

UTILIZAÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO QUIMICAMENTE ATIVADO NO DESCORAMENTO DE ÓLEO VEGETAL

UTILIZATION OF CHEMICALLY ACTIVATED ZEOLITIC MATERIAL IN THE BLEACHING OF VEGETABLE OIL

Denise Alves Fungaro e Juliana de Carvalho Izidoro

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CP 11049, São Paulo-SP, 05508-000

e-mail: *dfungaro@ipen.br, julianaizidoro@yahoo.com.br*

Aceito em 26 de agosto de 2006

RESUMO

O material zeolítico foi ativado com ácido sulfúrico com a relação de massa para volume de 1:10 (p/v). Este material foi testado para verificar a sua capacidade de branqueamento no óleo de soja. A eficiência de branqueamento alcançada estava na faixa de 75 a 85%. O material zeolítico ativado mostrou um desempenho de branqueamento similar ao da argila comercial usada na indústria de refino de óleo vegetal.

Palavras-chave: material zeolítico, ativação ácida, clarificação

ABSTRACT

The zeolitic material was activated by sulfuric acid with ratio of mass to the volume of 1:10 (w/v). This material was tested to verify its bleaching capacity in soybean oil. Bleaching effectiveness ranged from 75 - 85%. The activated zeolitic material showed bleaching performance similar to the commercial clay used by vegetable oil refiners.

Keywords: *zeolitic material, acid activation, bleaching*

1. INTRODUÇÃO

A clarificação é uma etapa essencial no refino de óleos vegetais. O descoramento ou purificação de óleos comestíveis por adsorção envolve a remoção de componentes coloridos (carotenóides e derivados), traços de metais, fosfolipídeos, sabões e produtos de oxidação como peróxidos.

Geralmente, argilas naturais ou comerciais ativadas são empregadas industrialmente como adsorventes no descoramento de óleo vegetal (Richardson, 1978; Christidis et al., 1997). A capacidade adsortiva desses materiais é aumentada significativamente por tratamento com ácidos fortes como o sulfúrico e o clorídrico. O ataque ácido modifica a estrutura dos materiais argilosos (Foletto et al., 2001, 2003a, 2003b). A ativação promove uma dissolução parcial da argila

Utilização de material zeolítico...

e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por íons hidrogênio (Grim, 1962), seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente lixiviação dos cátions estruturais (Tkac et al., 1994; Kaviratna e Pinnavaia, 1994).

A mudança física mais importante com a ativação das argilas é o aumento da área superficial específica e volume de poro médio. A extensão dessas mudanças depende da força do ácido, tempo de tratamento e temperatura (Christidis et al., 1997).

Os aluminosilicatos são constituídos basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e os principais componentes desse grupo são as argilas e as zeólitas. Nas estruturas cristalinas desses materiais, os átomos de alumínio e silício coordenam-se de forma tetraédrica com os átomos de oxigênio gerando uma carga negativa em torno de cada átomo de alumínio. Essa carga é balanceada por cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução. A zeólita apresenta propriedades de adsorção similares à argila podendo ser um material adsorvente alternativo para ser utilizado no branqueamento de óleos.

Taylor et al. (1984) usou zeólitas naturais e o composto zeólita/argila para a adsorção de ácidos graxos e a remoção da cor de óleos vegetais. O processo de adsorção foi governado pelas propriedades de peneira molecular das zeólitas em conjunto com as forças de campo eletrostático dos cátions trocáveis.

Entre os mais de 150 tipos de zeólitas conhecidas, somente 41 tem análogo natural e as outras são totalmente sintéticas. Uma das maneiras de sintetizar zeólitas é a partir de cinzas de carvão. As aplicações que podem ser previstas para as zeólitas naturais poderão ser as mesmas que as das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, já que ambas possuem componentes estéreis agregados.

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino (Henmi, 1987; Singer e Berkgaut, 1995; Querol et al., 2002). As substâncias tóxicas que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para tratamento ou re-aproveitamento posterior. O conteúdo de zeólita obtido varia entre 20 - 75% dependendo das condições da reação de ativação. O processo é uma alternativa importante sob os pontos de vista de estratégia econômica e ambiental em usinas termelétricas brasileiras (Fungaro et al., 2002, 2004, 2005).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o desempenho do material zeolítico quimicamente ativado no descoramento de óleo de soja. O material zeolítico foi sintetizado a partir de cinzas de carvão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do material zeolítico

As cinzas leves de carvão retidas no filtro manga da Usina Termelétrica de Figueira (PR) foram utilizadas na preparação do material zeolítico. A amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa, a 100 °C, por 24 horas com 160 mL de NaOH 3,5 mol L^{-1} . A suspensão foi filtrada, o sólido repetidamente lavado com água destilada e seco em estufa a 40 °C (Henmi, 1987). A zeólita foi analisada por fluorescência de raios-X (XRFS RIX 3000 - Rigaku) e por difração de raios-X (Bruker-AXS D8). A capacidade de troca catiônica (CTC) do material zeolítico foi obtida usando solução de acetato de sódio e de amônio (Scott et al., 2002).

2.2. Tratamento ácido do material zeolítico

Preparou-se uma suspensão de 10% (p/v) de zeólita em solução de ácido sulfúrico 4 mol L^{-1} . A ativação foi realizada por agitação da suspensão a 90 °C por 210 minutos. Após a ativação, o sólido foi lavado com água destilada até ficar livre de íons SO_4^{2-} e posto para secar a 60 °C por 24 horas.

2.3. Ensaios de descoramento

A Tabela 1 mostra as principais características da amostra de óleo de soja bruto usada no experimento. O estudo de descoramento foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma amostra de óleo de soja foi misturada com zeólita em uma proporção de 10% em massa de óleo. A suspensão foi agitada por um certo tempo. Após, o óleo foi imediatamente separado da zeólita por filtração. A remoção da cor foi determinada pela medida de absorvância dos óleos no comprimento de onda de absorvância máxima de 456 nm (Cary 1E – Varian). O grau de clarificação do óleo de soja foi calculado pela equação $[A_0 - A]/A_0 \times 100$, onde “ A_0 ” é a absorvância do óleo antes da clarificação e “ A ” é a absorvância do óleo após o processo de clarificação.

Tabela 1 – Características do óleo de soja bruto.

Acidez Livre (%)	0,8
Umidade (%)	0,20
Cor Vermelha*	10
Cor Amarela*	100
Cor Verde*	100

(*) Índice de cor Lovibond, cubeta 5¹⁰⁰

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições químicas (% em massa) da cinza leve retida no filtro manga e do seu respectivo produto zeolítico estão apresentadas na Tabela 2. A zeólita apresentou alumina e sílica como principal componente com conteúdo de 65%, conteúdo relativamente alto de óxido férrico (10%) e óxido de sódio (16%). Encontraram-se os óxidos de cálcio, potássio, titânio, enxofre, magnésio e outros compostos em quantidades menores que 5%. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,98 da cinza leve retida no filtro manga é baixa comparada com a maioria das cinzas leves de carvão (~ 2%) conferindo ao produto zeolítico uma alta capacidade de troca catiônica, alta seletividade para moléculas polares e volumes de poro largos.

Tabela 2 - Composição química da cinza e da respectiva zeólita.

Óxidos (%)	Cinza	Zeólita
SiO ₂	18,4	36,29
Al ₂ O ₃	18,8	29,06
Fe ₂ O ₃	5,78	10,05
Na ₂ O	0,975	15,90
CaO	0,733	1,67
K ₂ O	2,51	0,60
TiO ₂	0,55	1,45
SO ₃	0,731	2,63
MgO	0,406	1,15
ZnO	0,219	0,31
ZrO ₂	-	0,22
PbO	-	0,12
SrO	-	0,14
As ₂ O ₃	0,25	-
P ₂ O ₅	0,14	0,11

A análise por difração de raios-X revelou que após o tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão formou-se a zeólita NaP1 com traços de hidroxisodalita, enquanto quartzo e mulita também estão presentes. O valor de CTC encontrado foi 156,0 meq 100 g⁻¹ e pode ser comparado com aquele da zeólita sintética comercial pura NaP1 (500 meq 100 g⁻¹) para fornecer uma estimativa semi-quantitativa do conteúdo de zeólita obtido na síntese hidrotérmica (Querol et al., 2002). A taxa de conversão foi de 31,2%. A área superficial específica (procedimento padrão BET – adsorção de N₂) do material zeolítico de 34 m² g⁻¹ aumentou no máximo quatro vezes após o tratamento ácido.

O poder descorante do material zeolítico não ativado e ativado e de materiais argilosos ativados relatados na literatura estão apresentados na Tabela 3, juntamente com as condições utilizadas no processo descontínuo.

Tabela 3 - Eficiência de branqueamento do óleo de soja por diversos materiais adsorventes.

Material	% em massa de óleo ¹	t _{agil} ²	T (°C)	Eficiência de Branqueamento (%)	Ref.
Zeólita	10	24 h	25	30,7	Este estudo
Zeólita ativada	10	24 h	25	88,4	Este estudo
Zeólita ativada	10	20 min	100	75,1	Este estudo
Argila comercial	0,8	30 min	100 P ³ = 310 mm Hg	84,6	Foletto et al., 2001
Argila natural				62,0 - 88,6	
Argila comercial	0,5	30 min	100 P ³ = 450 mm Hg	73,2	Foletto et al., 2003a
Argila natural				77,4 - 82,5	

(1) m₂₀₀: m₁₀₀₀ x 100; (2) t_{agil} = tempo de agitação; (3) pressão.

Observou-se que as amostras de zeólitas sintéticas ativadas apresentaram poder clarificante comparável com o das amostras de argila natural ativada e com a das amostras de argila comercial ativada utilizadas nas indústrias de refino de óleo (Fulmont Premiere F180).

A capacidade de branqueamento das zeólitas ativadas mostrou um aumento entre 2,4 a 2,9 vezes, em comparação, com a amostra de zeólita não ativada. Este fato é atribuído às alterações na estrutura, na composição química e nas propriedades físicas que ocorreram após o ataque ácido ao produto zeolítico similares às observadas com as argilas (Christidis et al., 1997; Mokaia et al., 1993). Essas alterações causam o aumento da capacidade de adsorção do material. O aumento da temperatura de ensaio para 100 °C causou a diminuição do tempo de contato zeólita – óleo mantendo-se o grau de descoramento dentro da faixa obtida para os materiais argilosos.

Diferentemente dos estudos relatados em literatura para materiais argilosos (Foletto et al., 2001, 2003a, 2003b), os ensaios foram realizados sob pressão atmosférica produzindo óleo branqueado de alta qualidade. A velocidade de agitação foi mantida a 100 rpm para minimizar a oxidação do óleo pelo ar (Richardson, 1978). Normalmente, o clareamento a vácuo é considerado mais efetivo, no entanto, as eficiências de branqueamento foram altas com o uso de clareamento atmosférico. Se o clareamento a vácuo for utilizado no processo descontínuo, a quantidade de zeólita ativada poderá ser menor.

Richardson (1978) mostrou que 100 °C e 20 minutos eram a temperatura e o tempo de contato ótimos para o ensaio de branqueamento entre o óleo de soja e argilas. Estes parâmetros também se mostraram adequados na utilização das zeólitas sintéticas ativadas.

CONCLUSÕES

A amostra de material zeolítico ativado apresentou-se altamente eficaz na clarificação de óleo de soja. O clareamento atmosférico foi realizado sem comprometimento do grau de clarificação. No processo descontínuo, pode-se optar por uma temperatura mais alta que acarretará menor tempo de contato entre a zeólita e o óleo de soja. A zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão pode constituir-se uma alternativa ao uso de argilas e zeólitas naturais como material adsorvente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelas amostras de cinzas de carvão

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHRISTIDIS, G. E.; SCOTT, P. W. and DUNHAM, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece, **Applied Clay Science**, v.12, p. 329-347, 1997.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F. and PORTO, L. M. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal, **Materials Research**, v. 4, p. 211-215, 2001.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C. and PORTO, L. M. Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 139-145, 2003a.

FOLETTTO, E. L.; ALVES, C. A. A. and PORTO, L. M. Regeneração e reutilização de uma argila comercial utilizada na clarificação de óleo vegetal. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 43-45, 2003b.

FUNGARO, D. A. and SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, p.1081-1085, 2002.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S-M. and CELEBRONI, A. P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Química Nova**, v. 27, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. and ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, p. 31-35, 2005.

GRIM, R. E. **Applied Clay mineralogy**. McGraw-Hill, New York, 1962.

HENMI, T. **Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment**. Clay Science, v. 6, p. 277-282, 1987.

KAVIRATNA, H. and PINNAVAIA, T. Acid hydrolysis of octahedral Mg²⁺ sites in 2:1 layered silicates: An assessment of edge attack and gallery access mechanisms. **Clays Clay Minerals**, v. 42, p 717-723, 1994.

MOKAIA, R.; JONES, W.; DAVIES, M. E. and WHITTLE, M. E. Chlorophyll adsorption by alumina pillared acid-activated clay. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, p. 241-244, 1993.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALATUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A. and PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

RICHARDSON, L. L. Use of bleaching, clays, in processing edible oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 55, p.777-780, 1978.

SINGER, A. and BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environmental Science Technology**, v. 29 p. 1748-1753, 1995.

SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARN SUK, K. and THABUOT, M. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p.63-69, 2002.

TAYLOR, D. R.; UNGERMANN, C. B. and DEMIDOWICZ, Z. The adsorption of fatty acids from vegetable oils with zeolites and bleaching clay/zeolite blends. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, p. 1372-1379, 1984.

TKAC, I.; KOMADEL, P. and MULLER, D. Acid treated montmorillonites: A study ²⁹Si e ²⁷Al MAS-NMR. **Clay Minerals**, v. 29, p. 11-19, 1994.