passaram pelo processo de lavagem, secagem, moagem e classificação granulométrica, seguindo para análises de densidade, acidez e remoção de clorofila, no qual serão demonstradas no item a seguir.

5.3 Etapa 3: Caracterização do produto ativado e Análise da eficiência do processo

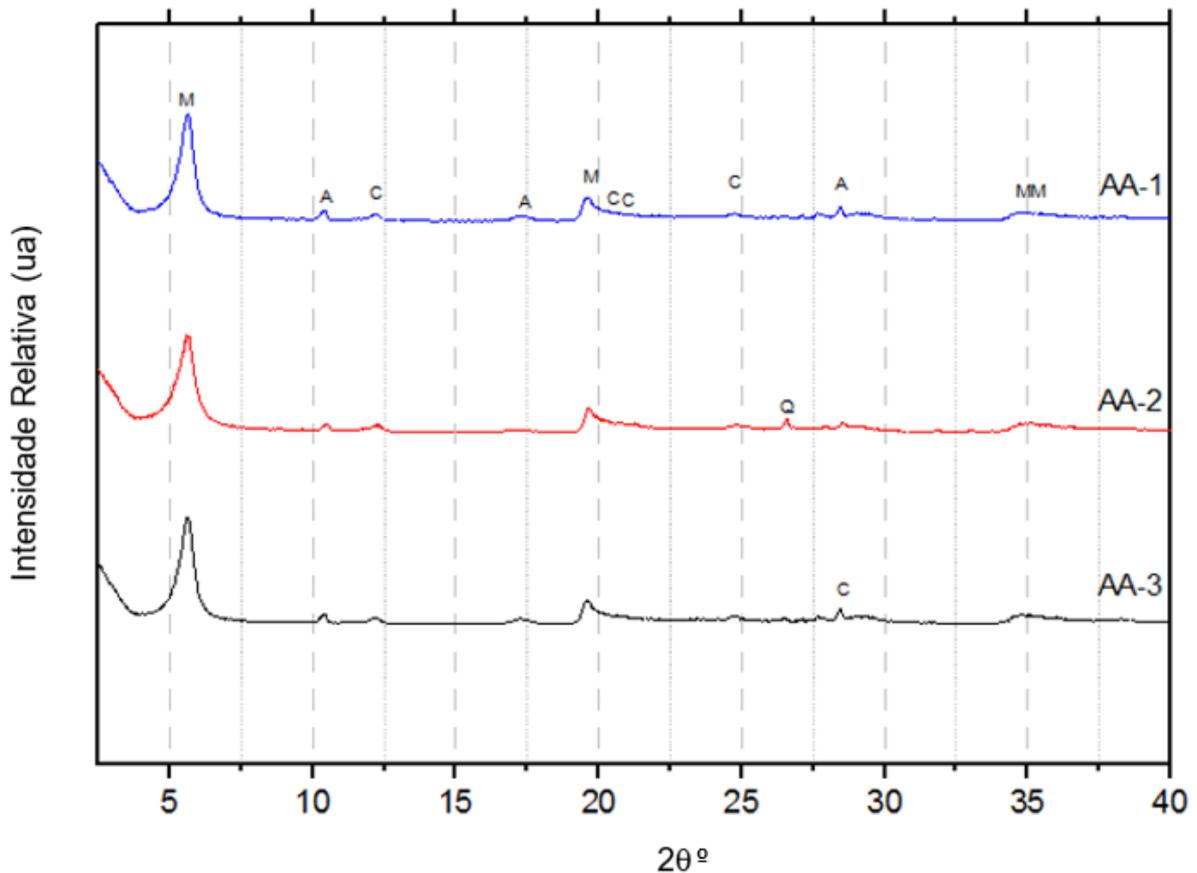
Buscando investigar a influência das variáveis tempo e temperatura nas características química, mineralógica e morfológica das argilas, as amostras das argilas ativadas foram caracterizadas por DRX, FRX e MEV. Para que a caracterização fosse mais representativa, as amostras de ensaios replicados foram misturadas, homogeneizadas e quarteadas antes da realização destes. Assim, adotou-se a nomenclatura a seguir para essa nova etapa de caracterização:

- Amostra Ativada 1 (AA-1) = Ensaio 1 + Ensaio 2 (8h e 90°C; combinação tempo e temperatura mínimos)
- Amostra Ativada 2 (AA-2) = Ensaio 5 + Ensaio 6 + Ensaio 7 (11h e 95°C; combinação tempo e temperatura intermediários)
- Amostra Ativada 3 (AA-3) = Ensaio 10 + Ensaio 11 (14h e 100°C; combinação tempo e temperatura máximos)

5.3.1 Difração de raios X

Na Figura 16 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras das argilas ativadas. É possível observar que os difratogramas da argila *in natura* e da

argila ativada são semelhantes, no qual evidenciamos a presença de montmorilonita 15-A (00-013-0135), mica moscovita ($\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), caulinita (01-083-0971), anfibólio (01-073-1135) e quartzo (01-083-0539).



Fonte: A autora (2023)

Figura 16. Difratogramas de raios X para as amostras de argila ativada (M - montmorilonita, C - caulinita, A - anfibólio e Q - quartzo)

A presença de montmorilonita continua sendo notada em todas as amostras devido à presença do pico em $2\theta = 5,9^\circ$ ($d = 15,0 \text{ \AA}$).

5.3.2 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

As amostras ativadas foram submetidas a análise de fluorescência de raios x conforme descrito na Tabela 4. Essa técnica permite identificar e quantificar os elementos presentes na amostra, incluindo aqueles provenientes dos ativadores. Isso é fundamental para garantir que os processos de ativação estejam ocorrendo conforme o planejado.

Tabela 4. Resultados de fluorescência de raios X para as amostras ativadas

AMOSTRA	AB-1	AA-1	AA-2	AA-3
SiO₂	55,1	54,8	57,7	59,0
Al₂O₃	21,1	22,6	21,0	20,1
Fe₂O₃	6,70	7,69	6,63	6,21
MnO	0,36	<0,10	<0,10	<0,10
MgO	3,61	2,16	2,01	2,02
CaO	0,56	0,43	0,44	0,44
Na₂O	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
K₂O	0,51	<0,10	0,11	0,11
TiO₂	0,35	0,43	0,45	0,45
P₂O₅	0,13	<0,10	<0,10	<0,10
PF (%)	10,6	10,9	11,4	11,0

Fonte: A autora (2023)

A FRX possibilitou a quantificação precisa dos elementos constituintes da matriz de argila, como silício (Si) e alumínio (Al). Isso foi crucial para entender como a presença dos ativadores afeta a composição global da argila e para ajustar os processos de ativação de acordo com as necessidades específicas.

Desta forma, observou-se que a amostra que apresentou maior quantidade de SiO₂ foi a amostra AA-3 ativada com 14 horas e 100°C., essa amostra também apresentou resultados superiores em relação à remoção de clorofila (a ser apresentado posteriormente, no item 5.3.4). A presença de maior % de SiO₂ e Al₂O₃ é um indício de maior quantidade de montmorilonita, conforme comprovado na análise de FRX da amostra *in natura*, o qual podemos correlacionar com a maior remoção de clorofila.

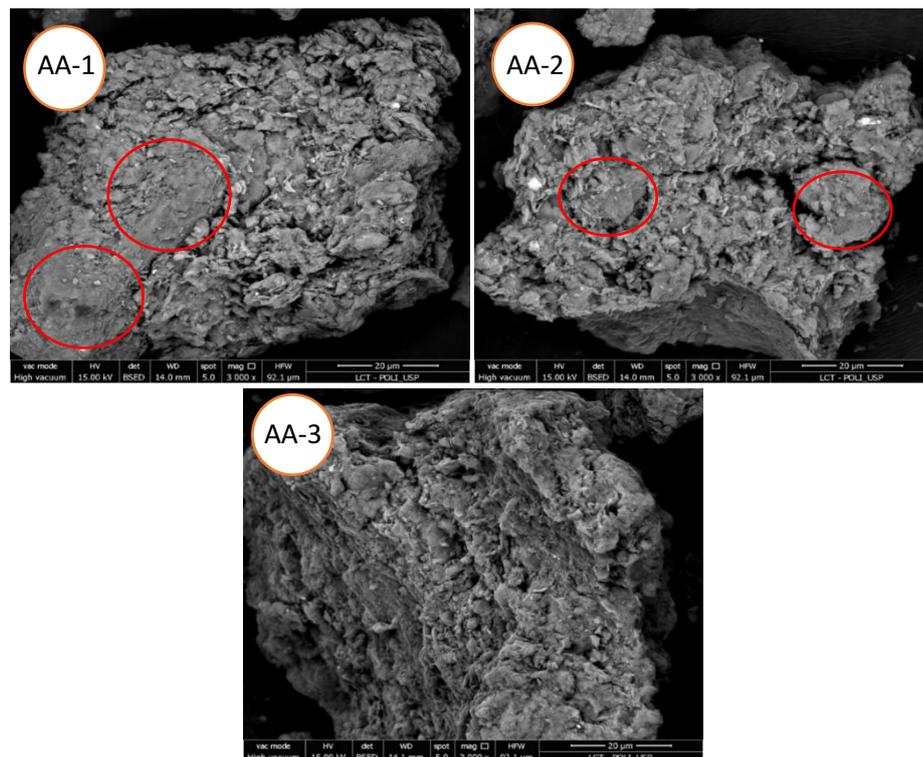
Os óxidos de MnO, MgO e CaO tiveram seus teores reduzidos nas argilas ativadas, devido a dissolução desses óxidos na forma de sais solúveis e posterior remoção no processo de lavagem. O Fe₂O₃ também teve seu teor reduzido para ativações realizadas sob tempo e temperatura maiores, pois essa combinação possibilitou maior dissolução desse óxido.

A presença de impurezas ou contaminantes na argila pode ser monitorada através da análise de FRX. Elementos indesejados podem afetar a qualidade do produto final, e a FRX oferece a capacidade de detectar e quantificar essas impurezas,

permitindo a implementação de medidas corretivas. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, não foram identificadas impurezas remanescentes após o processo de ativação ácida.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas micrografias obtidas por MEV foi possível identificar partes da amostra que não sofreram completa ativação (círculos vermelhos), ou seja, a estrutura não apresentou sítios ativos, conforme demonstrado nas Figura 17 AA1 e AA2. Essas regiões caracterizam-se por áreas mais densas e com superfícies mais lisas. A amostra AA3 foi a que apresentou maior área ativada (superfície porosa e rugosa) e, como será apresentado posteriormente, foi a amostra que resultou em maior remoção de clorofila (item 5.3.4).



Fonte: A autora (2023)

Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra ativada AA-1, AA-2 e AA-3 com aumento 3000 x

Diante dos resultados de microscopia eletrônica (Figura 17), algumas hipóteses e considerações podem ser levantadas para entender a natureza dessas regiões não ativadas e serão discutidas a seguir.

Conforme proposto por Uddin (2008), a região não ativada pode ser uma fração de impurezas ou de montmorilonita que não passou pelo processo de ativação química. É importante considerar a qualidade das matérias-primas e avaliar se a preparação da amostra envolveu uma seleção inadequada ou se houve falhas no processo de ativação. A ineficiência na distribuição homogênea dos reagentes ou na mistura durante o processo de ativação química pode levar a regiões não ativadas. Assim, é preciso verificar a uniformidade na aplicação dos reagentes, pois áreas mal misturadas podem resultar em partes não ativadas.

Segundo Lima (2008) e Natarelli (2019), a montmorilonita pode ter variações em sua composição mineralógica intrínseca, levando a regiões com diferentes propriedades reativas. A análise mineralógica detalhada pode ajudar a entender essas variações e ajustar o processo de ativação de acordo.

Aliyar, Piravi e Ghavami (2019) afirmam que, para melhorar o processo de ativação, além do controle de temperatura e tempo, podem ser consideradas algumas alternativas. A ativação térmica prévia pode ser uma estratégia eficaz. Essa etapa inicial pode preparar a montmorilonita para a ativação química subsequente, facilitando a incorporação de agentes ativadores.

De acordo com Aung *et al.* (2015), ajustar a concentração dos reagentes, a taxa de adição, ou mesmo a ordem de adição dos reagentes durante a ativação química pode melhorar a uniformidade da reação e a distribuição dos sítios ativos na amostra. Garantir uma mistura homogênea dos reagentes e da argila antes da ativação química é crucial. Utilizar métodos de mistura mais eficientes, como agitação magnética, pode contribuir para uma dispersão uniforme dos reagentes.

Baraúna (2006) e Bayram *et al.* (2021) apontam que utilizar técnicas analíticas *in situ* durante o processo de ativação, como espectroscopia *in situ* ou monitoramento por MEV em tempo real, pode fornecer resultados imediatos sobre a eficácia do processo e ajudar a ajustar os parâmetros em tempo hábil.

Assim, realizar uma análise detalhada das impurezas presentes na argila antes do processo de ativação pode ajudar a identificar componentes indesejados que possam interferir na reatividade da montmorilonita. Ao implementar essas alternativas, é possível aprimorar a eficiência do processo de ativação, assegurando que toda a amostra seja devidamente ativada e que não haja regiões não reativas, contribuindo para uma maior homogeneidade nos sítios ativos.

5.3.4 Densidade Aparente, Acidez e Remoção de Clorofila

Seguindo o planejamento dos experimentos (Tabela 1), foram realizadas as ativações ácidas, com temperaturas variando na faixa de 90 a 100 °C e tempo de 8 a 14 horas (ETAPA 2). Após a ativação das 11 amostras, seguiu-se para a análise da eficiência do processo de clarificação do óleo vegetal. Foram realizadas as análises para determinação da densidade aparente, da acidez e da remoção de clorofila, e os resultados foram sintetizados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de densidade, acidez e remoção de clorofila

Ensaio	TEMPO (h)	TEMPERATURA (°C)	DENSIDADE (Kg/cm³)	ACIDEZ (%)	CLOROFILA REMANESCENTE (ppm)
1	8	90	602	1,59	177
2	8	90	609	1,62	173
3	8	100	519	1,47	119
4	8	100	520	1,51	115
5	11	95	533	1,40	132
6	11	95	535	1,38	131
7	11	95	531	1,45	137
8	14	90	555	1,29	155
9	14	90	546	1,32	159
10	14	100	530	1,15	95
11	14	100	532	1,17	92

Fonte: A autora (2023)

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que as amostras que tiveram o melhor desempenho quanto à remoção de clorofila foram as submetidas a 14 horas de reação em temperatura de 100°C. Vale ressaltar que as amostras analisadas com 8 horas de reação e temperatura de 100°C, 11 horas e temperatura de 95°C, também tiveram remoção de clorofila significativa, uma vez que conseguiram atingir resultados inferiores a 150 ppm de clorofila.

Após avaliação inicial dos resultados, foi realizada a análise estatística através do DOE, na qual, conforme demonstra a Figura 11, os fatores tempo e temperatura

influenciam significativamente a remoção de clorofila, com uma % de variação explicado pelo modelo de 99,12%.

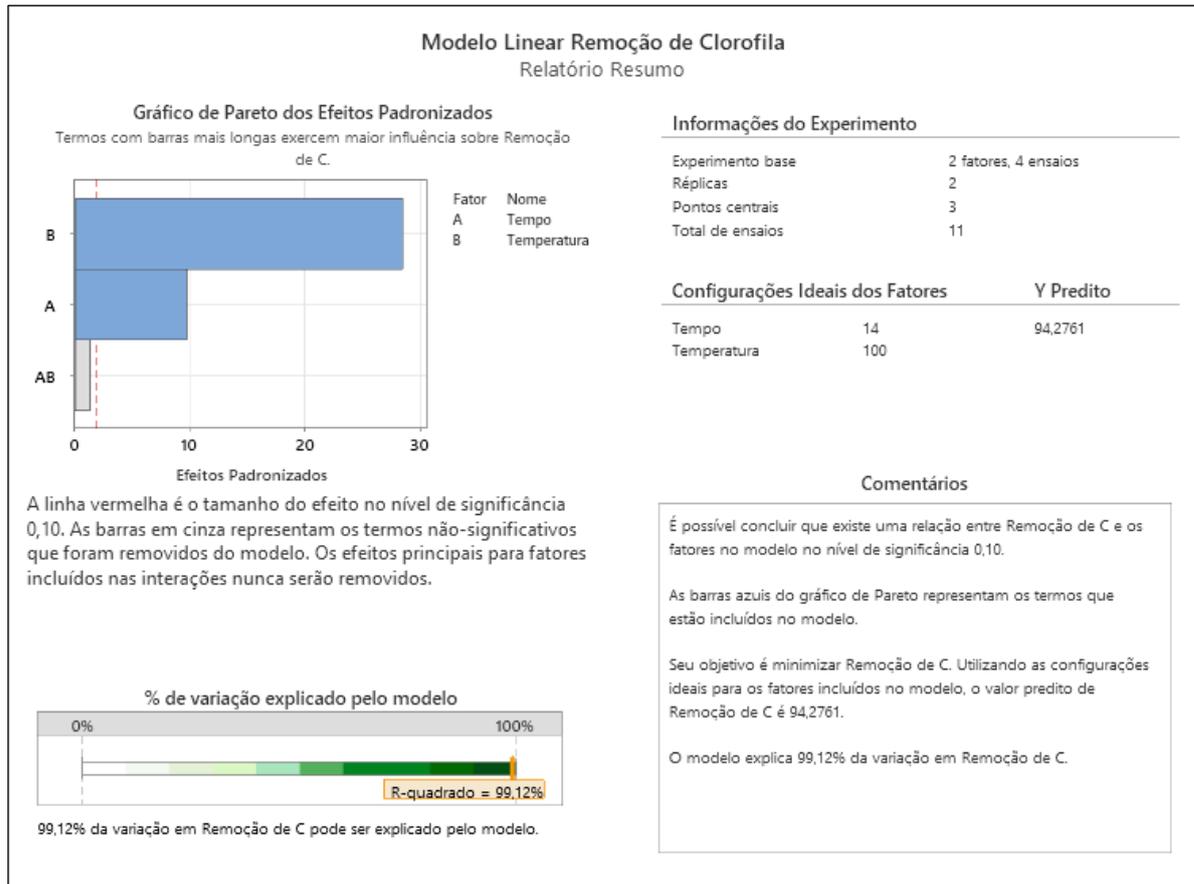
Nos estudos de Patricio, Hotza e Noni (2014), foi empregada a temperatura de 60°C durante o período de 24 horas para maior eficiência de processo. Nos estudos de Bayram *et al.* (2021), utilizou-se uma maior temperatura (100°C) durante um menor período (2 horas). Esses estudos evidenciam que existem interações entre as variáveis tempo e temperatura.

O Planejamento de Experimentos (DOE), ou *Design of Experiments*, é uma abordagem estatística que permite otimizar processos, identificar fatores significativos e compreender as interações entre variáveis. Quando aplicado ao desenvolvimento de processos, como a clarificação de óleos através de ativação ácida, o DOE se mostrou uma ferramenta valiosa para melhorar a eficiência e a qualidade, ajudando a identificar quais parâmetros foram mais significativos para o processo. Ele permitiu testar diferentes níveis de variáveis-chave e determinar quais têm o maior impacto na clarificação dos óleos. Isso possibilitou concentrar os esforços de otimização nos fatores mais relevantes.

Assim, o experimento foi realizado com 2 fatores, 5 ensaios e 2 réplicas, a fim de evitar possíveis erros de execução. O DOE é projetado para fornecer informações significativas com um número mínimo de experimentos. Isso é especialmente valioso para análise em situações industriais, como o presente trabalho, já que a redução do número de ensaios economiza tempo e recursos, ao mesmo tempo em que fornece *insights* robustos.

Com base nos resultados obtidos (Tabela 5), o DOE permitiu otimizar os parâmetros de ativação ácida para alcançar os melhores resultados na clarificação dos óleos, determinando os níveis ideais de temperatura e tempo de reação. Essa otimização é apresentada na Figura 18 por um gráfico de Pareto, do qual conclui-se que a variável temperatura possui uma influência maior do que a variável tempo na remoção da clorofila.

Uma vez que, quanto menos clorofila contiver no óleo vegetal, menos propriedades indesejadas serão observadas, como odor forte, sabor alterado ou coloração inadequada. Para tal é sugerido o modelo com tempo de 14 horas e 100°C de temperatura, com uma previsão de 94 ppm de remoção de clorofila.



Fonte: A autora (2023)

Figura 18. Análise de DOE da remoção de clorofila

5.4 Considerações finais

Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com os dados da literatura como Pohl (2011), Silva *et al.* (2012), Patricio, Hotza e Noni (2014), Heller-Kallai (2006) e Bayram *et al.* (2021) sobre a viabilidade e eficácia do uso da argila bentonítica na indústria para a clarificação de óleo vegetal.

Ao considerar os impactos sobre a exploração de recursos naturais, destaca-se a importância da utilização de um material abundantemente disponível, como a argila bentonítica, em substituição a outros recursos mais escassos e de exploração mais complexa. Isso não apenas reduz a dependência de recursos naturais limitados, mas também promove práticas mais sustentáveis na indústria, seguindo as orientações da ODS 12.5.

A capacidade da argila bentonítica em adsorver impurezas e corantes do óleo demonstra seu potencial para melhorar a qualidade do produto final, contribuindo para padrões mais elevados na indústria de óleos vegetais. A aplicação otimizada da argila

bentonítica na clarificação de óleos vegetais sugere uma alternativa mais sustentável e economicamente vantajosa em comparação com métodos convencionais, com menor consumo deste recurso minerais não-renovável.

A economia no volume de óleo clarificado, alcançada por meio da eficiência na ativação da argila bentonítica, representa uma contribuição significativa para a otimização dos processos industriais. A diminuição das perdas durante o processo de clarificação resulta não apenas em benefícios econômicos diretos para as empresas, mas também em uma redução do impacto ambiental associado à produção excessiva e ao descarte desnecessário de resíduos.

Portanto, este estudo não apenas valida a eficácia da argila bentonítica na clarificação de óleo vegetal, mas também ressalta seu papel crucial na busca por práticas industriais mais sustentáveis e eficientes. A implementação generalizada desses resultados pode não apenas melhorar a qualidade dos produtos finais na indústria de óleos vegetais, mas também contribuir para uma gestão mais responsável e equilibrada dos recursos naturais.

Além dos benefícios destacados da argila bentonítica na clarificação de óleo vegetal, a eficiente aplicação do método de Planejamento de Experimentos (DOE) enriquece a compreensão dos processos e a validação dos resultados.

A implementação do DOE para o planejamento dos experimentos permitiu uma abordagem sistemática e estatisticamente robusta na otimização dos parâmetros de clarificação. A análise dos fatores-chave, tempo de reação e temperatura, através do DOE, proporcionou achados valiosos para a eficiência do processo.

Além disso, a utilização do DOE indica a possibilidade de otimizar o tempo e a temperatura de ativação de acordo com a composição específica de cada lote de argila recebido industrialmente, pois variações nas propriedades das argilas podem demandar ajustes nos parâmetros de processamento para garantir uma reação adequada. O método sistemático do DOE permite encontrar a combinação ideal de tempo e temperatura para maximizar a eficiência da ativação, considerando as peculiaridades de cada lote de argila.

Este fato pode ser constatado comparando-se os processos empregados por autores como Patricio, Hotza e Noni, (2014), Bayram *et al.* (2021), Carvalho (2020), Bachmann (2022), Zimmermann (2018) e Bacarin (2018) que não empregaram o método de DOE para a determinação de parâmetros de variáveis, envolvendo um número maior de experimentos até definirem a condição ótima do processo.

Com o sucesso dos resultados alcançados com o presente projeto, vislumbra-se a implantação do Planejamento de Experimentos (DOE) como um controle de recebimento de argila para adequar os parâmetros de tempo e temperatura às variações de composição das argilas pode ser uma estratégia eficaz para otimizar o processo de produção. Ao lidar com matérias-primas naturalmente variáveis, como argilas, é crucial entender e ajustar os parâmetros de ativação de forma a garantir resultados consistentes e de alta qualidade.

Adicionalmente, o DOE pode ser empregado para identificar as variáveis mais significativas que influenciam a eficiência da ativação ácida da argila. Isso envolve a seleção de fatores-chave, como o teor de umidade, a concentração de ácido, a granulometria e outros possíveis compostos presentes na argila.

A redução do número de experimentos necessários é uma vantagem adicional do DOE, economizando tempo e recursos. Isso é particularmente importante em um contexto industrial, no qual a agilidade na tomada de decisões é crucial para manter a eficiência operacional. Com uma abordagem sistemática e estatisticamente fundamentada, o DOE oferece uma solução eficiente para otimizar os parâmetros de ativação ácida, adaptando-os às variações de composição das argilas e assegurando consistência no processo de produção.

A Espectroscopia por Fluorescência de Raios x (FRX) também desempenhou um papel crítico na detecção de possíveis impurezas ou variações na composição da argila, contribuindo para uma compreensão mais completa dos resultados obtidos.

A combinação estratégica do DOE e da FRX não apenas aprimorou a eficiência do processo de clarificação, mas também fortaleceu a fundamentação científica dos resultados. Essas metodologias proporcionaram uma abordagem holística na investigação, integrando a otimização do processo com a análise detalhada da composição das amostras.

6 CONCLUSÃO

No presente estudo, ficou evidente que a argila bentonítica ativada com H_2SO_4 é uma solução altamente promissora para a clarificação de óleos vegetais, demonstrando uma eficiência notável na remoção de impurezas e cor indesejada. A investigação aprofundada da influência do tempo e da temperatura na ativação revelou informações valiosas que podem ser aplicadas na otimização dos processos industriais de refino de óleos vegetais.

A compreensão das variáveis de tempo e temperatura que afetam a eficiência da ativação permite um controle mais preciso do processo, resultando em produtos de alta qualidade. Além disso, este estudo de caso destaca a importância do uso de recursos naturais como a argila bentonítica para aprimorar a sustentabilidade da indústria de processamento de óleos vegetais, oferecendo uma abordagem mais ecológica e eficaz para a clarificação desses produtos. Com os resultados obtidos, é possível concluir que a argila bentonítica ativada é uma ferramenta valiosa na busca por soluções mais eficientes e sustentáveis na indústria de óleos vegetais, contribuindo para a produção de alimentos mais saudáveis e seguros.

De acordo com os resultados obtidos na etapa 1, foi possível selecionar dentre as 6 matérias-primas recebidas a que será utilizada no projeto envolvendo o estabelecimento das condições ótimas de ativação ácida.

As amostras analisadas são caracterizadas como esmectitas-montmorilonita, conforme descrito no item 4.1, sendo possível realizar a ativação ácida do material para o estudo da influência do tempo e temperatura.

Após a avaliação das caracterizações, a amostra AB-1 foi definida para a continuação dos estudos em relação a variação do tempo e temperatura, no qual foram executados testes de ativação nas temperaturas 60, 80 e 100 °C e 8, 11 e 14 horas.

Na etapa 2 foi realizado um planejamento de experimentos (DOE) utilizando o *software Minitab*, no qual foram realizados 11 ensaios de ativação com ácido sulfúrico da amostra AB-1.

Na etapa 3, foi possível realizar as análises de remoção de clorofila, acidez, densidade aparente e análises de caracterização tais como, DRX (Difração de raio x), FRX (Fluorescência de raio x) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Foi possível observar a partir dos 11 ensaios que as amostras que tiveram o melhor desempenho em remoção de clorofila foram as amostras analisadas com 14 horas de reação e temperatura de 100°C.

As amostras 10 e 11 obtiveram respectivamente 95 ppm e 92 ppm, resultando em uma média de 93,5 ppm o que equivale a uma remoção de 96,5%.

A sinergia entre a argila bentonítica, o DOE e a FRX representa uma abordagem multidisciplinar eficaz, não apenas para aprimorar a clarificação de óleo vegetal, mas também para promover práticas industriais mais sustentáveis, eficientes e alinhadas com os princípios de gestão responsável dos recursos naturais. Essa pesquisa contribui significativamente para o avanço da ciência dos materiais e para a otimização de processos na indústria de óleos vegetais.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no experimento de clarificação de óleo vegetal, utilizando o método DOE, sugere-se uma abordagem abrangente para trabalhos futuros. Recomenda-se a otimização contínua do processo, explorando variações no tempo de reação e temperatura para identificar a combinação ideal. Além disso, é crucial investigar a influência da concentração de ácido no processo de clarificação.

Estudos sobre a qualidade do óleo final, incluindo propriedades físicas e químicas, são essenciais para garantir a excelência do produto. A aplicação industrial em escala real permitirá verificar a viabilidade prática do processo otimizado. A concentração de ácidos desempenha um papel fundamental na melhoria da qualidade da clarificação de óleo vegetal uma vez que pode influenciar diretamente a eficácia do processo de clarificação, uma vez que ácidos têm propriedades catalíticas importantes nesse contexto. Ao investigar diferentes concentrações, é possível identificar a faixa ótima que proporciona a máxima eficiência na remoção de impurezas, como pigmentos e substâncias indesejadas.

Além disso, a concentração de ácido está intimamente ligada à formação de complexos químicos durante a reação. Estudos detalhados podem revelar a interação entre o ácido e as impurezas presentes no óleo, ajudando a compreender melhor os mecanismos de reação. Isso contribui para um controle mais preciso do processo, permitindo ajustes específicos na concentração de ácido para otimizar a qualidade do produto final.

A qualidade do óleo clarificado não se resume apenas à remoção de impurezas visíveis; ela também está relacionada às propriedades organolépticas, como odor e sabor, que podem ser afetadas pela concentração de ácido. Portanto, um estudo abrangente dessa variável possibilita o equilíbrio entre a eficácia da clarificação e a preservação das características sensoriais desejadas no óleo.

Considerando aspectos econômicos e ambientais, a análise da concentração de ácido pode ser crucial para otimizar o uso de reagentes, minimizando o desperdício e, ao mesmo tempo, garantindo um processo eficiente e sustentável. A investigação dessa variável fornece informações essenciais para aprimorar a qualidade da clarificação de óleo vegetal, permitindo um controle mais refinado do processo,

otimização de propriedades sensoriais e considerações econômicas e ambientais para uma produção mais sustentável.

A complexidade dos mecanismos químicos envolvidos na reação exige uma abordagem meticulosa, com a necessidade de identificar e compreender as interações específicas entre o ácido e as impurezas presentes. Além disso, a variabilidade natural dos óleos vegetais e a sensibilidade das propriedades organolépticas requerem métodos analíticos sensíveis e precisos. A implementação de experimentos em escala laboratorial e industrial também pode apresentar desafios logísticos, demandando recursos significativos.

A consideração de fatores econômicos e ambientais adiciona uma camada adicional de complexidade, exigindo uma análise holística para equilibrar eficácia e sustentabilidade. Assim, a análise da concentração de ácidos na clarificação de óleo vegetal demanda uma abordagem multidisciplinar e atenção cuidadosa aos detalhes para superar os desafios inerentes à complexidade química, variabilidade dos materiais e considerações práticas.

8 REFERÊNCIAS

ABEDI, Elahi; AMIRI, Mohammad Javad; SAHARI, Mohammad Ali. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations on adsorption of trace elements and pigments from soybean oil using high voltage electric field-assisted bleaching: A comparative study. **Process Biochemistry**, v. 91, p. 208-222, abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.12.013>. Acesso em: 05 nov. 2023.

ABOISSA. Óleos Vegetais. **Soja - Refino de Óleos**. 2002. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ALIYAR-ZANJANI, N.; PIRAVI-VANAK, Z.; GHAVAMI, M. Study on the effect of activated carbon with bleaching earth on the reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bleached soybean oil. **Grasas y Aceites**, v. 70, v. 2, abr./jun. 2019. Disponível em: <https://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/1771>. Acesso em: 03 abr. 2022.

ALVES, Amanda de Paula. **Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: análise técnica e termodinâmica**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017. Disponível em: <https://tede.ufrj.br/handle/jspui/2029>. Acesso em: 03 de abr. 2022.

AUNG, Lei Lei; TERTRE, Emmanuel; SUKSABYE, Parinda; WORASITH, Niramom; THIRAVETYAN, Paitip. Effect of Alumina Content and Surface Area of Acid-Activated Kaolin on Bleaching of Rice Bran Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 92, n. 2, p. 295-304, fev. 2015. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1007/s11746-014-2583-2>. Acesso em: 05 abr. 2023.

BACARIN, Giovani Boaventura. **Reaproveitamento do resíduo “grits” proveniente da indústria de celulose “kraft” de eucalipto aplicado como carga de reforço na obtenção de compósito com borracha natural**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/f08599c6-6271-4bee-b595-f2629793fd35/content>. Acesso em: 03 abr. 2022.

BACHMANN, Suyanne Angie Lunelli. **Estudo da caracterização e funcionalização do resíduo de malte de uma cervejaria do Rio Grande do Sul para uso como adsorvente na remoção de cafeína de matrizes aquosas**. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/255310>. Acesso em: 03 abr. 2022.

BARAÚNA, Osmar Souto. **Processo de Adsorção de Pigmentos de Óleo Vegetal com Argilas Esmectíticas Ácido-Ativadas**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas,

Campinas, 2006. Disponível em:
<https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/364516>. Acesso em: 06 mai. 2023.

BAYRAM, Hale; USTUNISIK, Gokce; ÖNAL, Müşerref; SARIKAYA, Yüksel. Optimization of bleaching power by sulphuric acid activation of bentonite. **Clay Minerals**, v. 56, n. 2, p. 148-155, jun. 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1180/clm.2021.28>. Acesso em 15 nov. 2023.

BENJAMIN, K. The Clay Minerals - Structure. **Groundwater Research**, 2004. Disponível em:
http://www.groundwaterresearch.com.au/reference_files/hydrology_and_the_clay_minerals/structure.htm. Acesso em: 09 abr. 2023.

BEZERRA, Diego Vinicius Fernandes. **Potencial de aproveitamento da semente de maracujá na tecnologia de tratamento de efluentes através da técnica de adsorção e floculação iônica**. 2020. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020. Disponível em:
<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/38741>. Acesso em: 09 abr. 2023.

BRAGANTE, A. G. **Processo de extração de óleos vegetais**. 2009. Disponível em:
<https://abgtecalim.yolasite.com/resources/Tecnologia%20Extração%20de%20Óleos.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2023.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Embrapa. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. Disponível em:
<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/169149/1/Manual-de-metodos-de-analise-de-solo-2-ed-1997.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2024.

CARVALHO, Amanda Brito de. **Avaliação de glicerina bidestilada como agente viscosificante, tixotrópico e redutor de filtrado em fluidos base água compostos por argila bentonítica do tipo verde**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020. Disponível em:
<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/18546>. Acesso em: 09 abr. 2023.

COSTA, Mark Shannon Le Petit. **Desenvolvimento de um compósito adsorvente argila/carbono a partir do resíduo da clarificação do óleo de soja**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em:
http://www.realp.unb.br/jspui/bitstream/10482/23500/1/2017_MarkShannonLePetitCosta.pdf. Acesso em: 09 abr. 2023.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **A introduction to the rock-forming minerals**. 3. ed. London: The Mineralogical Society, 2013. Disponível em:
<https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-anintroductiontotherock-formingminerals.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2023.

FARIA, Elaine Alves de; LELES, Maria Inês Gonçalves; IONA SHIRO, Massao; ZUPPA, Tatiana de Oliveira; ANTIONIOSI FILHO, Nelson Roberto. Estudo da

Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, p. 111-119, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/eq/a/Jbh659FtwXx9tPRjbfqy4wm/?format=html&lang=pt>. Acesso em: 18 jun. 2023.

FERRI, M. G. **Fisiologia Vegetal**. 2. ed. S. Paulo: EdUSP, 1979.

FIGUEREDO, Gilvan Pereira de; PEREIRA, Alvaro Itaúna Schalcher; SILVA, José Wilson da. Clarificação de óleos vegetais com argila esmectita: uma revisão. **Acta Tecnológica**, v. 9, n. 2, p. 63-68, 2014. Disponível em: <https://periodicos.ifma.edu.br/actatecnologica/article/view/274>. Acesso em: 23 nov. 2023.

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, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/FjJBYMyL6W9VjZRGm7z4W3r/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 07 out. 2023.

FOLETTTO, Edson Luiz. **Preparação e caracterização de bentonitas modificados e sua utilização na clarificação de óleos vegetais**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal Santa Catarina, Florianópolis, 2001. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/30363205.pdf>. Acesso em: 15 set. 2023.

GUGGENHEIM, Stephen; MARTIN, R. T. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 255-256, 1995. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/clays-and-clay-minerals/article/abs/definition-of-clay-and-clay-mineral-joint-report-of-the-aipea-nomenclature-and-cms-nomenclature-committees/E9F3FBB534CD1FD756A6886816DD3A2D>. Acesso em: 10 jan. 2024.

GUIMARÃES, Darlyson Tavares. **Recuperação de antocianinas do repolho roxo utilizando argilas como adsorvente**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/40651>. Acesso em: 16 dez. 2023.

HELLER-KALLAI, L. Clay catalysis in reactions of organic matter. In: YARIV, Schmuël; CROSS, Harold. (Eds.). **Organo-Clay Complexes and Interactions**. New York: Marcel Dekker, 2006. p. 567–613. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781482270945>. Acesso em: 09 abr. 2023.

KERR, Paul F. Formation and Occurrence of Clay Minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 1, p. 19-32, 1952. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1952.0010104>. Acesso em: 08 mar. 2023.

KLEIN, C.; HURLBUT JR, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21 ed. New York: John Wiley Sons, 1993.

KOMADEL, Peter. Chemically modified smectites. **Clay minerals**, v. 38, n. 1, p. 127-138, 2003. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/services/aop-cambridge-core/content/view/5D6BD4E1FD4F3C65C0F86D991A533AAD/S0009855800015958a.pdf/div-class-title-chemically-modified-smectites-div.pdf>. Acesso em: 08 mar. 2023.

LACERDA, José Hélio Henrique de; MACÊDO, Helder Flaubert Lopes de; SOUSA, Naelson Silva. Uma proposta didática do uso do Geogebra nas aulas de geometria. In: SILVA, Adilson Tadeu Basquerote; AZEVEDO, Érica de Melo; MELLO, Roger Goulart. (Orgs.). **Práticas e pesquisas aplicadas em Ciências Exatas**. Rio de Janeiro: e-Publicar, 2022. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Jadson-Justi/publication/364053569_descricao_dos_tipos_de_embreagens_de_caminhoes_e_maquinas_agricolas_existentes_no_mercado_brasileiro/links/6339d55e76e39959d68ff8f5/descricao-dos-tipos-de-embreagens-de-caminhoes-e-maquinas-agricolas-existentes-no-mercado-brasileiro.pdf. Acesso em: 09 abr. 2023.

LAGALY, G. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. In: CHURCHMAN, G. J.; FITZPATRICK, R. W.; EGGLETON, R. A. (Ed). **Clays: Controlling the environment**. Adelaide, Austrália: CSIRO Publishing, 1995. p. 137-144.

LIMA, Aldavilma Cardoso. **Montmorilonitas como pigmentos anticorrosivos**. 2018. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/12937>. Acesso em: 09 abr. 2023.

LUCAS, Juliana Fenner Ruas. **Flotação por ar dissolvido no pós-tratamento de efluente de indústria de produtos lácteos visando ao reúso**. 2019. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <https://tede.unioeste.br/handle/tede/4276>. Acesso em: 09 abr. 2023.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM-MT, 2004. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2042>. Acesso em: 07 set. 2023.

MANDARINO, José Marcos Gontijo; ROESSING, Antônio Carlos. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa Soja, 2001. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/462866/tecnologia-para-producao-do-oleo-de-soja-descricao-das-etapas-equipamentos-produtos-e-subprodutos>. Acesso em: 10 abr. 2023.

MELLO, Mateus de. **Desenvolvimento de material adsorvente utilizando finos de carvão para remoção de ferro de efluentes de mineração**. 2019. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do

Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2019. Disponível em: <http://200.18.15.28/handle/1/8976>. Acesso em: 09 abr. 2023.

MINITAB. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/getting-started/designing-an-experiment/>. Acesso em: 09 nov. 2021.

MORENO M. M. T.; BARTOLOMEU, D.; LIMA, R. H. C. Análise do comportamento de queima de argilas e formulações para revestimento cerâmico. **Cerâmica**, v. 55, n. 335, p. 286-295, set. 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/Bvvn4XvGnrHV46LHCBfv8g/?lang=pt>. Acesso em: 06 mai. 2023.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2002.

MOUNTS T. L. Chemical and physical effects of processing fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, p. 51A–54A, jan. 1981. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02666073>. Acesso em: 15 fev. 2024.

MURRAY, H. H. Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. In: MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays**. Vol. 2. New York: Elsevier, 2006. p. 7-31.

NATARELLI, Caio Vinicius Lima. **Utilização de montmorilonita organofilizada para aplicações de liberação controlada de herbicida**. 2019. 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/1119680>. Acesso em: 06 fev. 2024.

NOYAN, Hülya; OENAL, Müşerref; SARIKAYA, Yüksel. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. **Food Chemistry**, v. 105, n. 1, p. 156-163, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814607003056>. Acesso em: 12 jun. 2023.

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 311, n. 1517, p. 311-391, 1984. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.1984.0036>. Acesso em: 13 ago. 2023.

PAIVA, Lucilene Betega; MORALES, Ana Rita; DÍAZ, Francisco Rolando Valenzuela. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, dez. 2008. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/001727454>. Acesso em: 19 set. 2023.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; JÚNIOR NONI, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 171-178, jun. 2014.

Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/ce/a/wsN7b7fs73JKVsPSxFKFVLn/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 10 jun. 2023.

PÊCEGO, João Gonçalves. **Implementação do Método Laboratorial de Determinação do Teor de Clorofila em Óleos Vegetais e Otimização do Processo de Refinação para a sua Remoção**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/25013>. Acesso em 03 fev. 2023.

PERRY, D. L. **Handbook of Inorganic Compounds**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011.

POHL, W. L. **Economic Geology Principles and Practice: Metals, Minerals, Coal and Hydrocarbons – Introduction to Formation and Sustainable Exploitation of Mineral Deposits**. Chichester: Wiley, 2011.

QUEIROGA, Líbia Nayane Fernandes de. **Bentonita silanizada multifuncional obtida por reação ultrarrápida com aquecimento por micro-ondas**. 2019. 174 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/18939>. Acesso em: 05 mai. 2023.

REDA, Seme Youssef; CARNEIRO, Paulo I. Borba. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 27, p. 60-67, fev./mar. 2007. Disponível em: <https://cursos.unipampa.edu.br/cursos/engenhariadealimentos/disciplinas/files/2008/04/art07.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2024.

RIBEIRO, Daniele. **Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/196082>. Acesso em: 05 mai. 2023.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, v. 50, n. 315, p. 190-196, set. 2004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/XHmh3kNhrXwVnmbmr7rzFQD/>. Acesso em: 10 out. 2023.

SANTOS, Marlons Francys dos. **Software para quantificação via imagens digitais: determinação do teor de clorofila em óleo de soja**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado em Inovações Tecnológicas) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Campo Mourão, 2019. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4997/1/softwareimagensdigitaisclorofilasoja.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2023.

SIDDIQUI, M. K. H. **Land Whitening**. London: Pergamon Press, 1968.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentônicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.2, p. 26-35, 2008. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/77/91>. Acesso em: 14 mar. 2023.

SILVA, M. M.; SOUSA, A. K. F.; LIMA, W. S.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. Ativação ácida de argilas naturais visando sua aplicação na adsorção. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56.; CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CERÂMICA, 1.; BRAZILIAN SYMPOSIUM ON GLASS AND RELATED MATERIALS, 9., 2012, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABCERAM, 2012. p. 2874-2882. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/46/081/46081568.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2023.

SOUZA, Beatriz Fernanda Bonfim de; BAQUETA, Michel Rocha; CIRCUNVIS, Bruno Cesar; MARÇO, Paulo Henrique; TANAMATI, Ailey Aparecida Coelho. Utilização de argila residual recuperada como meio adsorvente de óleo de fritura para produção de biodiesel. **Evidência**, Joaçaba, v. 19, n. 2, p. 203-224, jul./dez. 2019. Disponível em: <https://periodicos.unoesc.edu.br/evidencia/article/view/21427>. Acesso em: 03 jan. 2024.

UDDIN, Faheem. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 39, p. 2804-2814, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-008-9603-5>. Acesso em: 12 dez. 2023.

VANDERLEI, Rafael Marques. **Desenvolvimento de nanocompósitos de amido/palygorskita modificada com íons de prata via casting contínuo**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11597>. Acesso em: 10 abr. 2023.

RIBEIRO, Phillipe Mourão. **Comportamento mecânico de uma Bentonita reforçada com borracha de pneu e PET triturado**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/36542/36542.PDF>. Acesso em: 09 abr. 2023.

WU, Zhansheng; LI, Chun; SUN, Xifang; XU, Xiaolin; DAI, Bin; LI, Jin'e; ZHAO, Hongsheng. Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 2, p. 253-258, abr. 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1004954106600670?via%3Dihub>. Acesso em: 08 nov. 2022.

ZIMMERMANN, Bárbara Machado. **Utilização de uma bentonita tratada termicamente como catalisador foto-Fenton para a degradação de corantes em soluções aquosas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/15053>. Acesso em: 09 abr. 2023.