



Uso de argila bentonita para remoção de umidade de óleo de frango por adsorção

**Juliana Dotto^{*1}; Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones²; Helton José Alves³;
Maria Cristina Milinsk⁴; Isabella Cristina Dall’Oglio⁵.**

¹Pós Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE (juliana.dotto.86@hotmail.com)

²Pós Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE (freq1962@gmail.com)

³LabCatProBio/UFPR (helquimica@gmail.com)

⁴Laboratório de Controle de Qualidade de Biocombustíveis/UFPR (mcmilinsk@hotmail.com)

⁵Pós Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE (isabelladaloglio@gmail.com)

Resumo

A utilização de óleos residuais para a produção de biodiesel, dentre eles o óleo de frango, torna o processo viável economicamente devido ao baixo custo desta matéria prima. Dentre as desvantagens tem-se a qualidade do óleo, que geralmente apresenta altos teores de umidade, que pode desativar catalisadores e provocar a hidrólise da reação, diminuindo a conversão em ésteres. Este estudo propôs um planejamento completo para a adsorção de umidade de óleo de frango com argila bentonita, avaliando as variáveis massa de adsorvente e velocidade de agitação em três diferentes níveis. Para isto, em um primeiro momento realizou-se a caracterização do adsorvente, para determinação de propriedades como a área superficial, importante para o processo adsorptivo. Na sequência, caracterizou-se a matéria prima oleaginosa para avaliação da qualidade da mesma, sendo então realizado o tratamento por adsorção. Os melhores resultados de quantidade de umidade adsorvida foram encontrados nos menores níveis das variáveis avaliadas, atingindo remoções de $67,3 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ g}^{-1}_{\text{ads}}$, o que corresponde a 73,2 % de redução. Todas as variáveis avaliadas influenciaram estatisticamente o processo adsorptivo e o modelo gerado foi representativo da adsorção de umidade pela argila.

Palavras-chave: Planejamento experimental. Resíduo. Adsorção.

Área Temática: Energia.

Use of bentonite clay for humidity removal of chicken oil by adsorption

Abstract

The use of waste oils for the production of biodiesel, among them chicken oil, makes the process economically viable due to the low cost of this raw material. Among the disadvantages it is the oil quality, which generally presents high humidity content, which can deactivate catalysts and cause hydrolysis of the reaction, reducing the conversion to esters. This study proposed a complete planning for the adsorption of humidity of chicken oil with bentonite clay, evaluating the variables adsorbent mass and agitation speed in three different levels. For this, the characterization of the adsorbent was first carried out to determine properties as the surface area, important for the adsorption process. Afterwards, the oleaginous raw material was characterized to evaluate the quality, and the treatment by adsorption was carried out. The best results of adsorbed humidity content were found in the lowest levels of the evaluated variables, reaching removals of $67.3 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ g}^{-1}_{\text{ads}}$, corresponding to a reduction of 73,2 %. All the evaluated variables influenced the adsorption process and the generated model was representative of the adsorption of humidity by the clay.

Key words: Experimental Planning. Residue. Adsorption.

Theme Area: Energy.



1 Introdução

Óleos animais, como o de frango, são fontes de triglicerídeos disponíveis em grande quantidade no Brasil, tornando seu uso como matéria prima para a produção de biodiesel, combustível renovável, de baixo custo e baixa toxicidade, viável.

O grande empecilho no uso de óleos residuais, como o de frango, está na qualidade da mesma, que contém contaminantes como umidade, acidez e particulados. A umidade pode causar hidrólise, aumentando o teor de ácidos graxos livres e diminuindo a conversão em biodiesel (YAAKOB *et al.*, 2013; FELIZARDO *et al.*, 2006). Já óleos com altos teores de acidez inviabilizam a produção de biodiesel por catálise básica, a mais utilizada, mas não por catálise ácida (ZATTA *et al.*, 2013).

Neste sentido, o uso de argilas para remoção de umidade de óleos por adsorção pode ser uma opção. A estrutura, mineralogia e química das argilas são as responsáveis pelo seu importante papel na área ambiental. A maioria dos argilominerais é composto principalmente por camadas contendo folhas de sílica e alumina, que pertencem à classe dos silicatos de camada ou grupo dos filossilicatos (GARDOLINSKI *et al.*, 2003). A argila bentonita é composta principalmente por montmorilonita, sendo uma matéria prima abundante e de baixo custo, viável para processos industriais.

O objetivo deste estudo é a remoção da umidade de óleo residual de frango, utilizando como forma de tratamento a adsorção com argila bentonita.

2 Metodologia

A argila bentonita utilizada nos estudos foi cedida pelo Centro de Revestimentos Cerâmicos (São Carlos/SP), sendo moída e classificada granulometricamente em peneira de 45 µm e acondicionada em frasco plástico em local protegido de umidade. A mesma foi caracterizada por Fissurização de Nitrogênio - método BET, Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e Difração de raios X (DRX).

O óleo de frango foi cedido por frigorífico de aves localizado na região oeste do Paraná, sendo acondicionado em frascos plásticos e refrigerado. O mesmo foi caracterizado por índice de acidez (IAL, 2008) e umidade em equipamento Karl Fisher.

O óleo de frango passou por tratamento por adsorção em shaker Tecnal TE-421, utilizando como adsorvente a argila bentonita. Para realização destes experimentos, propôs-se a utilização de um planejamento experimental completo avaliando-se, em três níveis, as variáveis independentes massa de adsorvente (1,5 g, 2,25 g e 3 g) e velocidade de agitação (50 rpm, 100 rpm e 150 rpm) sobre o processo de adsorção, com experimentos realizados em duplicata. A metodologia de superfície de resposta foi usada para obtenção de um modelo matemático empírico que representasse a influência das variáveis independentes no processo de adsorção. As condições experimentais utilizadas foram: 30 mL de volume de óleo, adsorvente com diâmetro 45 µm, temperatura de 30 °C e tempo de adsorção de 24 horas. As amostras foram filtradas a vácuo para separação do óleo tratado e do adsorvente, sendo avaliada a umidade final. A quantidade de umidade removida foi calculada pela Equação 1.

$$q = \frac{m_{óleo} \cdot (U_i - U_f)}{m_{ads}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

q - quantidade de umidade adsorvida pelo adsorvente, em $mg_{água} g_{ads}^{-1}$

$m_{óleo}$ - massa de óleo em contato com o adsorvente, em Kg

U_i - umidade inicial do óleo, em $mg_{água} kg_{óleo}^{-1}$

U_f - umidade final do óleo, em $mg_{água} kg_{óleo}^{-1}$

m_{ads} - massa do adsorvente em base seca, em g.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

3 Resultados

A caracterização do adsorvente argila bentonita por EDS, segundo Tabela 1, indicou a presença majoritária de silício (24,55 %), oxigênio (60,91 %) e alumínio (5,55 %). O resultado é consistente com o conhecido, pois as argilas são aluminosilicatos, ou seja, compostas majoritariamente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Sabe-se que a formação de argilas ocorre pela deposição de minerais, portanto a composição química das mesmas é variável. Seus elementos constituintes têm influência sobre as características de acidez, basicidade, capacidade de adsorção de água, estabilidade, dentre outras. O teor de ferro da argila influencia a interação da mesma com a água, além de sua acidez. Stucki (2006) cita que a presença de Fe^{3+} pode afetar a interação da bentonita com a água pois a presença deste íon (presente no sítio octaédrico da argila) provoca inchamento da mesma, podendo alterar positivamente a capacidade de retenção de água pela argila. Portanto, a quantidade de ferro (Tabela 1) presente na argila deste estudo torna a mesma um potencial adsorvente de umidade.

Elementos como cálcio e magnésio contribuem para o caráter básico de argilas, portanto a presença dos mesmos indicam a basicidade da argila. Desta forma, a análise da basicidade com indicadores de Hammett permitiu a confirmação da presença de sítios básicos na argila bentonita, num total de $0,1781 \text{ mmol g}^{-1}$. Os sítios básicos foram detectados em baixos pK_{BH} , o que permite concluir que a argila não possui sítios ativos básicos com força muito elevada.

Tabela 1 – Análise de EDS do adsorvente argila bentonita

Elemento	Símbolo	Percentual em massa (%)
Carbono	C	5,01
Oxigênio	O	60,91
Sódio	Na	0,88
Magnésio	Mg	1,77
Alumínio	Al	5,55
Silício	Si	24,55
Cálcio	Ca	0,59
Ferro	Fe	0,65
Cobre	Cu	0,21

Os resultados de Fissorção de Nitrogênio – método BET (Tabela 2) mostram que a argila bentonita possui consideráveis área superficial e volume do poro, o que mostra seu potencial como adsorvente.

Tabela 2 – Análise por Fissorção de Nitrogênio (método BET) da argila bentonita

Composto	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
Argila Bentonita	46,008	0,113

A análise por Difração de raios X permite identificar as fases cristalinas da bentonita, que foram montmorilonita (M), albita (A), um tipo de feldspato e α -quartzo (Q), todas usuais em argilas bentoníticas. O primeiro plano difratador da montmorilonita, em $7,2^\circ$, permite concluir que esta é do tipo sódica, calculado a partir de seu espaçamento basal (GOMES, 1986). A análise de EDS (Tabela 1) e o difratograma (Figura 1) indicam que a maior quantidade de silício está presente nas fases montmorilonita e albita, visto os baixos picos de quartzo.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

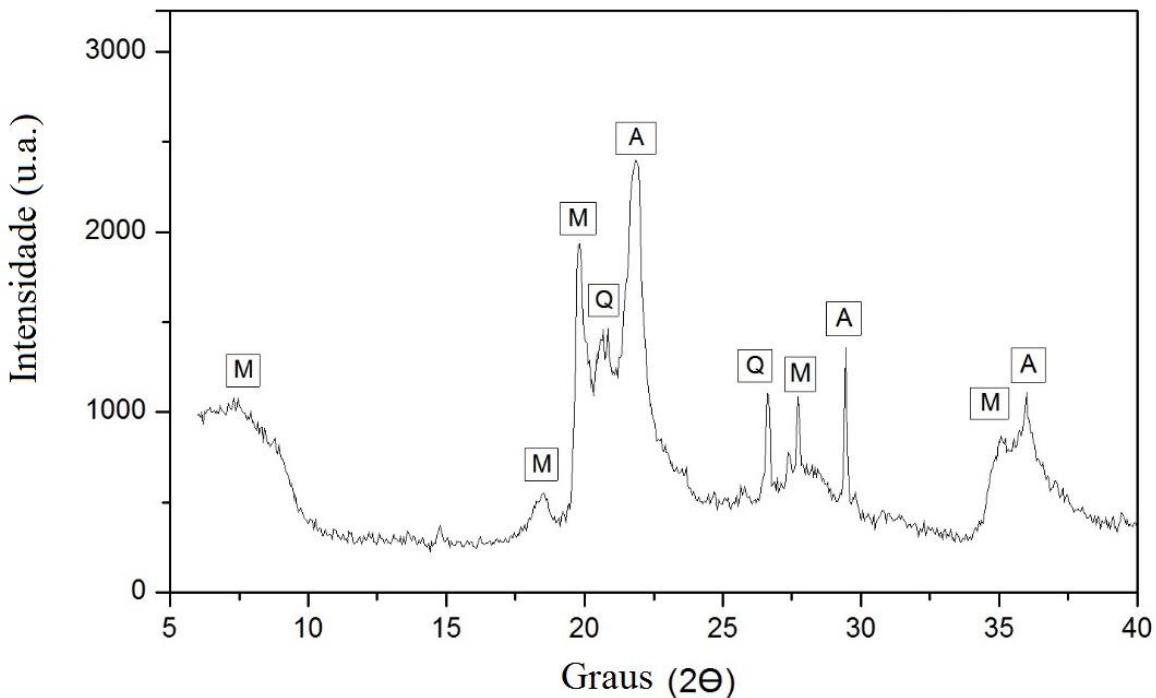


Figura 1 – Análise de XRD da argila bentonita

A caracterização dos principais aspectos físicos químicos dos óleos residuais é útil para avaliar a qualidade da matéria-prima, que pode causar diminuição no rendimento em ésteres e obtenção de um produto de baixa qualidade e fora das normas. A caracterização do óleo de frango forneceu um índice de acidez de $38 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$ óleo, que é um parâmetro qualitativo que reflete a quantidade de ácidos graxos livres presentes nas amostras. A Portaria 042/2004 da ANP diz que o limite de acidez no triglicerídeo considerado aceitável para produção de biodiesel por rota básica é de $2 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$ óleo, portanto a catálise ácida deve ser preferencialmente utilizada para produção de biodiesel com o óleo de frango, ou a utilização do mesmo como uma blenda com outro óleo de menor acidez que permitisse a utilização da catálise básica.

Altos teores de umidade provocam hidrólise na reação de produção de biodiesel, que pode inclusive aumentar a acidez do biodiesel, independente do catalisador utilizado (ácido ou básico), além de diminuir a conversão. Segundo a Portaria 042/2004 da ANP, o limite aceitável de umidade para a produção de biodiesel é de $5000 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}$ óleo. Desta forma, podemos observar que o óleo residual de frango (ORF), que atingiu uma umidade de $5033 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}$ óleo, está fora dos padrões e o tratamento por adsorção para remoção da umidade se mostra pertinente para viabilizar a produção de biodiesel, seja por catálise ácida ou básica.

Após as caracterizações procedeu-se o tratamento do óleo de frango por adsorção com argila bentonita utilizando um planejamento completo. A quantidade de umidade removida está apresentada na Tabela 3. É possível perceber que os mais altos índices de remoção ocorrem no menor valor de massa de adsorvente analisado, 1,5 g. Dentre as velocidades avaliadas, 50 e 100 rpm apresentam remoções similares de umidade. O ponto de máxima eficiência (1,5 g e 50 rpm) atingiu uma quantidade de umidade removida de $67,3 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ g}^{-1}$ ads, reduzindo a umidade do óleo de frango de $5033 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}$ óleo para $1349 \text{ mg}_{\text{água}} \text{ kg}^{-1}$ óleo, o que corresponde a 73,2 % de remoção. Observa-se que o valor final de umidade está de acordo com o exigido pela Portaria 042/2004 da ANP para a produção de biodiesel.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

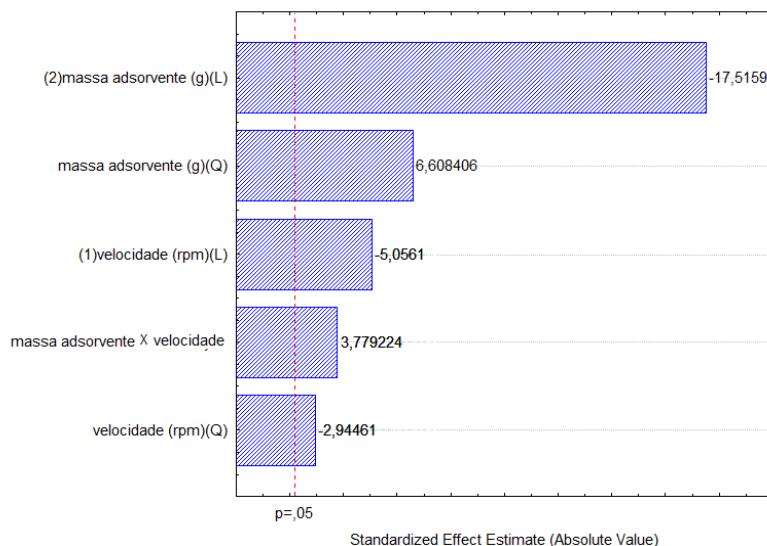
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Tabela 3 - Matriz do planejamento completo em três níveis em seus valores reais.

Ensaio	Variáveis		Resposta
	Massa de adsorvente (g)	Velocidade de agitação (rpm)	
1	1,5	50	67,3
2	1,5	50	66,7
3	2,25	50	36,9
4	2,25	50	42,0
5	3	50	29,2
6	3	50	31,2
7	1,5	100	67,8
8	1,5	100	62,4
9	2,25	100	40,8
10	2,25	100	39,5
11	3	100	34,5
12	3	100	28,4
13	1,5	150	52,8
14	1,5	150	49,8
15	2,25	150	29,8
16	2,25	150	27,1
17	3	150	33,8
18	3	150	27,3

Para confirmação estatística da influência das variáveis massa de adsorvente e velocidade de agitação no processo de adsorção de umidade do óleo de frango com a argila bentonita utilizou-se o Gráfico de Pareto, obtido através do software Statistica 8.0 com nível de confiança de 95% e apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Gráfico de Pareto para avaliação das variáveis massa de adsorvente e velocidade de agitação na adsorção de umidade de óleo de frango pela argila bentonita.



Com o mesmo, observa-se que todas as variáveis são significativas na adsorção, em suas formas lineares e quadráticas, incluindo a interação entre elas. A massa é a variável de maior



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

significância no processo adsorptivo, sendo que o valor negativo indica que o aumento das variáveis provoca a diminuição da quantidade de umidade removida.

Para a validação estatística do modelo matemático que representa a remoção de umidade, realizou-se a Análise de Variância dos dados. A Tabela 4 apresenta este estudo.

Tabela 4 – Análise de variância ANOVA para efeito da massa de adsorvente e velocidade de agitação na adsorção da umidade com argila bentonita com 95% de confiança.

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	f _{tratamento}	f _{tabelado}	$\frac{F_{tratamento}}{F_{tabelado}}$
Régressão	3600,69	5	720,14	79,80	3,11	25,66
Resíduos	108,29	12	9,02			
Total	3708,98	17				

Na Tabela 4, o valor de F_{tratamento} (79,80) maior que o de F_{tabelado} (3,11) indica que, no intervalo de confiança de 95%, o modelo gerado (Equação (2)) representa o processo de adsorção da umidade do óleo de frango pela argila bentonita. Valores de F_{tratamento}/F_{tabelado} superiores a 10, como é o caso do presente estudo, indicam que o modelo é fortemente válido para as variáveis analisadas.

$$q = 189,030 + 0,025.v - 0,002.v^2 - 110,365.m + 17,646.m^2 + 0,107.v.m \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

q - quantidade de umidade removida em $mg_{água} g_{ads}^{-1}$

m - massa de adsorvente em g

v - velocidade de agitação em rpm.

4 Conclusões

Vêm-se incentivando a utilização de outras fontes de matérias primas oleaginosas para a produção de biodiesel, como o óleo de frango, que geralmente apresenta teores de umidade fora das normas. A umidade de óleos é um grande empecilho na indústria de produção de biodiesel, pois a mesma pode desativar o catalisador, além de provocar hidrólise, que compete com a reação de esterificação/transesterificação e diminui a conversão do produto desejado. Desta forma, observou-se que a argila bentonita, material encontrado de forma abundante no Brasil, se mostrou eficiente na remoção de umidade de óleo de frango por adsorção, resultado bastante promissor no sentido de viabilização do processo de produção de biodiesel, visto o baixo custo do óleo residual e do adsorvente utilizado em seu tratamento.

5 Referências

ANP – Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. “Portaria 042/2004”. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=101192>. Acesso em 20/10/2017.

FELIZARDO, P.; CORREIA, J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F. “Production of biodiesel from waste frying oils”. *Waste Management*, v.26, i.5, 2006, pg.487-494.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M. F.; WYPYCH, F. “Comportamento térmico da caulinita hidratada”. *Química Nova*, v.26, n.1, Janeiro de 2003, p.30-35.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1 Ed, Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 457 p.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. “*Normas Analíticas. Métodos físico-químicos para Análise de Alimentos*”, 4 Ed, 1 Ed. digital, São Paulo, 2008, 1020 p.

STUCKI, J.W. “Chapter 8: *Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals*”. **Developments in Clay Science**, v. 1, 2006, p.423-475.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. “*Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil*”. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.18, Fevereiro de 2013, pg.184-193.

ZATTA, L.; RAMOS, L.P.; WYPYCH, F. “*Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid with methanol*”. **Applied Clay Science**, v.80-81, Agosto de 2013, pg. 236-244.