

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CAROLINE TIEMI TODA DOS SANTOS

ANÁLISE DO PROCESSO DE LAVAGEM A SECO DE BIODIESEL VERDE

SÃO PAULO

2025

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CAROLINE TIEMI TODA DOS SANTOS

ANÁLISE DO PROCESSO DE LAVAGEM A SECO DE BIODIESEL VERDE

Versão original

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Christiano Giansi
Bastos Andrade

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

versão final revisada pelo orientador

Christiano Giansi
Christiano Giansi Bastos Andrade

Catálogo-na-publicação

Toda dos Santos, Caroline Tiemi
Análise do processo de lavagem a seco do biodiesel verde / C. T. Toda dos Santos -- São Paulo, 2025.
64 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Argila Modificada 2.Biodiesel 3.Óleo pós-consumo I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Escola Politécnica e o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, instituições as quais me proporcionaram formação acadêmica de excelência e a oportunidade de desenvolver este trabalho em um ambiente de constante aprendizagem.

A todos os professores, técnicos e administrativos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pelos conhecimentos transmitidos ao longo dos anos.

À minha família, em especial meus pais, Eliana e Luciano, pelo apoio incondicional, incentivo diário e pela base emocional que sustentou toda minha trajetória nesses 22 anos. Ao meu namorado, Paulo, deixo meu agradecimento pelo companheirismo, compreensão e motivação ao longo de todo o percurso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Christiano Giansi Bastos Andrade por sua orientação, dedicação e compreensão, as quais foram imprescindíveis para a realização desse trabalho durante os dois anos de nossa colaboração.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz e ao Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli, que aceitaram fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), agradeço o auxílio financeiro por meio da concessão da bolsa de graduação pelo programa PRH-06.

Ao Fundo Patrimonial Amigos da Poli, pelo apoio financeiro ao projeto 2024_2_046 intitulado “Avaliação do uso de bentonitas brasileiras modificadas por processo de química verde na purificação de óleo de soja pós-consumo”, para aquisição de equipamentos para o laboratório.

Por fim, aos laboratórios de Microestrutura e Eco-eficiência (LME), de Processamento de Cerâmica (LPC) e ao Polymer Laboratory (PolLab).

RESUMO

Este trabalho avalia a eficiência do processo de lavagem a seco (*drywash*) aplicado ao biodiesel verde produzido de óleo vegetal pós-consumo, utilizando uma bentonita brasileira em seu estado natural, modificada por ataque ácido em condições moderadas, e comparando-a a uma bentonita comercial. A argila foi ativada com solução de HCl 2M nas temperaturas de 60 °C e 70 °C, sendo posteriormente caracterizada por MEA, teor de umidade, limite de plasticidade, BET, MEV/EDS, DRX e FTIR. Em seguida, o óleo pós-consumo foi purificado com as argilas em diferentes combinações de tempo e temperatura, seguido de análises de massa específica aparente, tempo de escoamento relativo, espectrofotometria UV-Vis e índice de acidez. O biodiesel foi obtido via transesterificação metílica utilizando NaOH como catalisador, e posteriormente lavado pelos métodos úmido e seco, seguido de caracterização por MEA, tempo de escoamento, teor de umidade, índice de acidez, UV-Vis e FTIR. Os resultados mostram que a ativação ácida em especial a 70°C, promoveu aumento significativo da área superficial, porosidade e capacidade adsortiva da argila. A purificação do óleo apresentou bom resultados em todos os testes, sendo a melhor condição 70°C, 24 h com argila A70. Por fim, as amostras de biodiesel lavadas com as argilas modificadas demonstraram melhor remoção de impurezas, refletindo em menor acidez residual, maior transmitância, menor tempo de escoamento e menor teor de umidade após secagem. A argila modificada a 70 °C destacou-se novamente, atingindo desempenho comparável ao de adsorventes comerciais e superior às argilas natural e comercial em alguns parâmetros.

Palavras-chaves: argila modificada, biodiesel, óleo pós-consumo, reciclagem

ABSTRACT

This study evaluated the efficiency of the drywash process of green biodiesel produced from post-consumer vegetable oil, using a Brazilian bentonite in its natural state, modified by acid attack under moderate conditions, and comparing it to commercial bentonite. The clay was activated with a 2M HCl solution at temperatures of 60 °C and 70 °C, and subsequently characterized by bulk density, moisture content, plasticity limit, BET, SEM/EDS, XRD, and FTIR. Afterward, the post-consumer oil was purified with the clays under different combinations of time and temperature, followed by analyses of apparent density, relative flow time, UV-Vis spectrophotometry, and acid value. The biodiesel was obtained by methylic transesterification using NaOH as catalyst, and subsequently washed by wet and dry methods, followed by characterization through bulk density, flow time, moisture content, acid value, UV-Vis, and FTIR. The results show that acid activation, especially at 70 °C, promoted a significant increase in the surface area, porosity, and adsorption capacity of the clay. The oil purification showed good results in all tests, with the best condition being 70 °C for 24 h with the A70 clay. Finally, the biodiesel samples washed with the modified clays demonstrated better removal of impurities, reflected in lower residual acidity, higher transmittance, lower flow time, and lower moisture content after drying. The clay modified at 70 °C once again stood out, achieving performance comparable to that of commercial adsorbents and superior to the natural and commercial clays in some parameters.

Keywords: modified clay, biodiesel, waste cooking oil (wco), recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS)	2
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da argila esmectita.....	3
Figura 3 - Fluxograma do processo de modificação da argila.....	11
Figura 4 - (a) separação da amostra de argila para secagem, (b) amostras na estufa	12
Figura 5 - Reatores com as misturas de argila e solução ácida colocadas na estufa (início do processo).....	12
Figura 6 - Reatores com misturas na estufa após o tempo de reação (a); detalhe da solução após a reação à temperatura de 70°C (b)	12
Figura 7 - Amostras de argila após filtração (a) 60°C, (b) 70°C e secagem final	13
Figura 8 - Amostras de argila modificadas (#200 mesh).....	13
Figura 9 – Fluxograma ilustrativo do processo de purificação do OPC.....	17
Figura 10 - Filtragem do OPC	17
Figura 11 - Sistemas de purificação de óleo antes (a) e depois (b) da estufa	18
Figura 12 – Centrífuga utilizada para separação do óleo / argila	19
Figura 13 - Sistema após centrifugação.....	19
Figura 14 – Imagem das amostras de óleo purificadas com as argilas modificadas (A60 e A70).	19
Figura 15 - Fluxograma ilustrativo do processo de produção de biodiesel.....	21
Figura 16 - Sistema de transesterificação	22
Figura 17 - Separação de fases do biodiesel.....	22
Figura 18 - Biodiesel após lavagem	23
Figura 19 - Resultado da massa específica aparente para as argilas	26
Figura 20 - Resultado do teor de umidade das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).	28
Figura 21 - Resultado do limite de plasticidade para as argilas	29
Figura 22 - Resultado da área superficial específica das argilas natural, modificadas e comercial	30
Figura 23 – Micrografias eletrônicas das argilas natural, modificadas e comercial com aumentos de (a)(b)(c) 1000x, (d)(e)(f) 10000x e (g)(h)(i) 35000x.....	33
Figura 24 – Curvas de raios-X das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC)......	35

Figura 25 - Resultados do FTIR das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).....	38
Figura 26 - OPC antes (a) e após (b) o processo de purificação utilizando argilas modificadas (A60 e A70)	39
Figura 27 - Resultado da MEA do OPC antes a após purificação	40
Figura 28 - Resultado do tempo de escoamento para os óleos	41
Figura 29 - Resultado do UV-vis para as amostras de óleo	43
Figura 30 - Resultado do índice de acidez dos óleos.....	44
Figura 31 - Resultado do FTIR do OPC e OPC purificado	46
Figura 32 - Resultado da MEA das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)	48
Figura 33 - Resultado do tempo de escoamento das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC).....	49
Figura 34 - Resultado do UV-Vis das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)	50
Figura 35 - Resultado do índice de acidez das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC) (Autora, 2025).....	52
Figura 36 - Tempo de secagem das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)	54
Figura 37 - Teor de umidade das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)	55
Figura 38 - Resultado do FTIR das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais trabalhos recentes sobre a modificação da bentonita por ataque ácido	5
Tabela 2 - Principais trabalhos recentes sobre a transesterificação do óleo de soja para produção do biodiesel.....	7
Tabela 3 - Principais trabalhos sobre o processo de dry wash do biodiesel	9
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras de argila	14
Tabela 5 - Condições de purificação do óleo, amostra de argila, tempo e temperaturas de reação	18
Tabela 6 - Nomenclatura do biodiesel de acordo com o processo de lavagem e tipo de argila utilizada	23
Tabela 7 - Resultado da Massa específica aparente.....	26
Tabela 8 - Resultados do teor de umidade das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).	27
Tabela 9 - Resultados do limite de plasticidade, argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial.....	29
Tabela 10 - Resultados do BET para as argilas analisadas	30
Tabela 11 – Resultado da análise elementar semi-quantitativa por EDS das argilas natural, modificadas e comercial, expressa em percentual mássico de óxidos.	33
Tabela 12 - Identificação de picos para a bentonita natural.	35
Tabela 13 - Identificação de picos para a bentonita modificada a 60°C.....	36
Tabela 14 - Identificação de picos para a bentonita modificada a 70°C.....	36
Tabela 15 - Identificação de picos para a bentonita comercial.....	37
Tabela 16 -Resultado da Massa específica aparente para os óleos.....	39
Tabela 17 - Resultado do tempo de escoamento para os óleos.....	41
Tabela 18 - Resultado do índice de acidez para os óleos.....	44
Tabela 19 - Resultado da MEA das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)	47
Tabela 20 - Resultado do tempo de escoamento das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC).....	49

Tabela 21 - Resultado do índice de acidez das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC).....	51
Tabela 22 - Resultado do teor de umidade das amostras de biodiesel antes da secagem	53
Tabela 23 - Teor de umidade após secagem das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC).....	54

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos.....	2
2.1. Objetivo geral.....	2
2.2. Objetivos específicos.....	2
3. Revisão da literatura	3
3.1. Argilas naturais.....	3
3.2. Argilas modificadas.....	4
3.3. Biodiesel e Reciclagem de óleo pós-consumo	5
3.4. Bentonita como agente adsorvente.....	9
4. Materiais e métodos	11
4.1. Materiais.....	11
4.2. Metodologia.....	11
4.2.1. Modificação da Argila	11
4.2.2. Caracterização da argila	14
4.2.3. Purificação do óleo pós-consumo	17
4.2.4. Caracterização do óleo	19
4.2.5. Produção do biodiesel	21
4.2.6. Lavagem à seco (<i>drywash</i>) do biodiesel	22
4.2.7. Caracterização do biodiesel.....	23
5. Resultados e discussão	26
5.1. Caracterização das argilas	26
5.1.1. Massa específica aparente (MEA).....	26
5.1.2. Teor de umidade	27
5.1.3. Limite de Plasticidade	28
5.1.4. Área Superficial Específica (BET).....	30
5.1.5. MEV/EDS	31

5.1.6.	Difração de Raios X (DRX).....	34
5.1.7.	FTIR	37
5.2.	Caracterização do óleo	39
5.2.1.	Aspecto e odor.....	39
5.2.2.	Massa específica aparente	39
5.2.3.	Tempo de escoamento médio	40
5.2.4.	UV-Vis.....	42
5.2.5.	Índice de acidez.....	44
5.2.6.	FTIR	46
5.3.	Caracterização do biodiesel.....	47
5.3.1.	MEA	47
5.3.2.	Tempo de escoamento médio	49
5.3.3.	UV-Vis.....	50
5.3.4.	Índice de acidez.....	51
5.3.5.	Teor de umidade	53
5.3.6.	FTIR	55
6.	Conclusão.....	58
7.	Referências Bibliográficas	59

1. Introdução

Nos últimos tempos, a crescente escassez de combustíveis fósseis, combinada com seus impactos ambientais, vem trazendo à tona a necessidade de estudo e aplicação de fontes energéticas renováveis e sustentáveis. Segundo o relatório World Energy Outlook 2025, da Agência Internacional de Energia, embora os fósseis ainda representem cerca de 80% da oferta global de energia, esse percentual começa a declinar, refletindo a necessidade urgente de transição para fontes mais limpas e sustentáveis (IEA, 2025).

No contexto brasileiro, o Balanço Energético Nacional 2024, da Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE), mostra que as fontes renováveis já representam 49,1% da matriz energética do país, graças ao avanço de biocombustíveis, energia hidráulica, eólica e solar (EPE, 2024).

Uma das fontes renováveis é o biodiesel, que é um combustível biodegradável, não tóxico e com compatibilidade comprovada em motores diesel convencionais, o que o torna uma alternativa viável e sustentável ao motor de combustão tradicional. Estudos de análise de ciclo de vida revelam que o biodiesel, quando produzido a partir de óleos vegetais, reduz entre 40 % e 69 % as emissões de gases de efeito estufa (GEE) em comparação ao diesel fóssil; quando derivado de gorduras residuais, essa redução pode atingir até 86 % (XU, 2022).

Uma forma de produção mais sustentável de biodiesel é a utilização de óleo pós-consumo (OPC), como o óleo de cozinha usado, que contribui para a redução do descarte indevido e, conseqüentemente, da contaminação de corpos hídricos. O resíduo do OPC, quando descartado de forma inadequada, pode causar sérios impactos ambientais. Estudos demonstram que um único litro de óleo pode contaminar até 25 mil litros de água, o que evidencia a necessidade de estudar alternativas de reaproveitamento e requalificação desse produto (MELIKOGLU, 2020).

Além do impacto ambiental, essa forma de produção de biodiesel também reduz custos, pois evita o uso de óleos refinados mais caros e promove a reciclagem de matérias-primas. Outro benefício é a segurança alimentar, já que o uso de OPC não compete com matérias-primas destinadas ao consumo humano (SANTOS et al., 2020).

Nesse contexto, outra prática que se destaca também é o uso da bentonita ativada no processo de lavagem do biodiesel por meio da lavagem a seco. Essa técnica surge como alternativa à lavagem úmida convencional, eliminando o uso excessivo de água e reduzindo a geração de efluentes líquidos (PAULA et al., 2011).

A bentonita atua como adsorvente eficiente na remoção de sabões, glicerol residual e traços de catalisador, além de ser uma argila abundante no Brasil e de baixo custo, promovendo um processo mais limpo, econômico e ambientalmente vantajoso (SURIAINI et al., 2019).

Tendo isso em vista, o estudo desse tema está diretamente alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), em específico no que se refere à promoção de energia limpa, à gestão sustentável de resíduos e à proteção dos recursos hídricos. Como objetivos específicos, é possível citar os ODS 6 (água potável e saneamento), 7 (energia limpa e acessível), 12 (consumo e produção responsáveis) e 13 (ação contra a mudança global do clima), reforçando a importância de soluções tecnológicas que promovam a sustentabilidade ambiental e energética (ONU, 2015). A figura 1 mostra os ODS em destaque para os objetivos citados.



Figura 1 - Objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) que se aplicam a esse projeto (ONU, 2015)

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é colaborar com os estudos referentes à utilização de uma bentonita brasileira modificada por ataque ácido, na produção de biodiesel a partir de óleo vegetal pós-consumo.

2.2. Objetivos específicos

- Modificar a argila por meio de ataque ácido leve utilizando condições de temperatura menores às utilizadas na indústria;
- Purificar um óleo de soja pós-consumo (OPC) com as argilas (natural, modificadas e comercial);
- Produzir biodiesel à partir de OPC purificado, via rota metílica;
- Lavar a seco o biodiesel produzido, utilizando as argilas (natural, modificadas e comercial);
- Avaliar o uso das argilas nos processos de transesterificação e lavagem a seco.

3. Revisão da literatura

Nesse tópico será apresentada uma breve revisão da literatura acerca das argilas naturais e modificadas e a obtenção do biodiesel.

3.1. Argilas naturais

As argilas são rochas ricas em argilominerais que, por sua vez, são filossilicatos, compostos por folhas tetraédricas de sílica (SiO_2) condensadas com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e bivalentes, como Al, Fe e Mg, formando assim uma estrutura cristalina em camadas (COELHO et al., 2007). Devido à ocorrência abundante na natureza, associado ao baixo custo e propriedades interessantes, como alta área superficial, elevada porosidade e capacidade de troca catiônica, as argilas possuem vasta aplicação na indústria (BASTOS ANDRADE, 2016).

Dentre o grupo das esmectitas, a bentonita, naturalmente sódica ou cálcica, possui alto teor do argilomineral montmorilonita. A montmorilonita (MMT) possui estrutura 2:1, com uma folha octaédrica de alumina entre duas folhas tetraédricas de sílica e sua composição teórica, desconsiderando os íons interlamelares, é: SiO_2 (66,7%), Al_2O_3 (28,3%) e H_2O (5%) (MURRAY, 2007). A Figura 2 mostra de forma esquemática a representação da estrutura de uma argila esmectita.

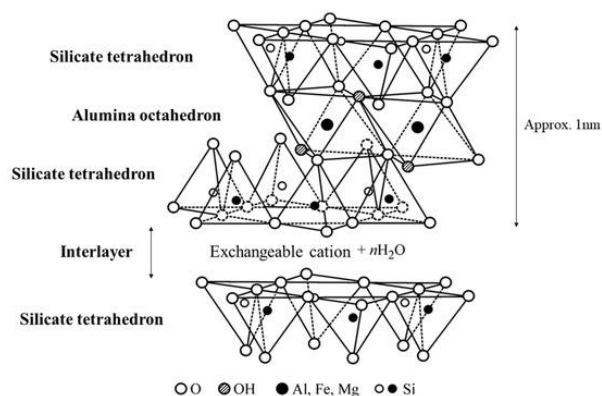


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da argila esmectita (SATO, 2020).

A principal diferença tecnológica entre essas classes de bentonita é que bentonitas sódicas incham quando se adiciona água e geram alta viscosidade tixotrópica nas dispersões argila-água, enquanto bentonitas cálcicas possuem baixo inchamento e floculam, quando em solução aquosa (BASTOS ANDRADE, 2016).

As principais características tecnológicas das bentonitas são as elevadas carga negativa, área superficial, capacidade de adsorção e plasticidade além de apresentar um elevado potencial de troca catiônica (COELHO, 2007).

Essas características possibilitam o uso da bentonita nos processos de reciclagem e branqueamento de óleos. Existem ainda inúmeras aplicações, dentre as quais pode-se citar o uso como aglutinante de areia de moldagem na fundição, catalisador, fluido de perfuração e pelletizante de minérios (BASTOS ANDRADE, 2016).

3.2. Argilas modificadas

As argilas podem ser modificadas por diversos processos, dentre os quais, o ataque ácido tem mostrado-se eficiente. Os ácidos mais utilizados são o ácido clorídrico e o sulfúrico. Industrialmente, utiliza-se concentrações elevadas de ácido, em torno de 6 mol L^{-1} , utilizando temperaturas próximas ao ponto de ebulição das soluções. O ataque ácido promove uma elevação da área superficial e dos poros, no entanto, quanto maior a concentração das soluções ácidas, maior a probabilidade de destruição da estrutura cristalina da argila, chegando a formar estruturas amorfas de sílica (RODRIGUES, 2006; TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009).

De uma maneira geral, durante o processo de ataque ácido, os cátions trocáveis da bentonita são substituídos por íons H^+ , enquanto parte dos cátions Al^{3+} das folhas octaédricas são lixiviados. O ataque ácido promove ainda a dissolução de algumas impurezas da bentonita, tais como a calcita. A dissolução de alguns cátions presentes nas folhas octaédricas, principalmente nas suas bordas e nas proximidades da superfície de empilhamento promovem o aumento da área superficial da argila (COELHO, 2007; PATRÍCIO, 2014).

O aumento da área superficial e dos poros (micro e mezo) são importantes para a elevação da capacidade adsorptiva da argila (BASTOS ANDRADE, 2016).

Outro aspecto que influencia a adsorção são as substituições isomórficas, que resultam em cargas negativas no cristal, e acabam por gerar sítios ativos na superfície da argila. O excesso de cargas negativas é distribuído pelos átomos de oxigênio da superfície, tornando-a ácida. Cátions são adsorvidos para compensar esse excesso de cargas, quanto maior a carga do cátion e quanto menor seu raio, maior será sua capacidade de gerar sítios de Bronsted após hidratação. Além disso, cátions trocáveis e átomos não coordenados (sem hidratação) atuam como sítios de Lewis (PATRÍCIO, 2014).

Para maior entendimento sobre a modificação de uma argila por ataque ácido, foi feita uma pesquisa na base de dados *Web of science*, a fim de compilar estudos que possam contribuir para a análise dos diferentes parâmetros de modificação. Destaca-se que o ataque por HCl é amplamente utilizado, com resultados expressivos em grande parte dos estudos. A pesquisa empregou as palavras-chave “ *bentonite*”, “ *acid activated*” e “ *acid activation*” e o período de 5 anos. Foram encontrados 29 artigos, sendo, desse total, 5 do período 2022- 2025, as quais foram compiladas e apresentadas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais trabalhos recentes sobre a modificação da bentonita por ataque ácido

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2025	Kahsay, K. F. et al.	H ₂ SO ₄ (0,05 M; 0,075 M; 0,1 M; 0,25 M; 0,5 M) - 30, 60 e 90°C / 3h	2
2024	Ardelia, ZL et. al	H ₂ SO ₄ (1M, 2M, 3M e 4M) - 60°C e 70°C / 2h	1
2024	Jiang, Z et. al	HCl (0,5 a 2,5 M) - 100°C / 6h	0
2023	Ghadiri, M e Shams, K	H ₂ SO ₄ (3,5 M) - 80°C / 2h	2
2022	Adane, T et al.	HCl (0,5 a 4M) - 105°C / 4,6h	9

3.3. Biodiesel e Reciclagem de óleo pós-consumo

O Brasil é atualmente o segundo maior produtor de óleo de soja do mundo, atrás apenas da Argentina, tornando essa matéria-prima um insumo de baixo custo para produção de biodiesel (SECEX, 2025).

Biodiesel é um combustível renovável que pode ser obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), entre 2011 e 2020 houve o aumento de 137% da produção do biodiesel em território nacional (ANP, 2021). No Brasil, a política nacional estipulada pelo CNPE é de que o biodiesel seja misturado no diesel convencional, sendo a mistura aprovada atual de 15% (B15), que tende a aumentar de acordo com a demanda do biocombustível (CNPE, 2025).

O biodiesel tem se mostrado uma alternativa eficiente e sustentável à utilização do diesel comum. Ao comparar com o diesel convencional, o biodiesel produz menor quantidade de hidrocarbonetos e óxidos de enxofre. Além disso, pode ser obtido à partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais em seu estado virgem e pós-consumo (EL-GHARBAWY et al. 2025.).

Além disso, a reciclagem de um óleo vegetal pós-consumo contribui não só na redução do custo mais ainda com a preservação do meio ambiente, evitando o descarte incorreto e a degradação do solo e águas (REIS et al., 2007).

No setor industrial de produção de biocombustíveis e óleos vegetais, particularmente no refino de óleo de soja, é prática consolidada o emprego de argilas ativadas por ataque ácido como etapa de purificação. Após o processo de extração, o óleo contém impurezas como pigmentos, fosfolipídios e produtos de oxidação, que são removidos por adsorção durante a clarificação com argilas modificadas (PATRÍCIO, 2014).

O biodiesel a partir do óleo vegetal pode ser obtido, dentre outros processos, pela transesterificação via rota metílica na presença de um catalisador, que resulta em uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Industrialmente são utilizados diferentes catalisadores, que variam em eficiência e custo, como catálise homogênea e básica; catálise homogênea e ácida; catálise heterogênea (utilizando catalisadores ácidos, básicos, enzimáticos e iônicos) (VAN, 1999; WU, 2010).

Na transesterificação homogênea, ácidos e bases como H_2SO_4 , NaOH e KOH são usados como catalisadores. Este método é vantajoso principalmente por sua alta taxa de conversão para biodiesel, mesmo sob condições de processamento moderadas. Isso se deve à elevada atividade dos catalisadores, com destaque para os básicos, que são ainda mais eficazes que os ácidos (CHOZHAVENDHAN et al., 2020).

A reação de transesterificação possui alguns fatores determinantes que afetam diretamente seu funcionamento. Primeiramente, é indispensável que o óleo tenha um índice de acidez baixo. A concentração de ácidos graxos livres no óleo afeta a capacidade de conversão do óleo em biodiesel, além de poder causar formação de sabão. A recomendação é que a concentração de ácidos graxos livres no óleo não passe de 3%, a fim de não prejudicar a reação (DORADO, et al., 2002).

A razão de catalisador utilizado na reação também tem relação direta com o índice de acidez. Para que haja conversão de óleos com alto índice de acidez em biodiesel, é necessária uma maior concentração de catalisador, no entanto, o aumento dessa concentração pode levar a formação de sabão. Logo, é necessário encontrar uma relação ótima entre o índice de acidez e a concentração de catalisador para produção de biodiesel (TURCK, 2002).

Um método para desenvolvimento dessa relação foi proposto por Gerpen et al. (2004), no qual sugere-se que, para óleos com concentração de ácidos graxos livres maior que 1%, deve-se utilizar uma concentração base de catalisador de 1%, somado a um fator de correção de acordo com o teor de ácidos graxos livres. Essa relação pode ser definida como:

$$\%catalisador = 1\% + (\%AGL * 0,144) \quad \text{Equação 1 - Relação entre \%AGL e teor de catalisador}$$

Tabela 2 apresenta uma lista de publicações que utilizam o processo de transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel. Destaca-se o uso de metanol como álcool. Foram obtidos, a partir da base de dados *Web of science*, 163 resultados para os termos “*transesterification*”, “*soybean oil*” e “*biodiesel*”, sendo selecionado os 7 de maior relevância dos últimos 3 anos.

Tabela 2 - Principais trabalhos recentes sobre a transesterificação do óleo de soja para produção do biodiesel

Ano	Autores	Condições da transesterificação	Citações
2025	Boulal, A. et al.	Tipo de óleo: OPC Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 0,5, 1 e 1,5% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 3:1, 6:1 e 9:1	1
2025	Barata, A. O.; Reshad, A. S.; Gnaro, M. A.	Tipo de óleo: OPC Álcool: metanol Catalisador: folhas de mandioca impregnadas com KOH (KICCL) Proporção catalisador/óleo: 1 a 5% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1 a 12:1	1
2024	Bousba, D et. al	Tipo de óleo: óleo de soja Álcool: metanol Catalisador: NaOH/CoFe ₂ O ₄ Proporção catalisador/óleo: 3% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 12:1	23
2024	Demisu, DG	Tipo de óleo: óleo de moringa Álcool: metanol Catalisador: NaOH Proporção catalisador/óleo: 0.50, 2.50 e 3.50% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	1
2024	Abati, SM	Tipo de óleo: óleo de soja Álcool: metanol Catalisador: Al ₂ O ₃ -SS/Fe ₂ O ₃ -SS Proporção catalisador/óleo: 1, 5 e 10% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	8

Ano	Autores	Condições da transesterificação	Citações
2024	Beyene, D	Tipo de óleo: óleo de soja Álcool: metanol Catalisador: não especificado Proporção catalisador/óleo: 0,5-2,5% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 3:1-15:1	3
2023	Varol, PM et al.	Tipo de óleo: óleo de soja Álcool: metanol Catalisador: KOH/ γ -Al ₂ O ₃ Proporção catalisador/óleo: 3% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 12:1	11

O óleo pós consumo (OPC) pode ser utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel devido ao seu alto teor de ácidos graxos livres, que podem ser convertidos a biodiesel pela reação com álcool na presença de catalisador. O biodiesel produzido a partir de óleo pós consumo é classificado como um biocombustível de segunda geração (BIODIESELBR, 2012).

Durante seu uso, porém, o óleo pós consumo é submetido a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento, o que gera dissolução de oxigênio no composto que reage com as cadeias insaturadas e gliceróis, produzindo ácidos poliméricos ou diméricos e poligliceróis, resultando no aumento viscosidade do óleo, e no aumento de acidez e na quantidade de água e ácidos graxos em comparação ao óleo in natura, o que afeta a qualidade e rendimento na produção do biodiesel (YANG et al., 2019; BAPTISTE et al., 2020; MALAI et al., 2020).

Dessa forma, o óleo vegetal pós-consumo precisa ser submetido à um processo de purificação para posterior utilização para a produção de biodiesel e, dessa forma, melhorar o rendimento e qualidade do combustível gerado. Essa purificação pode ser realizada com o uso de argilas esmectitas (BARAÚNA, 2006).

Pelo fato de a pureza do combustível influenciar o seu desempenho, é empregada uma etapa de purificação, que apresenta dois tipos principais, a lavagem úmida e a lavagem à seco. A lavagem úmida é a mais comumente utilizada nas indústrias, utilizando grandes quantidades de água, acabando por gerar grandes volumes de efluentes contaminados, consumindo três litros de água para cada litro de biocombustível. Já a lavagem à seco utiliza-se da adsorção como método para a retirada de tais impurezas, por meio de agentes adsorventes, como a bentonita ativada por ácido, foco do atual trabalho (FONSECA et al, 2019).

3.4. Bentonita como agente adsorvente

A utilização da bentonita ativada como agente adsorvente no processo de purificação do biodiesel tem sido estudada e tem-se atestado que a argila desempenha tal papel de maneira eficiente e muito mais barata, devido à grande abundância do material em território brasileiro (DE PAULA, et al., 2011; CARVALHO et al., 2024).

O processo de lavagem do biodiesel pode ser realizado de diversas formas diferentes, como a úmida, por destilação fracionada e pelo processo à seco. A úmida apresenta-se como o processo mais simples e recorrente, apesar de gerar grande impacto ambiental e não ser muito econômico, pois é necessário o tratamento dos efluentes gerados. Já a purificação por destilação fracionada apresenta um custo extremamente elevado, além de provocar uma degradação dos ésteres, formando produtos de odor forte (WAN OSMAN, 2024).

Dentre todos os métodos de purificação, a utilização de agentes adsorventes (à seco), como a bentonita, mostrou-se como o mais econômico e mais eficiente, ocorrendo a eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e tratamento de efluentes, e ainda existindo a possibilidade de reutilização do material adsorvente, mediante reativação (DE PAULA et al., 2011). A bentonita ativada pode ser usada como agente na lavagem à seco porque possui boas propriedades adsorventes, além de possuir uma grande área superficial e porosidade elevada, podendo atrair substâncias polares, como o glicerol (SURIAINI, 2019).

Atualmente são utilizados adsorventes comerciais, de alto custo, para a adsorção de impurezas, tais como Sipernat 22, Magnesol, Amberlite BD10 DRY e Purolite PD 206, compostos majoritariamente por sílica (FACCINI, 2011).

Para melhor entendimento sobre o processo de *dry wash*, foi feita uma pesquisa na base de dados *Web of Science*, empregando os termos “*biodiesel*”, “*dry wash*” e “*bentonite*”, a fim de analisar as diferentes condições estudadas. Foram obtidos 4 resultados mais relevantes, compilados na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais trabalhos sobre o processo de dry wash do biodiesel

Ano	Autores	Condições do dry wash	Citações
2024	Rameshaiah, GN et al.	Adsorvente: bentonita, magnesol Temperatura: 30°C e 60°C Tempo: 30 e 60 min Proporção adsorvente/biodiesel: 5%	0
2020	Catarino, M et al.	Adsorvente: sílica	63

		Temperatura: 25 - 55°C Tempo: 15 - 60 min Proporção adsorvente/biodiesel: 4 wt%	
2016	Ramuhaheli, S et al.	Adsorvente: amberlite BD10DRY Temperatura: não especificada Tempo: 8h Proporção adsorvente/biodiesel: não especificada	2
2011	Faccini, CS et al.	Adsorvente: magnesol, sílica, amberlite BD10DRY, Purolite PD 206 Temperatura: 65°C Tempo: 20 min Proporção adsorvente/biodiesel: 1-5%	95

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi uma bentonita proveniente da região nordeste do Brasil e uma bentonita comercial (Bentonsil), fornecida pela Clariant. Para a realização da modificação ácida foi utilizada uma solução ácida (HCl 2M) preparada com ácido clorídrico P.A. da marca Synth e água deionizada. O óleo pós consumo (OPC) foi obtido do restaurante universitário, localizado na USP.

4.2. Metodologia

Neste tópico serão abordados os métodos utilizados para a modificação da argila, os ensaios realizados para a caracterização inicial da mesma, a descrição da etapa de purificação do OPC, a caracterização dos óleos e, por fim a produção e lavagem do biodiesel e a caracterização dos produtos finais.

4.2.1. Modificação da Argila

A Figura 3 apresenta um fluxograma da etapa de modificação da argila esmectita brasileira, a partir disso será aprofundado cada passo do processo.

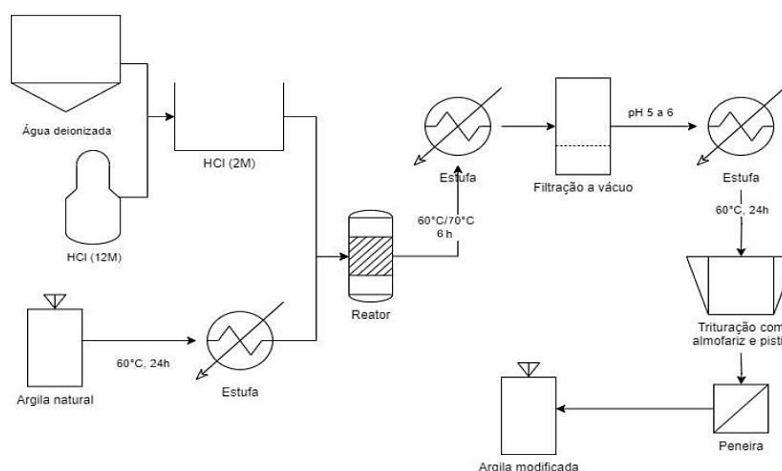


Figura 3 - Fluxograma do processo de modificação da argila (Autora, 2023)

A primeira etapa da modificação da argila é a pesagem da amostra a ser utilizada, seguida da secagem dessa amostra por 24h a 60°C. Foram feitas seis amostras de 23g cada para a realização da pesquisa. O objetivo dessa etapa foi retirar o excesso de umidade da argila para que não interferisse com o resto do processo. A Figura 4 mostra a secagem da argila em estufa.



Figura 4 - (a) separação da amostra de argila para secagem, (b) amostras na estufa (Autora, 2023)

Em seguida, as amostras foram retiradas da estufa e pesadas, a fim de analisar a perda de água, e foi feito o processo de ataque ácido da bentonita. Para essa etapa, foi utilizado o ácido clorídrico 2M (HCl) em solução aquosa, o qual foi adicionado a cada uma das amostras a uma proporção de 1:10 (gramas de argila: mL solução aquosa de ácido clorídrico). As amostras então foram homogeneizadas até que toda a argila fosse dissolvida em reator de vidro com tampa de polipropileno. As misturas foram colocadas na estufa para separação de fases por 5h, sendo que três amostras foram secadas a 60°C, enquanto as outras três foram secadas a 70°C. A Figura 5 mostra os reatores no início da separação de fases, já a Figura 6 (a) e (b) mostram os reatores após o tempo de reação.



Figura 5 - Reatores com as misturas de argila e solução ácida colocadas na estufa (início do processo) (Autora, 2023).

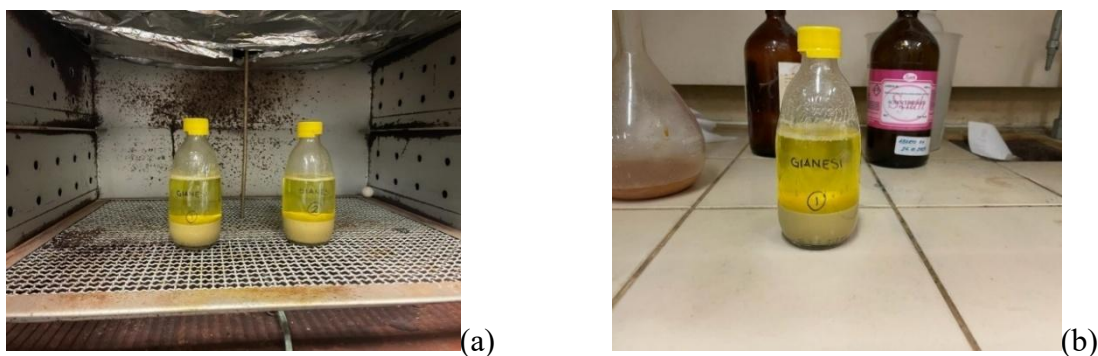


Figura 6 - Reatores com misturas na estufa após o tempo de reação (a); detalhe da solução após a reação à temperatura de 70°C (b) (Autora, 2023)

Após as 5h na estufa, as misturas passaram pelo processo de filtração com funil de Bukner e quitassato, na qual a argila é lavada com água deionizada. O processo foi repetido até que se obtivesse um ph entre 5 e 6. As amostras seguiram para uma terceira secagem a 60°C por 24h, passando pela etapa de cominuição, na qual foi pistilada e desagregada até que seus grãos passassem por uma peneira de 200 mesh. Ao final, foi possível obter as argilas modificadas a 60°C e 70°C, as quais foram armazenadas para posterior caracterização. As Figuras 7 (a) (b) mostram as tortas obtidas após o processo de filtração e (c) secagem.

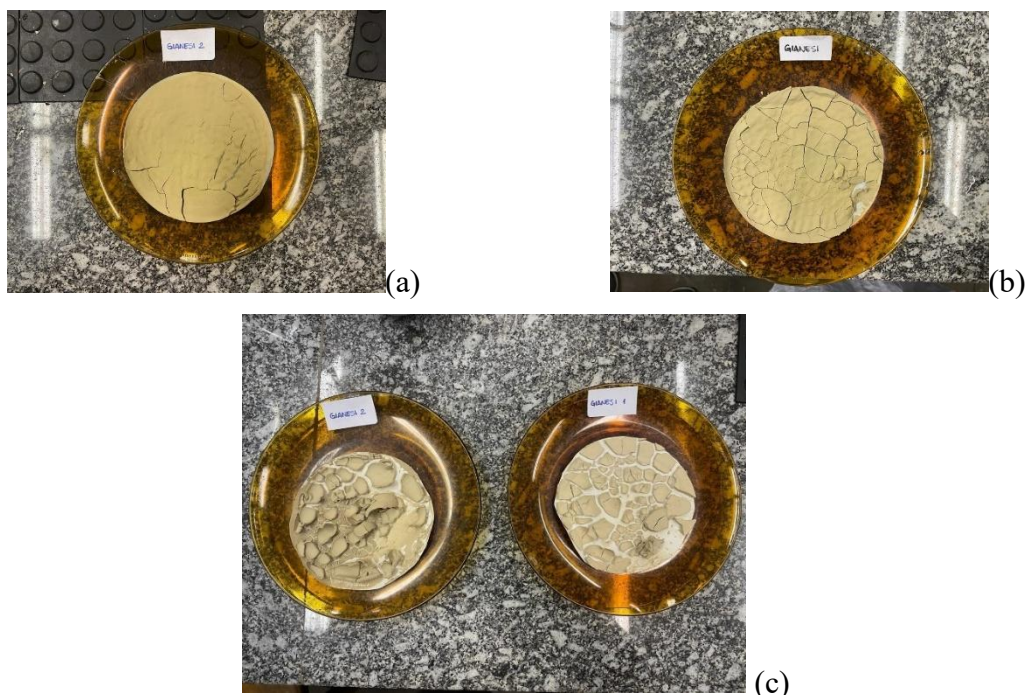


Figura 7 - Amostras de argila após filtração (a) 60°C, (b) 70°C e secagem final (Autora, 2023)



Figura 8 - Amostras de argila modificadas (#200 mesh) (Autora, 2023)

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura das amostras das argilas estudadas, com os respectivos parâmetros utilizados no processo de modificação por ataque ácido.

Tabela 4 - Nomenclatura das amostras de argila

Nomenclatura	Condição	Parâmetros utilizados (concentração da solução, temperatura e tempo de reação)
AN	Natural	--
AC	Comercial	--
A60	Modificada	HCl 2M, 60°C e 5h
A70	Modificada	HCl 2M, 70°C e 5h

4.2.2. Caracterização da argila

Neste tópico serão apresentados os diferentes ensaios realizados para a caracterização físico-química das argilas natural, modificadas e comercial. Os testes foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, à temperatura de 25°C ±1.

4.2.2.1. Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente pode ser definida como o volume ocupado por uma massa considerando o espaço entre grãos ou a presença de poros na estrutura. Ela pode ser determinada por:

$$MEA = PS/VA \quad \text{Equação 2 - Cálculo da massa específica aparente}$$

Onde:

PS = peso da amostra seca

VA = volume aparente

Para a realização do ensaio foram utilizados 10g de cada argila e uma proveta de 100ml. A argila foi depositada na proveta e foi medido o volume ocupado.

4.2.2.2. Teor de umidade

Este ensaio é feito com o objetivo de estudar de forma quantitativa o teor de água dentro das amostras de argila. Para o ensaio, foram pesados 3g de cada argila (natural, comercial e modificadas a 60°C e 70°C), que representa o peso da amostra úmida, e , em seguida, foram

colocados na estufa a 100°C por 24h, a fim de obter o peso seco da amostra. Sendo assim, o teor de umidade é definido como:

$$\text{Teor de umidade} = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100 \quad \text{Equação 3 - Cálculo do teor de umidade}$$

Onde:

P_u = peso da amostra úmida

P_s = peso da amostra seca

4.2.2.3. Limite de plasticidade

Este ensaio é feito a fim de analisar a quantidade necessária de água para a argila possa se transformar em uma esfera homogênea. Para este procedimento, foram pesados 1g de argila sobre um vidro de relógio e adicionou-se água destilada gota a gota. Em seguida, com uma espátula, foi feita a mistura até que a argila conseguisse ser conformada em pequenas esferas. Em seguida, pesou-se a massa das esferas. O ensaio foi realizado cinco vezes para cada argila, baseando-se na norma NBR 7180/84.

4.2.2.4. Área de superfície específica (BET)

O método BET (Brunauer–Emmett–Teller) visa medir a área de superfície específica de materiais particulados. Esse valor pode ser medido por N₂ adsorvido entre as moléculas do material. A análise da área superficial dos pós foi feita no equipamento Gemini III Micrometrics 2375 Surface Area Analyzer utilizando o N₂ como gás adsorvente, na temperatura do nitrogênio líquido.

4.2.2.5. MEV/EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para a obtenção de imagens de alta resolução de superfícies de materiais. O princípio de funcionamento baseia-se na varredura da superfície da amostra por um feixe de elétrons de alta energia, que interage com os átomos do material, gerando sinais que são captados e processados para formar imagens detalhadas. O MEV é um equipamento modular, que pode ser acoplado a acessórios adicionais, como o detector de energia dispersiva de raios X (EDS), permitindo a análise da composição química em regiões específicas da amostra.

Para essa análise, as argilas foram secas em estufa a 60°C por 24 horas e encaminhadas para aplicação de uma fina camada de ouro, utilizando um metalizador, e fixadas ao porta-amostras com fita adesiva de carbono. Os ensaios foram conduzidos em um microscópio eletrônico de varredura, modelo Inspect F50 (FEG), fabricante FEI Company.

4.2.2.6. Difração de raios X (DRX)

Nesse teste, os raios X emitidos pelo difratômetro incidem no material, seja sólido ou pó (mais comum), e ao incidirem, observa-se o fenômeno de difração, em que ondas contornam obstáculos cujo comprimento são semelhantes ao seu comprimento de onda. Caso o material apresente organização cristalográfica, para ângulos em que satisfazem a Lei de Bragg, observa-se interferência construtiva entre os raios X difratados. A Lei de Bragg pode ser representada pela equação 4.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Equação 4 - Lei de Bragg

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação

n = número de onda

d = distância interlamelar

θ = ângulo de incidência

A interferência construtiva está associada aos picos observados na curva de difração de raios X, que por sua vez, podem ser relacionados a planos cristalográficos específicos. De acordo com os planos observados, é possível identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, através de banco de dados.

Além das informações qualitativas, a partir da difração raio X, é possível obter informações quantitativas, como quantificação de fases e parâmetros das células unitárias dos materiais.

Para a difração de raios X (DRX), as amostras foram secas por 24 h em estufa a 60°C.

4.2.2.7. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para fornecer dados sobre a presença de grupos funcionais em um material, sendo utilizada para a investigação de sua composição química. O método baseia-se na medição da

absorção de radiação infravermelha em diferentes comprimentos de onda, permitindo a determinação de características estruturais do material analisado.

Para esse projeto, a técnica utilizada foi a ATR-FTIR spectroscopy do equipamento FTIR thermo Nicolet iS50, no intervalo de espectro de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ sob 120 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.3. Purificação do óleo pós-consumo

A purificação do OPC foi realizada seguindo o fluxograma apresentado na Figura 9.

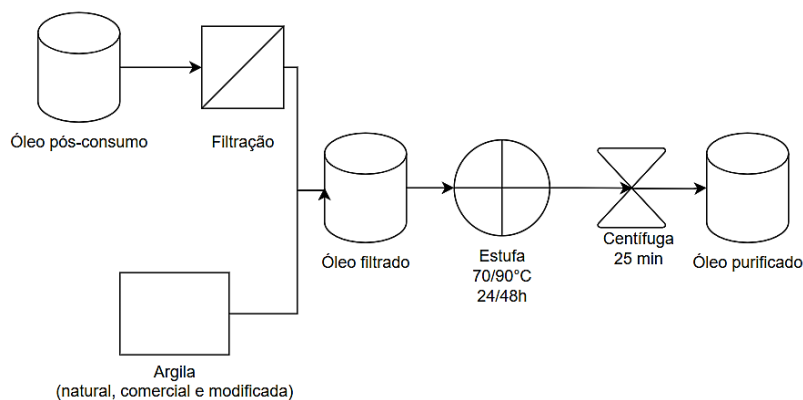


Figura 9 – Fluxograma ilustrativo do processo de purificação do OPC

(Autora, 2024)

A primeira etapa para a purificação do OPC é uma filtragem simples, utilizando um filtro de com malha fina de aço inox, para retirar qualquer impureza de dimensões maiores, a fim de facilitar as próximas etapas. A Figura 10 mostra o processo de filtragem do óleo pós consumo.



Figura 10 - Filtragem do OPC
(Autora, 2024).

Em seguida, amostras de argila natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC) foram colocadas na estufa a 60°C por 24h. Após essa etapa, cada argila foi misturada com o OPC numa proporção de 5:20 (g/ml) e o sistema foi colocado novamente na estufa dessa vez variando as condições de temperatura e tempo, obtendo 16 sistemas distintos, como mostra a tabela 5.

Tabela 5 - Condições de purificação do óleo, amostra de argila, tempo e temperaturas de reação

Argila	temperatura	tempo	OPC purificado
AN	70°C	24h	AN-7024
		48h	AN-7048
	90°C	24h	AN-9024
		48h	AN-9048
A60	70°C	24h	A60-7024
		48h	A60-7048
	90°C	24h	A60-9024
		48h	A60-9048
A70	70°C	24h	A70-7024
		48h	A70-7048
	90°C	24h	A70-9024
		48h	A70-9048
AC	70°C	24h	AC-7024
		48h	AC-7048
	90°C	24h	AC-9024
		48h	AC-9048

A Figura 11 mostra a etapa de purificação do óleo na estufa, antes e depois do processo.

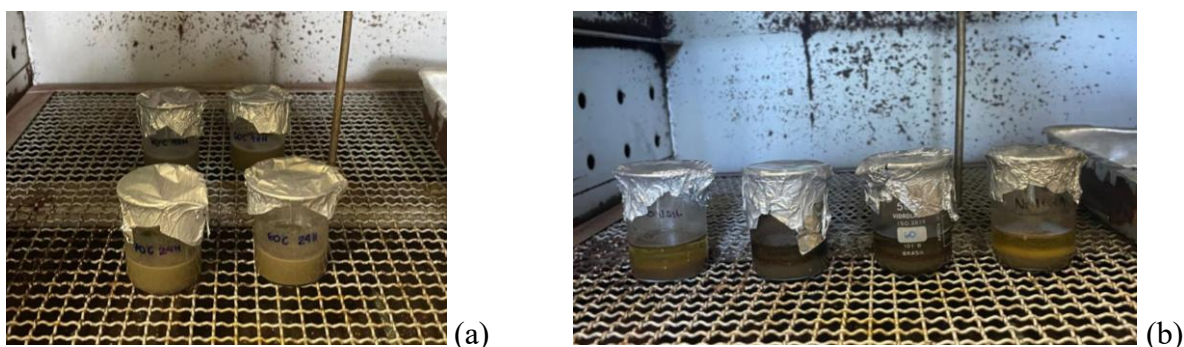


Figura 11 - Sistemas de purificação de óleo antes (a) e depois (b) da estufa

(Autora, 2024)

Após a retirada do sistema da estufa, foi realizada uma centrifugação durante 30 minutos a 3000 rpm, a fim de separar o óleo purificado da argila. Por fim, as amostras de OPC purificado foram reservados em recipientes fechados e mantidos sob refrigeração para utilização posterior no processo de obtenção do biodiesel, conforme mostrado nas Figura 12 e Figura 13, onde é possível observar a separação da argila e do óleo. A argila foi reservada para reciclagem. A Figura 14 mostra amostras de OPC purificado com as argilas modificadas (A60 e A70) após o processo de centrifugação, que apresentam uma coloração clara e com ausência de material particulado em suspensão, observado a olho nu.



Figura 12 – Centrífuga utilizada para separação do óleo / argila



Figura 13 - Sistema após centrifugação

(Autora, 2024)



Figura 14 – Imagem das amostras de óleo purificadas com as argilas modificadas (A60 e A70).

(Autora, 2024)

4.2.4. Caracterização do óleo

4.2.4.1. Massa específica aparente

A MEA das amostras de óleo foi medida em temperatura ambiente, utilizando provetas de 10 ml. A proveta foi colocada em uma balança e seu peso foi tarado, em seguida foram colocados 10 ml de cada amostra e a sua massa foi anotada. A MEA foi calculada pela razão entre massa e volume.

4.2.4.2. Tempo de escoamento relativo

O ensaio de viscosidade foi feito utilizando uma versão simplificada de Copo Ford N°4. Foram colocados 10 ml das amostras no recipiente e, em seguida, mediu-se o tempo de escoamento, a fim de obter uma medida comparativa entre os óleos. Foi medida um valor padrão de escoamento da água, sobre a qual foram medidos os tempos de escoamento relativo.

4.2.4.3. Espectrofotometria UV-Vis

O ensaio foi realizado em espectrofotômetro UV-Visível (Shimadzu UV-1280), utilizando cubetas de poliestireno/acrílico, empregando uma faixa de 340 - 750 nm. O método tem como princípio a absorção seletiva de luz pela amostra, medida em diferentes comprimentos de onda. Os resultados foram expressos em termos de transmitância, permitindo avaliar a interação da amostra com a radiação incidente.

4.2.4.4. Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro que mede a quantidade de ácidos livres presentes em óleos ou gorduras. Ele é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos livres existentes em 1 grama de amostra (SILVA et al., 2022). Para esse trabalho, o índice de acidez foi expresso em %acidez, a fim de facilitar a comparação entre amostras.

Esse ensaio foi realizado pelo método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz. Primeiramente, foi adicionado 1 g de óleo a uma solução 2:1 de éter/etanol, em seguida o sistema foi misturado e foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína 1%. O sistema foi titulado com solução de NaOH 0,1M até que a mistura apresentasse coloração rosa por pelo menos 30 segundos. Por fim, para o cálculo do índice de acidez, foi utilizada a seguinte equação:

$$\%acidez = \frac{(V * M * f + 282)}{m} \quad \text{Equação 5 - Cálculo do índice de acidez para o óleo}$$

Onde:

% de acidez = acidez expressa como % (g/100g) de ácido oleico

V = volume, em mL, de NaOH gasto na titulação

M = Concentração do NaOH

f = fator de correção do NaOH

P = peso da amostra em g

282 = Massa Molecular do ácido oleico (C18:2)

4.2.4.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para esse projeto, a técnica utilizada foi a ATR-FTIR spectroscopy do equipamento FTIR thermo Nicolet iS50, no intervalo de espectro de $400-4000\text{ cm}^{-1}$ sob 120 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

4.2.5. Produção do biodiesel

O biodiesel foi obtido através da reação de transesterificação via rota metílica, utilizando o melhor OPC purificado, determinado pelos resultados da caracterização dos óleos e NaOH como catalisador. O processo de produção do biodiesel pode ser descrito pelo fluxograma abaixo mostrado na Figura 15.

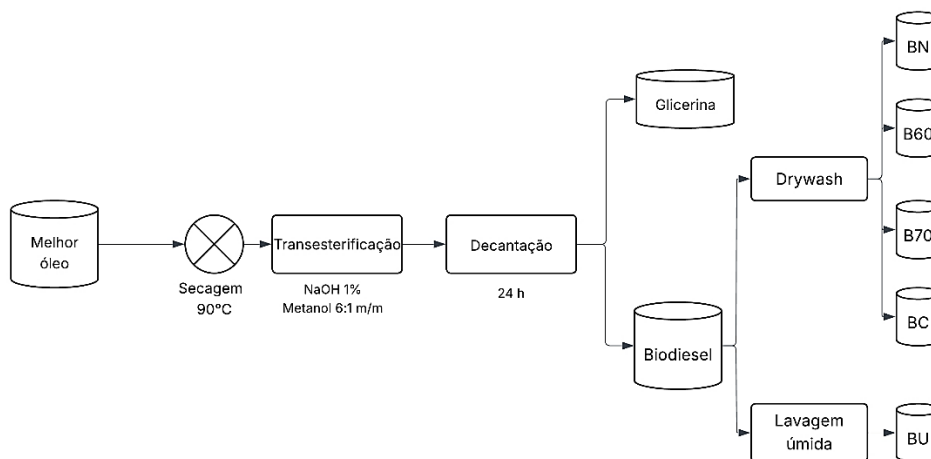


Figura 15 - Fluxograma ilustrativo do processo de produção de biodiesel
(Autora, 2025)

Foi feito um teste para a reação de transesterificação utilizando as mínimas proporções possíveis para o metanol e NaOH, sendo elas 5:1 e 0,5%. Esse teste não teve sucesso, uma vez que as quantidades não foram suficientes para manter a reação de transesterificação e foi favorecido o lado dos reagentes. Logo, optou-se por utilizar outras quantidades.

Para a produção do biodiesel, foram utilizados 55,5 ml de óleo. Primeiramente, foi feita uma mistura de metanol e NaOH, utilizando as proporções de 1:6 óleo/metanol e 1% NaOH (w/w) em relação ao óleo. Em seguida, o óleo foi aquecido até 90°C , para eliminação de água

residual e diminuído a 40°C, temperatura na qual a reação foi realizada. A Figura 16 mostra o sistema para realização da transesterificação.

A partir disso, o óleo foi misturado à solução e permaneceu sob agitação com ajuda de um agitador magnético por 30 minutos até que se transformasse em uma mistura de biodiesel e glicerina. Após a reação, a mistura foi transferida para um balão volumétrico, no qual permaneceu em repouso por 24 h, a fim de realizar a separação de fases da glicerina e do biodiesel. Assim que foi possível ver a separação total das fases, como mostra a Figura 17, a glicerina foi decantada e descartada e o biodiesel foi guardado para lavagem.



Figura 16 - Sistema de transesterificação
(Autora, 2025)



Figura 17 - Separação de fases do biodiesel
(Autora, 2025)

Observa-se que a reação gerou uma grande quantidade de sabão, o que indica uma porcentagem muito alta de catalisador. Logo, para os próximos trabalhos é indicado o uso de uma porcentagem menor que 1% NaOH. Por conta dessa grande quantidade de sabão, o rendimento do biodiesel foi baixo, de apenas 70%, o que reforça a hipótese de que uma quantidade menor de NaOH seria ideal.

4.2.6. Lavagem à seco (*drywash*) do biodiesel

Após a realização da produção do biodiesel, ainda é possível encontrar alguns resíduos indesejados no produto final, como água, álcool, catalisador e sabão. Logo, se faz necessária a lavagem do biodiesel, a fim de eliminar essas impurezas.

A lavagem do biodiesel é feita normalmente pela rota úmida, deixando o biodiesel em suspensão com a água e realizando uma decantação após 24 h. No entanto, esse estudo visa comparar a lavagem tradicional (via úmida) com o *drywash* do biodiesel, utilizando a bentonita

como adsorvente. Para isso, foram feitas 5 tipos de lavagem com o biodiesel: lavagem úmida (água deionizada), com argilas natural, modificada a 60°C e a 70°C e comercial, sendo que para todos os processos de *drywash* utilizou-se 1,5% m/m de argila. A Tabela 6 apresenta a nomenclatura utilizada para cada amostra de biodiesel de acordo com o processo de lavagem utilizado (via úmida e seca) e o tipo de argila.

Tabela 6 - Nomenclatura do biodiesel de acordo com o processo de lavagem e tipo de argila utilizada

Biodiesel	Tipo de lavagem	Argila	Nome
Óleo: A70-7024 Catalisador: 1% NaOH Solvente: 1:6 (metanol/óleo)	úmida	-	BU
		AN	BN
	<i>drywash</i>	A60	B60
		A70	B70
		AC	BC

As amostras de cada biodiesel foram guardadas para posterior caracterização. A Figura 18 mostra o resultado das amostras de biodiesel após os diferentes processos de lavagem.

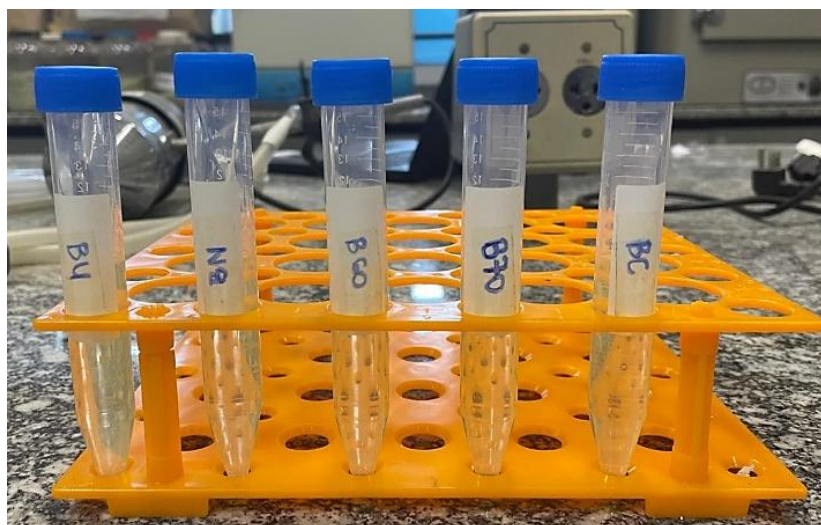


Figura 18 - Biodiesel após lavagem (Autora, 2025)

4.2.7. Caracterização do biodiesel

4.2.7.1. Massa específica aparente

O ensaio de massa específica aparente (MEA) foi realizado baseando-se na NBR 14065 à temperatura de 25°C ± 1, utilizando provetas de 10 ml. A proveta foi colocada em uma balança

analítica e tarada, em seguida foram colocados 10 ml de cada amostra e a sua massa foi anotada. A MEA foi calculada pela razão entre massa e volume.

4.2.7.2. Tempo de escoamento relativo

Teste análogo ao item 4.2.4.2. O ensaio de viscosidade foi feito à temperatura de 25°C ± 1, utilizando uma versão simplificada de Copo Ford N°2. Foram colocados 10 ml das amostras no recipiente e, em seguida, mediu-se o tempo de escoamento, a fim de obter uma medida comparativa entre os biodieseis. Foi medida um valor padrão de escoamento da água, sobre a qual foram medidos os tempos de escoamento relativo. Foram realizadas 3 medições para cada amostra.

4.2.7.3. Espectrofotometria UV-Vis

De forma análoga ao item 4.2.4.3., o ensaio foi realizado em espectrofotômetro UV-Visível (Shimadzu UV-1280), utilizando cubetas de poliestireno/acrílico, empregando uma faixa de 340 - 750 nm. Os resultados foram expressos em termos de transmitância, permitindo avaliar a interação da amostra com a radiação incidente.

4.2.7.4. Índice de acidez

Esse ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 14448, à temperatura de 25°C ± 1. Primeiramente, foi adicionado 1 g de biodiesel a 12,5 ml de etanol, em seguida o sistema foi misturado e foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína 1%. O sistema foi titulado com solução de NaOH 0,1M até que a mistura apresentasse coloração rosa por pelo menos 30 segundos. Por fim, para o cálculo do índice de acidez, foi utilizada a seguinte equação:

$$\%acidez = \frac{(V * M * f * 282)}{m}$$

Equação 6 - Cálculo do índice de acidez para o óleo

Onde:

% de acidez = acidez expressa como % (g/100g) de ácido oleico

V = volume, em mL, de NaOH gasto na titulação

M = Concentração do NaOH

f = fator de correção do NaOH

P = peso da amostra em g

282 = Massa Molecular do ácido oleico (C18:2)

4.2.7.5. Teor de umidade

O ensaio de teor de umidade foi realizado no equipamento Analisador de Umidade por Halogênio Ohaus MB45. Foram inseridas 2 g de cada amostra a 105°C para que fossem secadas até que sua massa estabilizasse por 1 minuto.

O cálculo do teor de umidade pode ser feito utilizando a equação 3, análogo ao cálculo do teor de umidade das argilas.

4.2.7.6. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Para esse projeto, a técnica utilizada foi a ATR-FTIR spectroscopy do equipamento FTIR thermo Nicolet iS50, no intervalo de espectro de 400-4000 cm^{-1} sob 120 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

5. Resultados e discussão

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios físico-químicos realizados com as amostras de argila, óleo e biodiesel, assim como uma breve discussão sobre cada resultado.

5.1. Caracterização das argilas

5.1.1. Massa específica aparente (MEA)

A Tabela 7 apresenta os resultados quantitativos obtidos no ensaio de massa específica aparente das argilas em seu estado natural, modificadas e comercial. A Figura 19 mostra de forma gráfica esses resultados.

Tabela 7 - Resultado da Massa específica aparente

Amostra	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
AN	9,06	10	0,91
A60	9,91	16	0,62
A70	9,42	15	0,63
AC	10	11	0,91

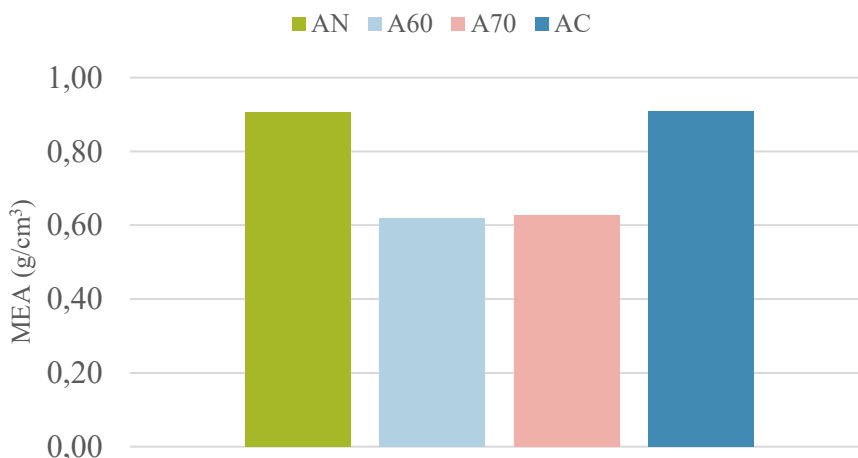


Figura 19 - Resultado da massa específica aparente para as argilas (natural, modificadas a 60°C, 70°C e comercial)

(Autora, 2025)

Alguns valores de referência indicam 0,96 a 1,18 g/cm³ como uma faixa típica de MEA para a bentonita natural (CETEM, 2023). No entanto, a amostra natural analisada neste trabalho apresentou como resultado uma MEA de 0,91 g/cm³. Essa diferença pode estar relacionada a

diversos fatores, entre eles variações na composição mineralógica e granulometria, que podem alterar os resultados para o mesmo tipo de argila.

As amostras de argila modificadas a 60°C e 70°C apresentaram, respectivamente, uma redução na ordem de 31,87% e 30,77% em relação à amostra de argila natural, sendo ainda que o aumento da temperatura não resultou em diferença significativa. Isso ocorre por conta da modificação ácida, que reduz o tamanho dos grãos e aumenta a porosidade interna, favorecendo uma compactação maior a argila natural. Esse fenômeno também foi observado no estudo de Berhe (2024), que relatou a diminuição da densidade aparente das amostras após a ativação ácida, independentemente do aumento moderado da temperatura de tratamento.

Nota-se também, que a argila comercial não apresentou grande diferença em relação a argila natural, o que indica um tratamento mais moderado.

5.1.2. Teor de umidade

A Tabela 8 apresenta os valores quantitativos obtidos de teor de umidade para as quatro amostras de argila estudadas e, de forma gráfica, na Figura 20.

Tabela 8 - Resultados do teor de umidade das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).

Amostra	Massa úmida (g)	Massa seca (g)	Teor de umidade (%)	Média	Desvio padrão
AN	2,003	1,808	9,74	9,56%	0,005
	1,998	1,799	9,96		
	2,005	1,825	8,98		
A60	2,002	1,715	14,34	13,39%	0,009
	2,002	1,749	12,64		
	2,002	1,738	13,19		
A70	2,003	1,73	13,63	13,96%	0,005
	2,000	1,725	13,75		
	1,998	1,708	14,51		
AC	2,002	1,761	12,04	12,15%	0,001
	2,002	1,757	12,24		
	2,002	1,758	12,19		

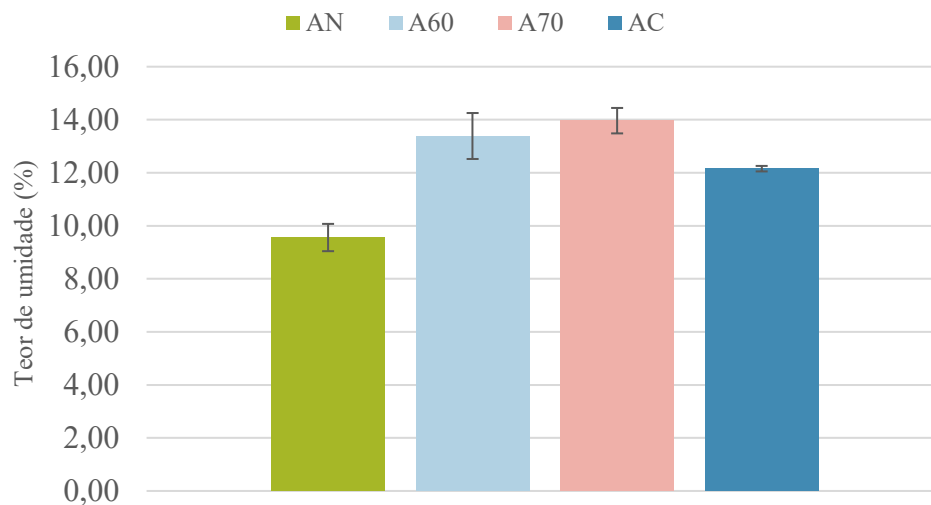


Figura 20 - Resultado do teor de umidade das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).

(Autora, 2025)

Nota-se que as argilas A60, A70 e AC apresentaram um aumento de teor de umidade quando comparadas com a argila natural. As argilas modificadas apresentaram um aumento maior do que a comercial, na ordem de 40% e 46% e 27%, respectivamente. Isso indica que o tratamento realizado na argila comercial foi mais moderado.

Usman et al. (2012), obteve resultados parecidos, também observando o aumento do teor de umidade nas amostras de argilas modificadas. Isso pode ser explicado pelo aumento de porosidade consequente do tratamento das argilas, o que implica na presença de mais espaços vazios e superfícies internas disponíveis para a retenção de água.

Um aumento do teor de umidade é interessante para a aplicação estudada, uma vez que indica que a capacidade de adsorver da argila foi aumentada. Logo, a amostra A70 apresentou o resultado mais satisfatório para esse ensaio.

5.1.3. Limite de Plasticidade

A Tabela 9 e a Figura 21 apresentam os resultados quantitativos para o limite de plasticidade das argilas estudadas.

Tabela 9 - Resultados do limite de plasticidade, argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial.

Amostra	Peso úmido (g)	Peso seco (g)	Limite de Plasticidade (ml água/g argila)	Média	Desvio padrão
AN	1,01	1,15	0,14	0,16	0,02
	1,00	1,17	0,17		
	1,01	1,19	0,18		
	1,00	1,15	0,15		
	1,01	1,18	0,17		
A60	1,00	1,50	0,50	0,51	0,04
	1,02	1,52	0,49		
	1,00	1,57	0,57		
	1,01	1,51	0,50		
	1,00	1,48	0,48		
A70	1,01	1,53	0,51	0,51	0,01
	1,00	1,52	0,52		
	1,00	1,52	0,52		
	1,00	1,50	0,50		
	1,01	1,53	0,51		
AC	1,00	1,38	0,38	0,37	0,02
	1,00	1,38	0,38		
	1,01	1,37	0,36		
	1,00	1,34	0,34		
	1,00	1,40	0,40		

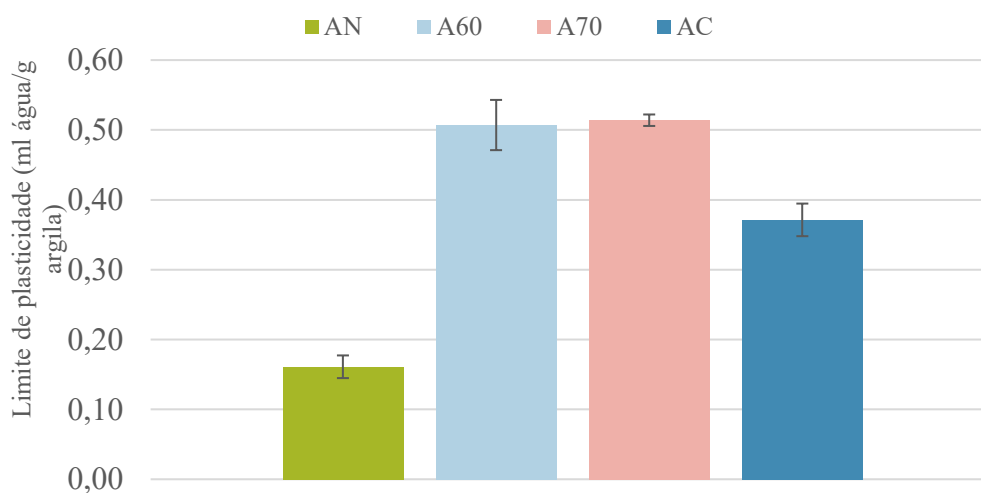


Figura 21 - Resultado do limite de plasticidade para as argilas (Autora, 2025)

Os resultados do ensaio mostram que a argila natural teve o menor limite de plasticidade em relação às outras argilas, apresentando valores inferiores a 50% das argilas modificadas. Isso ocorre por conta da modificação, uma vez que o ataque ácido destrói parcialmente as camadas octaédricas da estrutura do argilomineral, levando a um aumento na presença de poros e na área superficial específica, o que permite uma maior concentração de água. Esse resultado

é condizente com a literatura, uma vez que outros estudos observaram o mesmo fenômeno. (BARBIERI, 2022; CAVALVANTI; 2023). As argilas modificadas apresentaram aumento no limite de plasticidade na ordem de 218,75%. Já a AC apresentou um aumento menor, de 130,6%, o que representa um tratamento menos agressivo.

5.1.4. Área Superficial Específica (BET)

Utilizando o método BET para esta análise, foram obtidos os valores de área superficial específica para as argilas natural, modificadas a 60 e 70°C e comercial, que são apresentados na Tabela 10. A Figura 22 mostra esses resultados de forma gráfica.

Tabela 10 - Resultados do BET para as argilas analisadas

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)
AN	77
A60	125
A70	151
AC	126

A modificação ácida da argila nas duas temperaturas resultou em um aumento significativo da área superficial específica, resultando em um acréscimo de 62,3% e 96,1% para as argilas modificadas a 60°C e 70°C. Além disso, a argila comercial apresentou aumento de 63,6%, não muito distante da argila A60. Esse aumento indica sucesso na modificação, uma vez que está diretamente relacionado ao aumento da capacidade de adsorção do material (MESSAID et al., 2025).

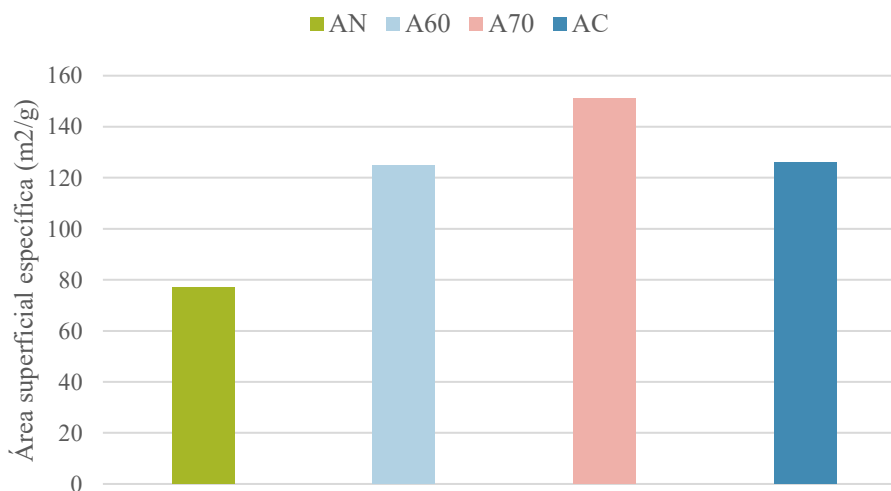
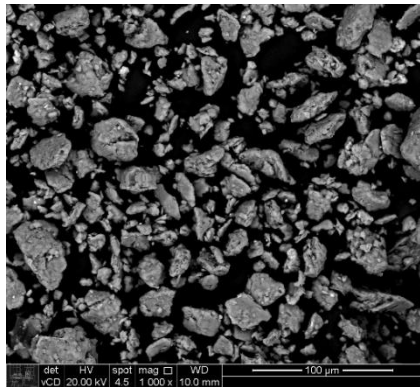


Figura 22 - Resultado da área superficial específica das argilas natural, modificadas e comercial (Autora, 2025)

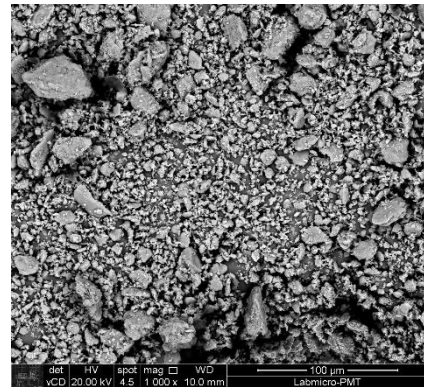
Esta melhora na capacidade de adsorção ocorre por conta do processo de lixiviação das folhas octaédricas, resultando em uma reorganização estrutural que gera o aumento na área superficial específica, além de um aumento na porosidade do material. Esse resultado pode ser corroborado pelas imagens obtidas no MEV, que evidenciam a estrutura porosa expandida e o aumento das superfícies internas disponíveis (COELHO, SOUZA SANTOS, 2007).

5.1.5. MEV/EDS

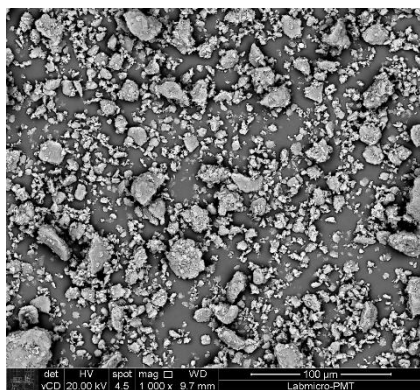
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando detector de elétrons secundário das argilas natural, modificada a 60°C e 70°C, e comercial são mostradas na Figura 23, com aumentos de 1000x, 10000x e 35.000x, respectivamente.



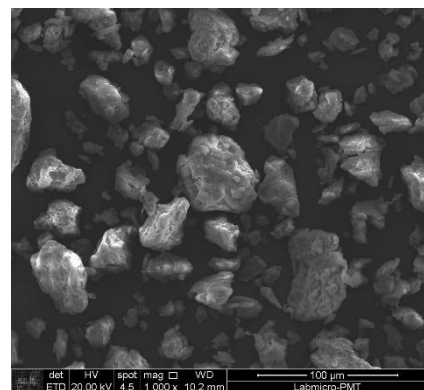
(a) Microscopia da bentonita natural com aumento de 1.000x



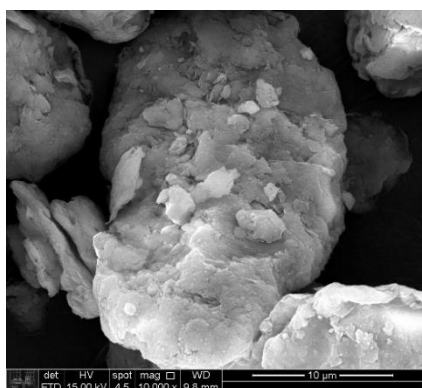
(b) Microscopia da bentonita modificada a 60°C com aumento de 1.000x



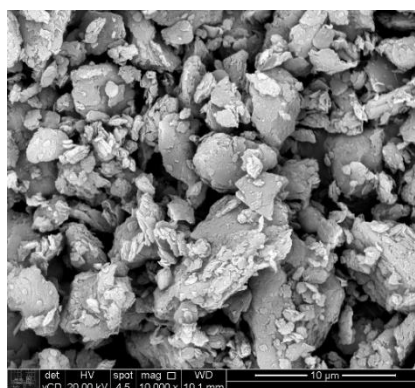
(c) Microscopia da bentonita modificada a 70°C com aumento de 1.000x



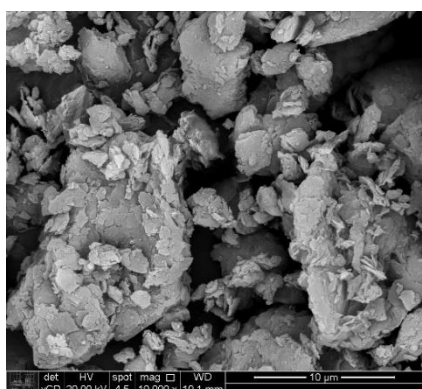
(d) Microscopia da bentonita comercial com aumento de 1.000x



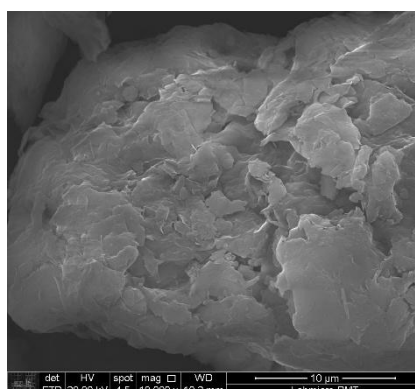
(e) Microscopia da bentonita natural com aumento de 10.000x



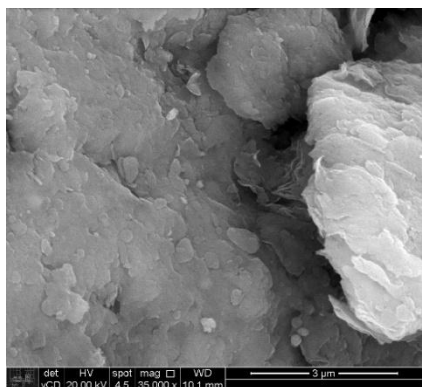
(f) Microscopia da bentonita modificada a 60°C com aumento de 10.000x



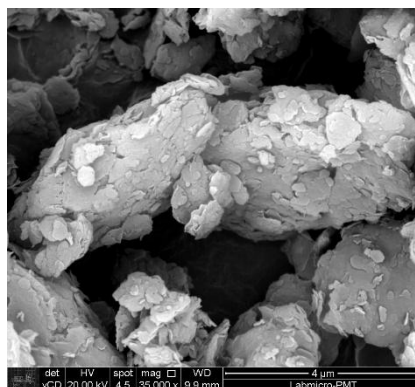
(g) Microscopia da bentonita modificada a 70°C com aumento de 10.000x



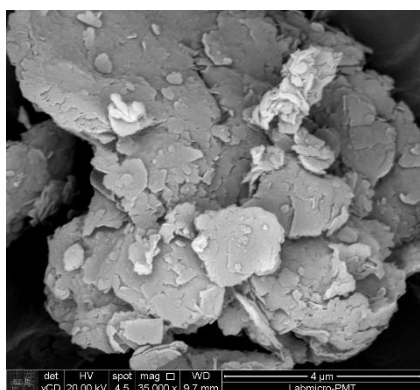
(h) Microscopia da bentonita comercial com aumento de 10.000x



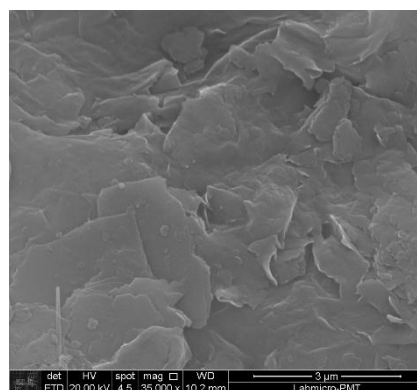
(i) Microscopia da bentonita natural com aumento de 35.000x



(j) Microscopia da bentonita modificada a 60°C com aumento de 35.000x



(k) Microscopia da bentonita modificada a 70°C com aumento de 35.000x



(l) Microscopia da bentonita comercial com aumento de 35.000x

Figura 23 – Micrografias eletrônicas das argilas natural, modificadas e comercial com aumentos de (a)(b)(c) 1000x, (d)(e)(f) 10000x e (g)(h)(i) 35000x.

As argilas possuem algumas estruturas características, entre elas as lamelas e os tactóides (empilhamento de lamelas), as quais podem ser observadas em todas as imagens obtidas pelo MEV. No entanto, a partir do aumento 10.000x é possível ver que, em comparação com a argila natural, essas estruturas têm redução de tamanho nas argilas modificadas. Isso ocorre devido ao ataque ácido, que faz com que as partículas sofram desagregação e reduzam em tamanho. É possível observar também que as estruturas estão distribuídas de forma irregular por toda a varredura, por conta da formação de aglomerados. No entanto, não houve alterações tão significativas que pudessem representar uma destruição da estrutura da argila, estando em conformidade com a literatura (BASTOS ANDRADE, 2016).

Foi ainda realizada a análise elementar semi-quantitativa por EDS, das argilas natural, modificadas e comercial. Os resultados são mostrados na Tabela 11, expressos em percentual mássico de óxidos.

Tabela 11 – Resultado da análise elementar semi-quantitativa por EDS das argilas natural, modificadas e comercial, expressa em percentual mássico de óxidos.

Elementos em	Amostra de argila				
	Óxidos	Natural (wt%)	A60 (wt%)	A70 (wt%)	Comercial (wt%)
	SiO ₂	61,13	60,61	62,5	56,71
	Al ₂ O ₃	26,48	25,41	25,06	17,77
	Fe ₂ O ₃	9,74	8,4	7,19	5,98
	MgO	1,57	2,66	2,4	2,01
	K ₂ O	0,58	1,08	0,29	0,54
	TiO ₂	0,43	1,84	1,16	0,69

Elementos em	Amostra de argila			
	Óxidos	Natural (wt%)	A60 (wt%)	A70 (wt%)
SO ₃	ND*	ND*	ND*	14,98
CaO	0,07	ND*	ND*	1,32
Total	100	100	100	100

ND* = não detectado

Esses resultados mostram uma predominância de SiO₂ e Al₂O₃, o que já era esperado, uma vez que estes são os principais constituintes das argilas estudadas. Observou-se também uma leve redução no teor de Al₂O₃ e Fe₂O₃, consequência do ataque ácido que retira alguns óxidos da estrutura da argila. Por outro lado, houve aumento na porcentagem de SiO₂ na argila A70, o que indica que a ativação ácida não ataca os tetraedros de sílica, por sua vez muito estáveis (POZZATTO, 2022).

É possível observar também na argila comercial uma porcentagem expressiva de SO₃, o que indica que essa argila foi industrialmente alterada com outros compostos.

Além disso, não houve uma alteração significativa nas porcentagens de outros compostos na composição química, indicando que o ataque ácido não destruiu nenhuma estrutura presente nas argilas modificadas. Os resultados obtidos pelo MEV/EDS se encontram de acordo com a literatura (BASTOS ANDRADE, 2016; BERHE, 2024; CHEIRA, et al.,2019).

5.1.6. Difração de Raios X (DRX)

A partir da difração de raio X, é possível uma visualização mais clara da composição química das argilas. Os difratogramas obtidos com as amostras de AN, A60, A70 e AC são apresentados na Figura 24.

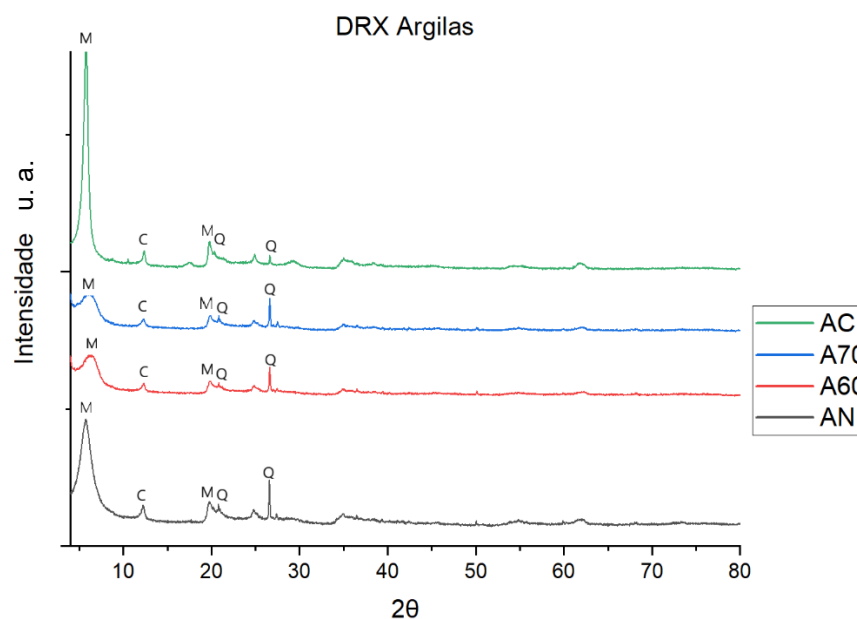


Figura 24 – Curvas de raios-X das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).

(Autora, 2025)

As fases relacionadas a cada pico foram obtidas a partir de diferentes trabalhos de referência (ALMEIDA SILVA, 2011; CAETANO, 2015; BASTOS ANDRADE, 2016). Para as três amostras foram identificados os picos de montmorilonita (M), quartzo (Q) e caulinita (C). Os picos identificados para a bentonita natural estão na Tabela 12, assim como os valores de intensidade e as fases identificadas.

O difratograma de raios X da bentonita natural apresenta um pico de maior intensidade em $2\theta = 6,08^\circ$, correspondente a uma distância interplanar de 14,52 Å. Esse valor está associado ao plano (001) da montmorilonita, o principal argilomineral presente na bentonita. O valor encontrado está em concordância com os dados reportados na literatura, que indicam que a distância interplanar da montmorilonita cálcica varia entre 14 e 15 Å (QIAO et al., 2020).

Tabela 12 - Identificação de picos para a bentonita natural.

2θ (graus)	Intensidade	Fase identificada
6,08	7871	Montmorilonita
12,20	2975	Caulinita
19,92	3069	Montmorilonita
20,88	2607	Quartzo
26,72	2108	Quartzo

As análises de DRX das bentonitas tratadas com ácido revelaram a presença de montmorilonita (M), quartzo (Q) e caulinita (C). Os picos característicos das amostras A60 e A70, bem como a identificação das fases correspondentes, estão detalhados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13 - Identificação de picos para a bentonita modificada a 60°C

2θ (graus)	Intensidade	Fase identificada
6,13	3657	Montmorilonita
12,32	1604	Caulinita
19,78	1823	Montmorilonita
20,83	1665	Quartzo
26,61	2757	Quartzo

Tabela 14 - Identificação de picos para a bentonita modificada a 70°C.

2θ (graus)	Intensidade	Fase identificada
5,97	3401	Montmorilonita
12,32	1530	Caulinita
19,86	1768	Montmorilonita
20,83	1773	Quartzo
26,61	3004	Quartzo

As curvas de ambas as amostras apresentam grande semelhança, confirmando que a ativação não causou danos à estrutura da argila. Além disso, esses resultados corroboram as análises realizadas por EDS, indicando uma forte evidência de que se trata de um argilomineral do grupo esmectítico.

Foi possível observar uma redução na intensidade do primeiro pico da montmorilonita, além de um aumento na largura, característica comum em processos de modificação ácida. Essa alteração na forma do pico está diretamente associada à diminuição da cristalinidade do material após a ativação, embora o pico característico da fase montmorilonita ainda seja perceptível. Além disso, a distância interplanar de ambas as argilas não apresentou grande variação, correspondendo a $d = 14,78 \text{ \AA}$ para A60 e $d = 14,39 \text{ \AA}$ para a A70. (MAGED, 2020)

É interessante notar que realizar o ataque com ácidos em concentrações mais elevadas pode destruir a estrutura cristalina dos argilominerais, resultando na formação de estruturas amorfas. Para que a modificação seja eficiente é necessário que haja um equilíbrio no qual ocorra um aumento da adsorção, mas que não ocorra destruição expressiva do material.

Para a amostra de argila comercial tem-se a identificação dos seguintes picos característicos apresentados na Tabela 15. Comparando os resultados com os da bentonita natural e ativada, observa-se a presença das mesmas fases cristalinas, mas por outro lado, observa-se o principal pico relacionado a montmorilonita muito bem definido, diferente das argilas modificadas neste trabalho. Isso indica uma alta conservação da cristalinidade da argila comercial após o ataque ácido, o que indica um tratamento mais moderado. Sua distância interplanar foi identificada no $2\theta = 5,77$, obtendo um valor de $d = 15,31\text{Å}$.

Tabela 15 - Identificação de picos para a bentonita comercial.

2θ (graus)	Intensidade	Fase identificada
5,77	18136	Montmorilonita
12,35	2359	Caulinita
19,79	3076	Montmorilonita
20,29	2220	Quartzo
26,60	2023	Quartzo

5.1.7. FTIR

Os resultados do FTIR ajudaram a corroborar com as observações feitas no DRX. A Figura 25 contém as curvas obtidas para as amostras AN, A60, A70 e AC.

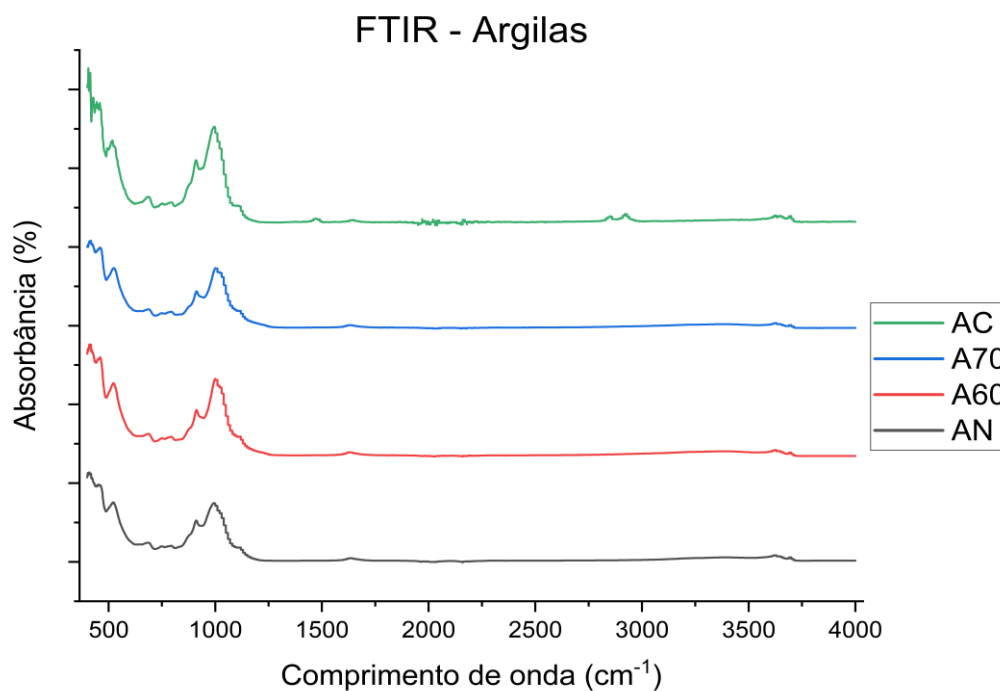


Figura 25 - Resultados do FTIR das argilas natural (AN), modificadas (A60 e A70) e comercial (AC).

(Autora, 2025)

É possível observar que, assim como no DRX, não houve grande alteração nas curvas das três amostras, o que indica que não houve danos significativos à estrutura cristalina da argila. Logo, a modificação por química verde obteve sucesso.

Conforme Farmer e Palmieri (1975), as vibrações características dos argilominerais são classificadas em vibrações de estiramento e vibrações angulares, relacionadas aos grupos óxido de silício e hidroxila. As vibrações de estiramento do grupo O-H, típicas de esmectitas com alto teor de alumínio, ocorrem na faixa de 3400-3750 cm^{-1} , enquanto as vibrações de estiramento do grupo Si-O aparecem entre 700-1200 cm^{-1} . Já as vibrações angulares do grupo O-H estão localizadas entre 600-950 cm^{-1} , e as vibrações angulares do grupo Si-O, características de argilas montmoriloníticas, situam-se na faixa de 150-600 cm^{-1} . Além disso, as vibrações associadas à ligação Al-O podem ser observadas por volta de 630 cm^{-1} , enquanto faixas entre 800-920 cm^{-1} estão relacionadas às ligações octaédricas. Na faixa de 785-909 cm^{-1} , encontram-se bandas características das camadas octaédricas de aluminossilicatos, e os picos entre 539-679 cm^{-1} podem ser atribuídos às ligações Al-O (DJOWE et al., 2015).

5.2. Caracterização do óleo

5.2.1. Aspecto e odor

Como evidenciado na Figura 26, amostra de OPC purificada com a argila A70 apresentou coloração levemente mais clara, o que indica que a purificação foi melhor com essa argila. No entanto, todas as amostras de argila foram capazes de clarificar significativamente o OPC. Além disso, todas as amostras purificadas apresentaram melhora significativa no odor.

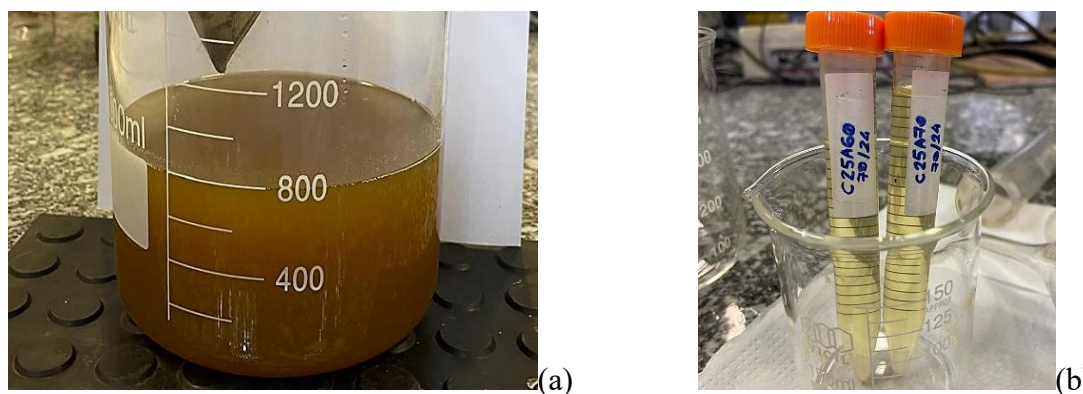


Figura 26 - OPC antes (a) e após (b) o processo de purificação utilizando argilas modificadas (A60 e A70) (Autora, 2025)

5.2.2. Massa específica aparente

A Tabela 16 e a Figura 27 apresentam os resultados quantitativos para o ensaio de MEA dos óleos purificados e do OPC.

Tabela 16 -Resultado da Massa específica aparente para os óleos

Amostra	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (g/ml)
OPC	9,52	10	0,952
AN-7024	9,11	10	0,911
AN-7048	9,14	10	0,914
AN-9024	9,25	10	0,925
AN-9048	9,26	10	0,926
A60-7024	9,19	10	0,919
A60-7048	9,24	10	0,924
A60-9024	9,22	10	0,922
A60-9048	9,28	10	0,928
A70-7024	9,07	10	0,907
A70-7048	9,09	10	0,909
A70-9024	9,19	10	0,919

Amostra	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (g/ml)
A70-9048	9,19	10	0,919
AC-7024	9,09	10	0,909
AC-7048	9,10	10	0,910
AC-9024	9,11	10	0,911
AC-9048	9,14	10	0,914



Figura 27 - Resultado da MEA do OPC antes a após purificação (Autora, 2025)

Segundo a Portaria nº 795/1993 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o óleo de soja refinado deve apresentar densidade relativa entre 0,914 e 0,922 a 25 °C. Apesar de algumas amostras apresentarem valores absolutos inferiores à norma, quando considerado o desvio padrão, todas apresentam resultado dentro do esperado, com exceção do OPC, que apresentou densidade significativamente elevada em relação ao padrão.

Foi possível observar uma redução da MEA de todas as amostras purificadas em relação ao OPC. A amostra que apresentou maior redução de densidade foi a A70-7024, indicando que foi a que retirou maior quantidade de impurezas do óleo.

5.2.3. Tempo de escoamento médio

A Tabela 17 e a Figura 28 apresentam os resultados quantitativos do tempo de escoamento médio dos óleos purificados e do OPC.

Tabela 17 - Resultado do tempo de escoamento para os óleos

Amostra	Tempo Médio (s)	Tempo de escoamento relativo (s)	Desvio Padrão
OPC	20,15	4,05	0,060
AN-7024	12,32	2,48	0,080
AN-7048	12,89	2,59	0,066
AN-9024	12,35	2,49	0,075
AN-9048	12,40	2,50	0,068
A60-7024	12,16	2,45	0,100
A60-7048	12,96	2,61	0,060
A60-9024	12,92	2,60	0,076
A60-9048	13,45	2,91	0,090
A70-7024	11,81	2,38	0,132
A70-7048	12,00	2,42	0,074
A70-9024	12,46	2,51	0,053
A70-9048	13,33	2,88	0,070
AC-7024	12,14	2,44	0,066
AC-7048	12,37	2,49	0,045
AC-9024	11,32	2,28	0,053
AC-9048	12,51	2,52	0,078

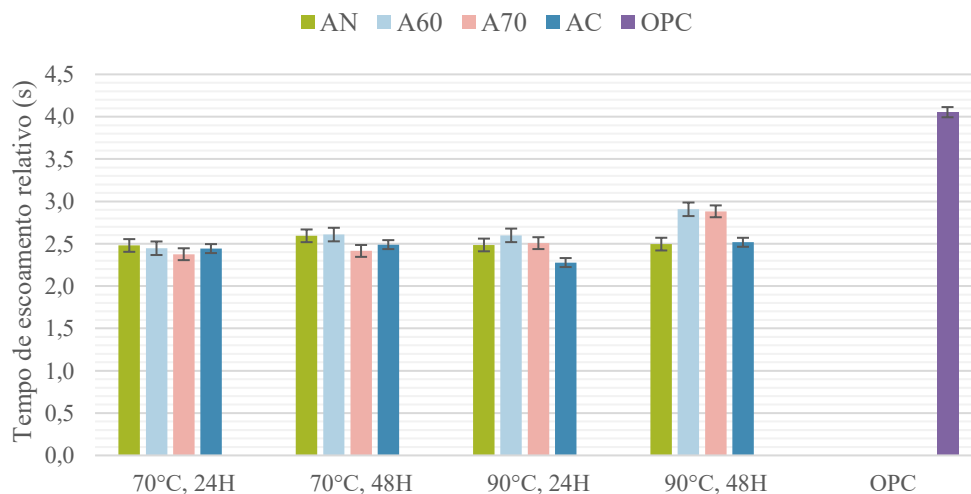


Figura 28 - Resultado do tempo de escoamento para os óleos (Autora, 2025)

O OPC sofre diversos processos de degradação térmica durante a fritura, especialmente oxidação, hidrólise e polimerização dos ácidos graxos. A presença de água dos alimentos intensifica a hidrólise dos triglicerídeos, aumentando o teor de AGL e favorecendo reações secundárias que deixam o óleo progressivamente mais espesso. Além disso, impurezas e compostos insolúveis contribuem para o aumento da viscosidade do óleo (TSAI et al., 2023).

Todas as amostras apresentaram redução significativa do tempo de escoamento médio em relação ao OPC. Essa redução ocorre devido à remoção, pela argila, de impurezas que se acumulam durante a fritura e ocasionam o espessamento do óleo. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos, nos quais purificação com bentonita, argilas descorantes e outros tipos de argilas reduziram a viscosidade de óleos usados em até 40 - 50%, corroborando o resultado encontrado nesse trabalho (HASSANIEN, 2019; OGBU, et al., 2023).

5.2.4. UV-Vis

A análise espectrofotométrica UV-Vis mostrou que o OPC apresentou transmitância significativamente mais baixa em toda a faixa do espectro visível, evidenciando a alta concentração de compostos indesejados que contribuem para a coloração escura e opaca do óleo. Esse padrão está de acordo com a literatura, como relatado em estudos de avaliação de argilas para clarificação de óleos vegetais, nos quais os autores apontam que a baixa transmitância está diretamente associada à qualidade reduzida e alto grau de degradação do óleo (RIBEIRO et al., 2020).

Espectrofotometria UV-Vis - Óleo

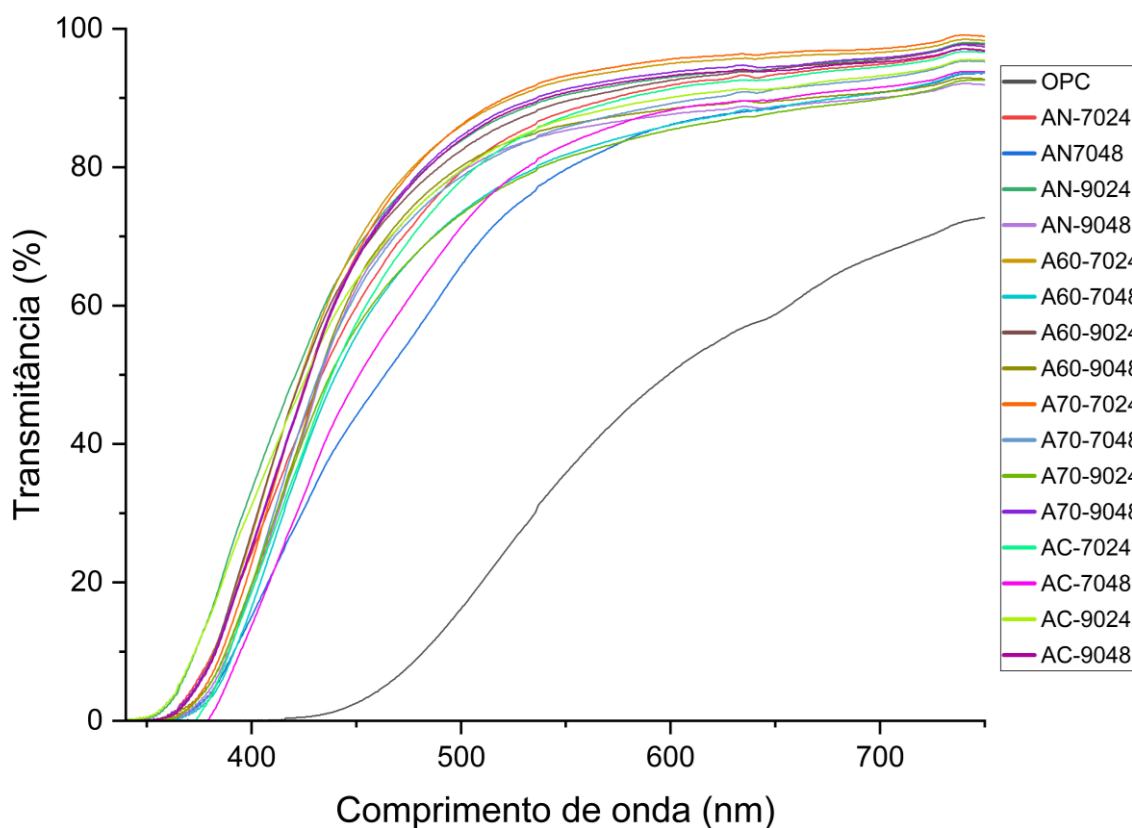


Figura 29 - Resultado do UV-vis para as amostras de óleo
(Autora, 2025)

Foi possível observar na que, com a purificação, houve uma melhora expressiva na transmitância de todos os óleos purificados, especialmente na região de 400 a 500 nm, região dos pigmentos que dão cor ao óleo. Essa elevação na transmitância indica remoção eficiente das impurezas do OPC. A amostra que apresentou maior transmitância foi a amostra A70-7024, o que representa maior eficiência na retirada dos compostos carotenoides e da clorofila. Este mesmo resultado foi observado em trabalhos recentes que associam a ação adsorvente das argilas à eliminação de pigmentos e produtos de oxidação, tornando o óleo mais claro. Orlando et al. (2019) e Luz et al. (2015) observaram que processos de ativação das argilas aumentam esse efeito, melhorando a clarificação conforme observado nos espectros UV-Vis, com deslocamento das curvas para valores mais altos.

5.2.5. Índice de acidez

A Tabela 18 e a Figura 30 apresentam os resultados referentes ao ensaio de índice de acidez dos óleos.

Tabela 18 - Resultado do índice de acidez para os óleos

Amostra	Massa (g)	Vol NaOH (ml)	Acidez (%AGL)
OPC	1,02	0,9	2,5
AN-7024	1,02	0,3	0,8
AN-7048	1,02	0,2	0,6
AN-9024	1,02	0,2	0,6
AN-9048	1,00	0,3	0,8
A60-7024	1,04	0,4	1,1
A60-7048	1,03	0,6	1,6
A60-9024	1,03	0,5	1,4
A60-9048	1,01	0,6	1,7
A70-7024	1,03	0,4	1,1
A70-7048	1,02	0,5	1,4
A70-9024	1,04	0,5	1,4
A70-9048	1,01	0,6	1,7
AC-7024	1,00	0,2	0,6
AC-7048	1,02	0,3	0,8
AC-9024	1,04	0,3	0,8
AC-9048	1,03	0,3	0,8

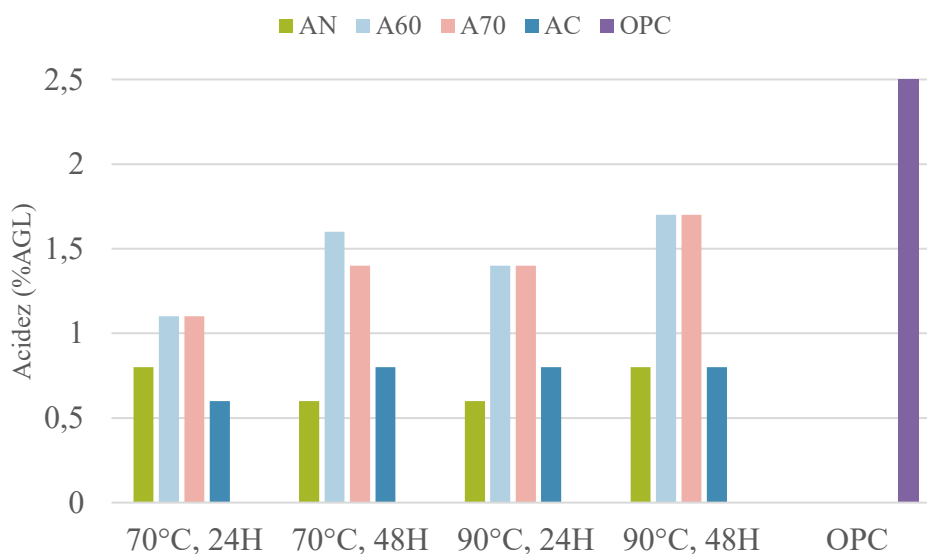


Figura 30 - Resultado do índice de acidez dos óleos
(Autora, 2025)

O OPC apresentou índice de acidez de 2,5%AGL, o que já era esperado de óleos degradados pelo processo de fritura repetido, onde a hidrólise dos triacilgliceróis em presença de umidade e calor libera ácidos graxos livres.

A purificação reduziu eficientemente a acidez do óleo em todas as condições testadas, o que mostra que estes materiais adsorvem não apenas pigmentos, mas também compostos ácidos presentes no óleo degradado.

No entanto, as argilas que sofreram modificação ácida (A60 e A70) apresentaram índices de acidez mais elevados em comparação com as argilas natural e comercial, com aumento progressivo em condições mais agressivas (90°C, 48h). Este comportamento ocorre justamente por conta da ativação ácida, que aumenta a acidez da superfície das argilas. Temperaturas e tempo maiores potencializam os efeitos, gerando mais ácidos graxos livres. As condições menos agressivas (70°C, 24 h) resultaram nos menores valores de acidez para argilas ativadas, confirmando que redução de temperatura e tempo minimiza reações secundárias indesejadas. (ARAÚJO, 2014; IFA et al., 2021).

Para produção de biodiesel, a literatura recomenda que o índice de acidez não ultrapasse o valor de 0,5%. Logo, se faz necessário o uso de uma porcentagem suficientemente alta de catalisador durante a reação de transesterificação, a fim de neutralizar a acidez do óleo (Vieira et al., 2018).

O óleo escolhido para a produção de biodiesel foi o A70-7024, em virtude dos resultados gerais das caracterizações dos óleos, nas quais apresentou melhor desempenho. A literatura recomenda que, para óleos com índice de acidez até 1%, seja utilizado uma proporção de 1% de catalisador em relação a massa de óleo. A amostra escolhida apresentou índice de acidez de 1,1%, o que é acima do recomendado, no entanto escolheu-se utilizar 1% de NaOH, pelo valor estar bem próximo do recomendado pela literatura (ENCINAR, 2002).

5.2.6. FTIR

A Figura 31 mostra os resultados do FTIR das amostras de óleo.

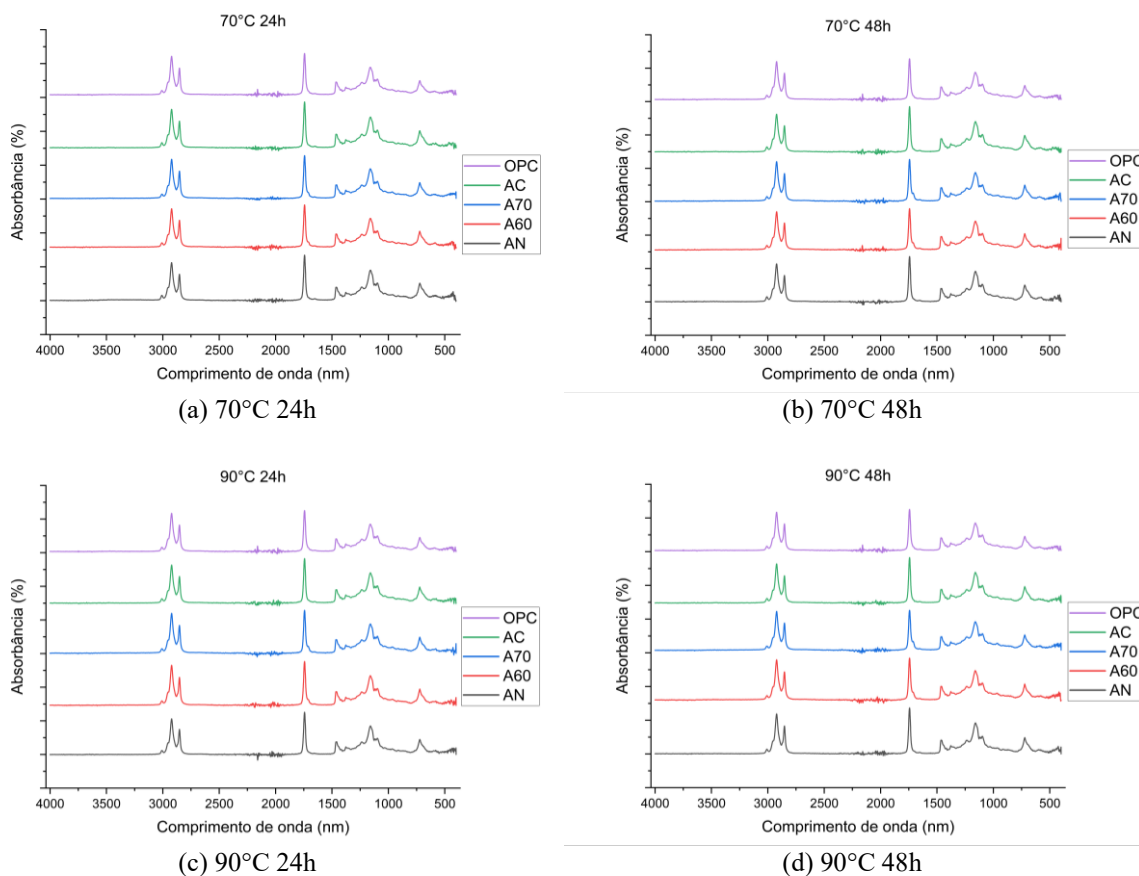


Figura 31 - Resultado do FTIR do OPC e OPC purificado (Autora, 2025)

Os espectros de FTIR obtidos do OPC e do OPC purificado com as diferentes argilas apresentaram bandas características de óleos vegetais, evidenciando a presença de grupos funcionais típicos de triacilgliceróis. As principais bandas observadas em todas as amostras foram em aproximadamente 3000 cm^{-1} , 2920 e 2850 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . Os resultados estão de acordo com a literatura e as bandas foram descritas usando alguns trabalhos sobre o tema (LUZ, 2015; OLIVEIRA BRITO, 2011; KERRAS, et al., 2023).

A banda apresentada em 3000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H de ligações duplas cis (=C-H) de ácidos graxos insaturados, está presente em todos os espectros. Durante processos de oxidação intensos, essa banda tende a diminuir devido à quebra de ligações duplas, porém, nos espectros apresentados, não houve redução significativa dessa banda entre as amostras,

sugerindo que a purificação não promoveu oxidação adicional. A região próxima a essa banda também é atribuída aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-H de grupos metileno (CH₂) e metila (CH₃) presentes nas cadeias alifáticas dos ácidos graxos. A manutenção dessas bandas com intensidades semelhantes em todas as condições de tratamento sugere que as cadeias carbônicas dos ácidos graxos permaneceram intactas após a purificação (LUZ, 2015).

A banda em 1745 cm⁻¹ é uma das bandas mais importantes desse espectro, uma vez que é característica do grupo carbonila (C=O) dos ésteres presentes nos triacilgliceróis que compõem os óleos vegetais. A presença dessa banda em todas as amostras confirma que a estrutura básica dos triacilgliceróis foi preservada durante o processo de purificação com argila, indicando que não houve hidrólise extensiva ou degradação térmica significativa dos ésteres (KERRAS, et al., 2023; LUZ, 2015).

Por fim, as bandas em 1300 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, ao estiramento da ligação C-O de ésteres e à deformação angular fora do plano de grupos CH₂ em cadeias longas. A presença consistente dessas bandas em todas as amostras reforça a estabilidade estrutural dos óleos após purificação (OLIVEIRA BRITO, 2011; KERRAS, et al., 2023).

Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros das diferentes condições de temperatura e tempo, nem entre os tipos de argila, indicando que as modificações promovidas pelo tratamento com argila ocorrem principalmente na remoção de compostos minoritários (pigmentos, compostos polares, etc.) sem alterar a estrutura molecular principal do óleo. Esse resultado está em concordância com estudos anteriores que demonstram que argilas atuam primariamente como adsorventes de contaminantes e pigmentos, preservando a matriz do óleo.

5.3. Caracterização do biodiesel

5.3.1. MEA

A Tabela 19 apresenta os resultados de massa específica aparente das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC). Esses resultados são apresentados de forma gráfica na Figura 32.

Tabela 19 - Resultado da MEA das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)

Amostra	Massa (g)	Volume (ml)	Densidade (g/ml)
B100	4,3	5	0,86
BU	4,43	5	0,89
BN	4,35	5	0,87
B60	4,34	5	0,87
B70	4,39	5	0,88
BC	4,37	5	0,87

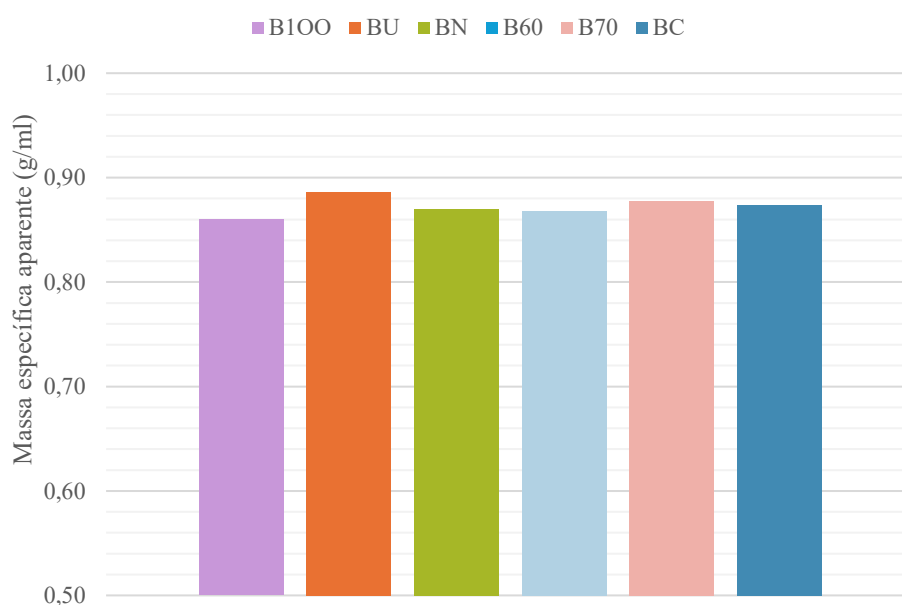


Figura 32 - Resultado da MEA das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC) (Autora, 2025)

Segundo a Resolução ANP nº 920/2023, que estabelece as especificações do biodiesel, a massa específica aparente deve estar entre 0,85 e 0,9 g/cm³. Essa faixa é necessária para garantir compatibilidade com os sistemas de injeção dos motores, boa pulverização, combustão eficiente e evitar problemas de desempenho e formação de resíduos (SILVA; PEREIRA, 2018; GONÇALVES et al., 2019).

Todas as amostras apresentaram resultados dentro das especificações, demonstrando que o processo de transesterificação e lavagem teve sucesso.

5.3.2. Tempo de escoamento médio

A Tabela 20 e a Figura 33 apresentam os resultados do ensaio de tempo de escoamento dos biodieseis.

Tabela 20 - Resultado do tempo de escoamento das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)

Amostra	Tempo médio (s)	Tempo relativo (s)	Desvio padrão (g/ml)
B100	4,61	1,71	0,085
BU	4,83	1,79	0,060
BN	4,12	1,53	0,053
B60	4,22	1,56	0,065
B70	4,10	1,52	0,050
BC	4,04	1,49	0,060

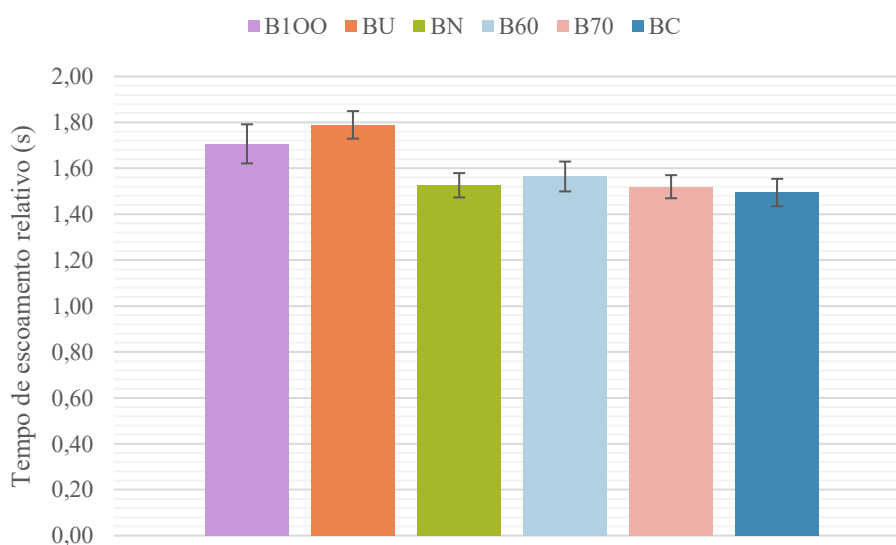


Figura 33 - Resultado do tempo de escoamento das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)

(Autora, 2025)

A Resolução ANP nº 920/2023 define que os biodieseis devem apresentar viscosidade cinemática a 40°C entre 3,0 e 5,0 mm²/s. Para esse estudo, não foi possível estimar a viscosidade propriamente dita, logo, foi escolhido estimar o tempo de escoamento relativo do biodiesel em relação com o tempo de escoamento da água.

Todas as amostras de *drywash* apresentaram valores parecidos para o tempo de escoamento, mostrando que o tratamento com diferentes argilas não degradou o biodiesel, já a lavagem com água apresentou valor um pouco superior às outras. Além disso, foi possível observar que houve uma redução significativa de todas as amostras em relação ao OPC e aos óleos purificados, garantindo que a transesterificação foi um sucesso. Rinaldi et al. (2007) e Santos e Pinto (2009) realizaram o mesmo ensaio em seu estudo e obtiveram resultados similares aos apresentados nesse trabalho, obtendo tempos relativos entre 1,2 e 1,5 s para amostras lavadas com *drywash*.

5.3.3. UV-Vis

As curvas obtidas no ensaio de UV-Vis das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (*drywash*) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC) são mostradas na Figura 34.

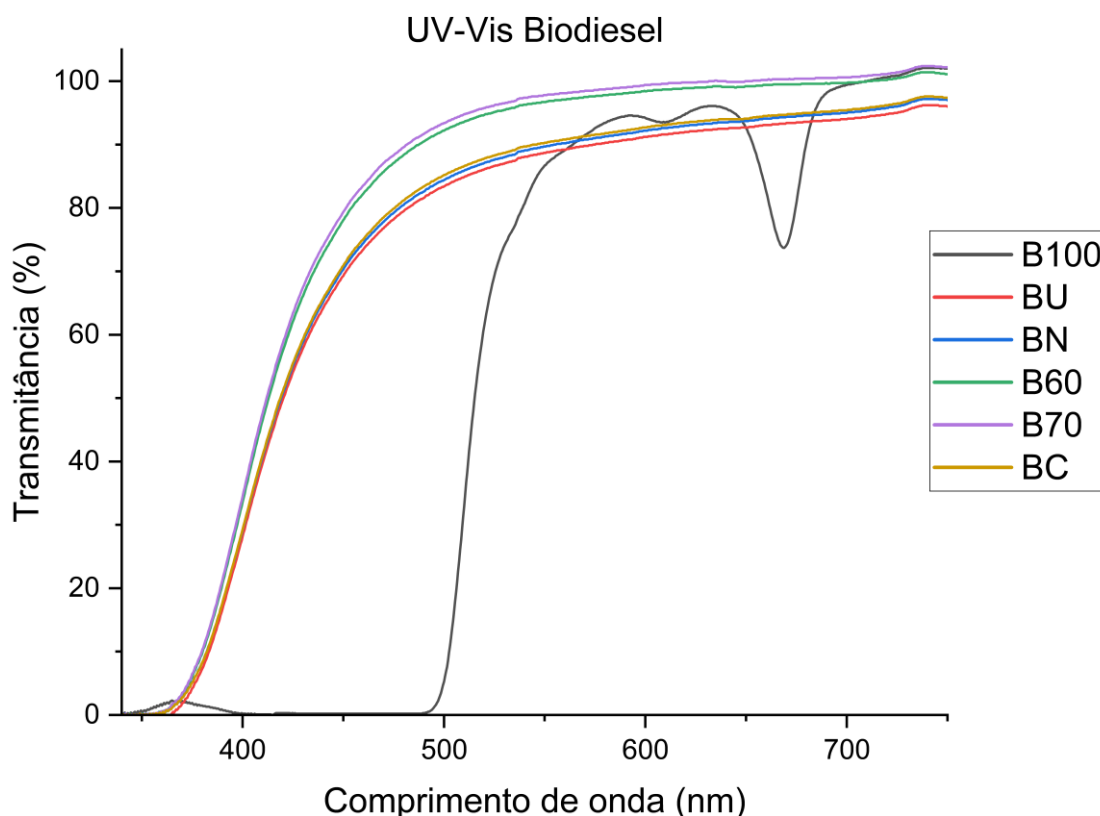


Figura 34 - Resultado do UV-Vis das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (*drywash*) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC) (Autora, 2025)

Os resultados do UV-Vis revelaram diferenças significativas entre o biodiesel comercial (B100) e as amostras produzidas neste trabalho (BU, BN, B60, B70 e BC). A amostra B100 apresentou transmitância consideravelmente inferior e um perfil com picos na faixa de 400 a 700 nm, com pico intenso próximo a 670 nm, que representa a presença de clorofila na amostra, o que já era esperado pela diferença de coloração entre as amostras. Esse comportamento é amplamente documentado na literatura para biodiesel não purificado, uma vez que componentes como ácidos graxos insaturados, pigmentos residuais, glicerol e produtos de oxidação absorvem fortemente na região do visível, reduzindo a transmitância e resultando em coloração mais escura (QUINTINO et al., 2017; ZAWADZKI et al., 2009).

Em contrapartida, as amostras produzidas nesse trabalho exibiram elevada transmitância, acima 95% na região visível, e espectros sem picos pronunciados de absorção, evidenciando remoção eficiente de impurezas e compostos cromóforos, sendo que a amostra lavada com argila A70 apresentou melhor resultado. A literatura confirma que o processo de clarificação com argilas adsorventes resulta na limpeza do biodiesel, deixando o mais claro e consequentemente aumentando sua transmitância (RAMESHAIAH; 2024).

5.3.4. Índice de acidez

A Tabela 21 e a Figura 35 contém os resultados do ensaio de índice de acidez para os biodieseis.

Tabela 21 - Resultado do índice de acidez das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)

Amostra	Massa (g)	Volume NaOH (s)	Índice de acidez (%AGL)
B100	1,01	0,1	0,28
BU	1,02	0,2	0,55
BN	1,02	0,1	0,28
B60	1,01	0,2	0,56
B70	0,99	0,2	0,57
BC	1,04	0,2	0,54

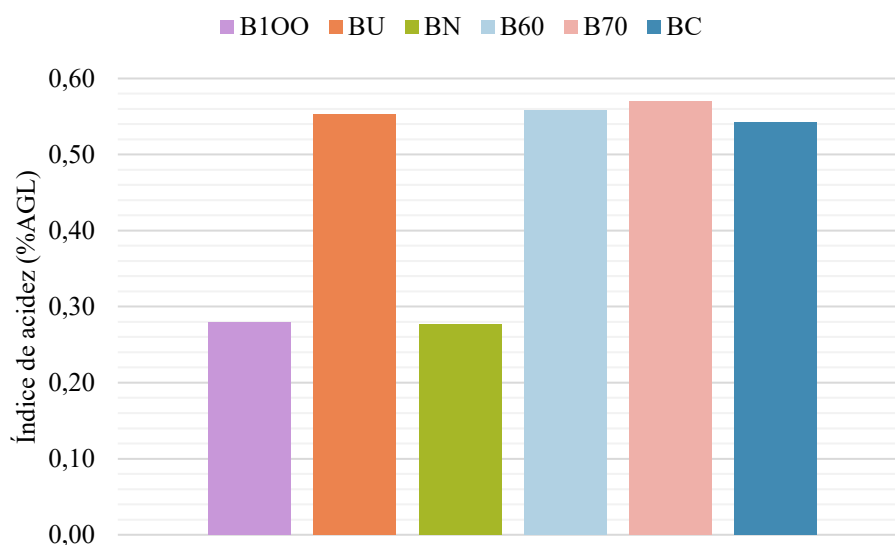


Figura 35 - Resultado do índice de acidez das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC) (Autora, 2025)

A ANP define que o biodiesel deve ter um valor de índice de acidez de no máximo 0,5 mg KOH/g, o que corresponde a 0,25%AGL. Todas as amostras apresentaram valores superiores ao especificado pela norma. Outros estudos experimentais com biodieseis produzidos em pequena escala também relataram acidez acima dos níveis comerciais devido à maior sensibilidade a variações de temperatura, agitação e pureza dos reagentes, fatores que podem resultar em conversão incompleta ou formação secundária de AGL (ATADASHI et al., 2011; SURIAINI et al. 2019).

A literatura destaca que a presença de água residual no óleo é um dos principais fatores responsáveis pelo aumento do índice de acidez, uma vez que a presença de umidade favorece a hidrólise dos triglicerídeos, formando AGL ao longo do aquecimento e da reação de transesterificação (ATADASHI et al., 2011). Esse comportamento foi observado nesse trabalho, já que, embora o óleo tenha passado por secagem, é possível que parte da água não tenha sido completamente removida.

Além disso, é importante notar que as amostras B60 e B70, lavadas com argilas ativadas com ácido apresentaram os maiores índices de acidez. Esse resultado pode ser explicado justamente pela acidez residual da argila. Materiais adsorventes submetidos à ativação ácida podem atuar como catalisadores de hidrólise e desesterificação, especialmente quando há umidade remanescente no meio reacional. Assim, ao mesmo tempo em que esses materiais promovem clarificação do biodiesel, sua acidez elevada pode contribuir para a formação

adicional de ácidos graxos livres, o que explica os valores superiores observados nas amostras B60 e B70. (PASCHOAL et al., 2021; SURIANI, 2019)

5.3.5. Teor de umidade

A Tabela 23 apresenta os resultados obtidos para o teor de umidade das amostras de biodiesel antes da secagem.

Tabela 22 - Resultado do teor de umidade das amostras de biodiesel antes da secagem

Amostra	Massa úmida (g)	Massa seca (s)	Teor de umidade (%)
B100	2,071	2,065	0,29%
BU	5,3811	5,311	1,31%
BN	4,1358	4,113	0,55%
B60	5,5947	5,572	0,40%
B70	5,3304	5,298	0,61%
BC	5,5464	5,510	0,66%

A ANP define que o biodiesel deve ter um teor de umidade de no máximo 200 mg/kg. Os resultados obtidos para os biodieseis produzidos nesse trabalho indicaram valores maiores do que a especificação da ANP, indicando que a secagem inicial do óleo não removeu completamente a água residual das amostras. Segundo diversos trabalhos, até pequenas quantidades de umidade podem causar problemas como hidrólise dos ésteres, aumento do índice de acidez, formação de sabões e instabilidade durante o armazenamento, afetando diretamente a qualidade final do biodiesel (AI et al., 2024; ATADASHI et al., 2011).

Diante disso, a fim de garantir um biodiesel de qualidade, optou-se por realizar uma etapa adicional de secagem do biodiesel, mantendo-o aquecido a 90°C até que sua massa se estabilizasse. A secagem foi feita apenas nas amostras produzidas no trabalho, uma vez que o B100 já apresentava resultado satisfatório para a norma. Esse procedimento é recomendado em estudos que apontam que a secagem pós-reação reduz os efeitos da água remanescente e contribui para maior estabilidade do biodiesel. (JARIAH et al., 2021; CAVALVANTI DO VALE, 2023)

A Figura 36 mostra o tempo de secagem de cada amostra até que sua massa se estabilizasse. É possível perceber que a amostra que levou mais tempo para estabilizar foi a BU, justamente por ter sido lavada com água e ter apresentado maior teor de umidade, a retirada de água residual foi mais longa. Em contrapartida, as amostras B60 e B70, que tinham apresentado valor menor de teor de umidade tiveram menor tempo de secagem.

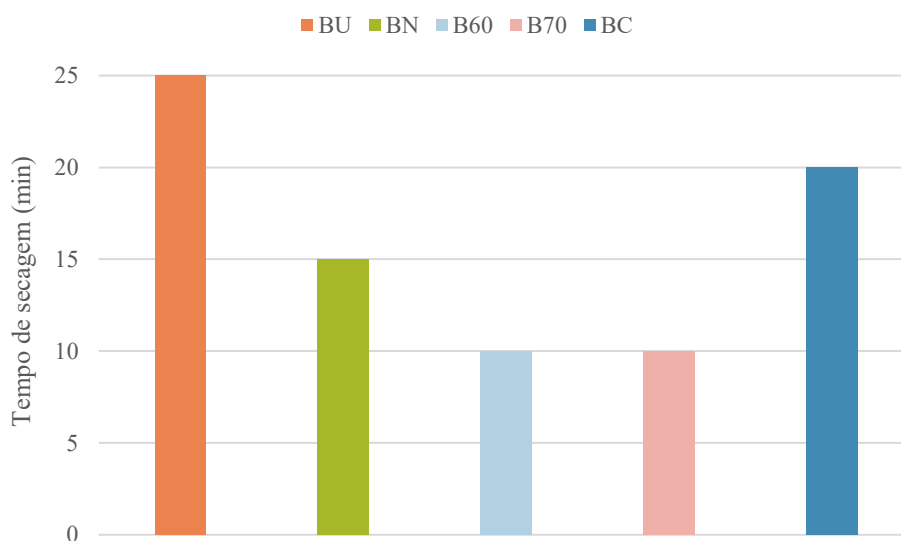


Figura 36 - Tempo de secagem das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)
(Autora, 2025)

Após a secagem, foram obtidos os seguintes resultados para o teor de umidade das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC), apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Teor de umidade após secagem das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)

Amostra	Massa úmida (g)	Massa seca (s)	Teor de umidade (%)
B100	2,071	2,065	0,29%
BU	2,016	2,009	0,35%
BN	2,007	2,004	0,16%
B60	2,01	2,007	0,15%
B70	2,007	2,004	0,15%
BC	2,013	2,008	0,25%

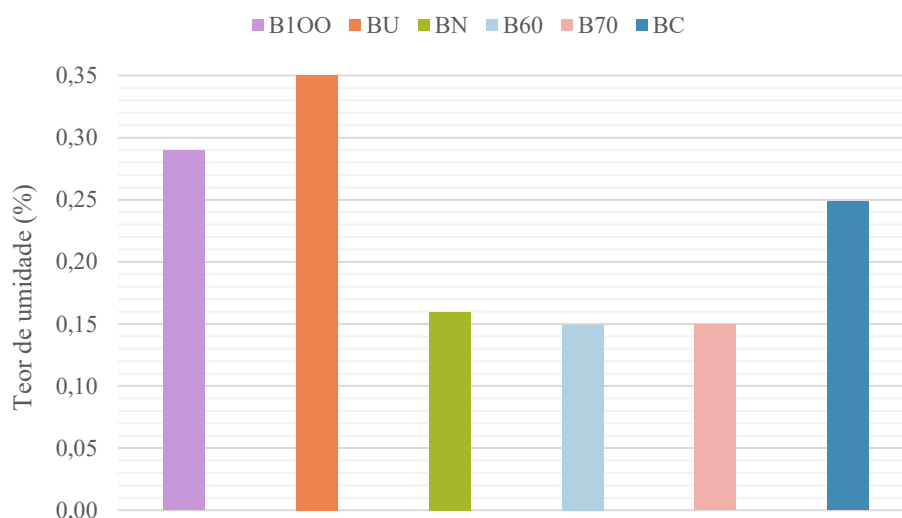


Figura 37 - Teor de umidade das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC)

(Autora, 2025)

Mesmo com a secagem, as amostras ainda apresentaram teor de umidade muito superior à indicação da ANP. A hipótese é de que, durante o ensaio pode ter ocorrido a volatilização de outros compostos como o metanol residual, gerando diferença nos resultados, assim como a ideia de que deveria ter sido feita uma secagem mais prolongada e com maior temperatura do óleo, para que a água residual fosse retirada antes da reação de transesterificação.

Como conclusão geral do ensaio, foi possível observar que as amostras produzidas com argila modificada apresentaram melhor resultado, tanto no tempo de secagem, quanto no teor de umidade propriamente dito. Para próximos trabalhos, sugere-se que a secagem do óleo seja feita com temperaturas acima de 100°C e com tempo suficiente para retirada de água residual.

5.3.6. FTIR

A Figura 38 mostra os resultados de absorvância obtidos com as amostras de biodiesel de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC).

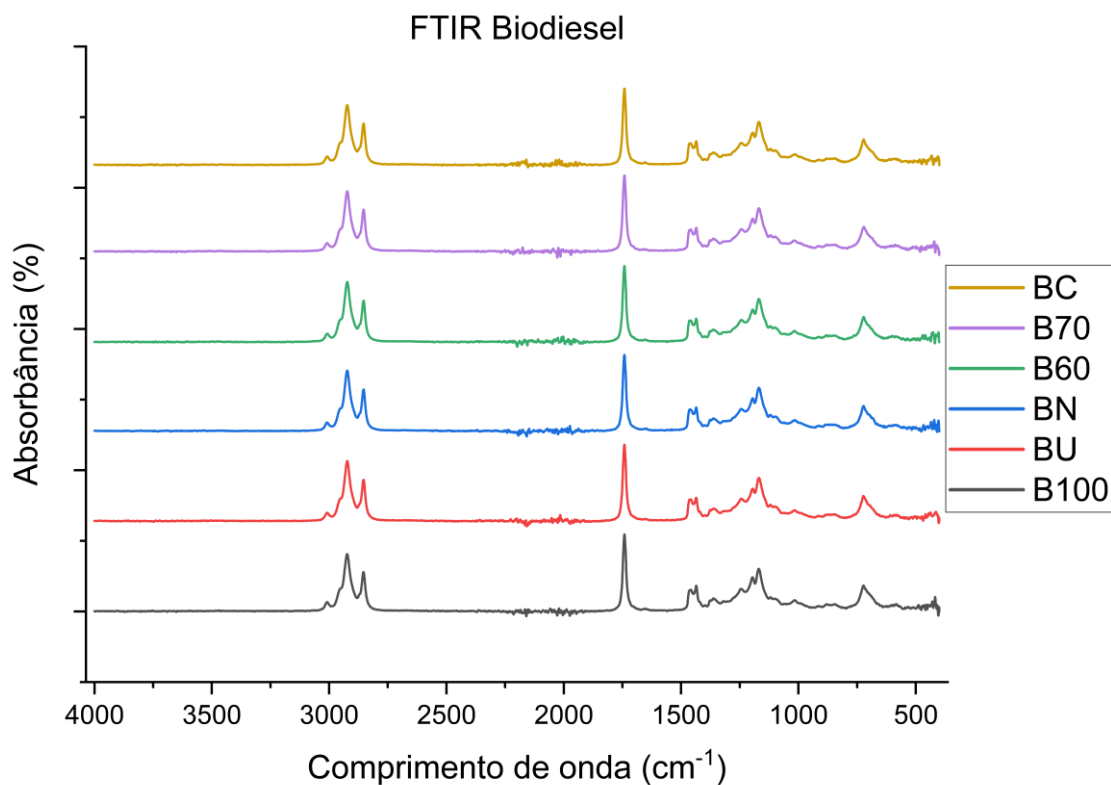


Figura 38 - Resultado do FTIR das amostras de biodiesel comercial (B100) e purificados via úmida (BU), e via seca (drywash) com as argilas natural (BN), modificadas A60 (B60) e A70 (B70) e comercial (BC) (Autora, 2025)

Foi possível comparar os resultados obtidos no FTIR com diferentes estudos encontrados na literatura (RUSCHEL et al., 2014; PUSPITASARI et al., 2024; ROSSET et al. 2019).

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras de biodiesel apresentam as bandas típicas dos ésteres metílicos, confirmando a conversão do óleo de soja após a transesterificação. Primeiramente, observa-se a presença do pico intenso em $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento da carbonila (C=O) do éster, que é ausente no óleo vegetal e representa a principal evidência no espectro da formação de biodiesel. As bandas em $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento C–H dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, coincidem com os valores reportados pela literatura e reforçam a presença das cadeias alquílicas dos ésteres. As regiões de $1180\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ e $1100\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas às vibrações C–O–C e $\text{CC}(=\text{O})\text{--O}$ e aparecem em todas as amostras produzidas, sendo características de ésteres metílicos e não do óleo original. A semelhança entre os espectros indica que o processo de purificação não alterou a estrutura química dos ésteres formados.

O B100 apresentou maior ruído e bandas secundárias mais intensas, indicando presença de impurezas, comportamento também relatado em estudos comparativos entre biodiesel purificado e comercial. No geral, os espectros obtidos demonstram que todas as amostras analisadas apresentam perfil compatível com biodiesel, conforme descrito pela literatura.

Vale destacar também a ausência de bandas intensas na região de $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, que são associadas a água e grupos hidroxila do glicerol. Esse resultado confirma que a etapa de secagem adicional até massa constante foi eficaz.

6. Conclusão

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho demonstraram que o processo de modificação da bentonita por ataque ácido, nas temperaturas de 60 °C e principalmente 70 °C, foi eficaz em melhorar suas propriedades adsorptivas sem provocar danos significativos à estrutura cristalina do material, conforme evidenciado pelas análises de DRX, FTIR e MEV. O tratamento ácido promoveu aumento expressivo da área superficial específica (BET), redução de impurezas identificadas por EDS e um branqueamento notável do material, indicando ativação bem-sucedida.

A aplicação dessas argilas na purificação do óleo pós-consumo resultou em melhorias significativas nas propriedades físico-químicas do óleo, com destaque para as amostras tratadas a 70 °C por 24 h, que apresentaram melhor desempenho em transmitância UV-Vis, menor acidez e menor viscosidade relativa, confirmando o potencial do material como adsorvente eficiente. Alterações perceptíveis de cor e odor reforçaram a remoção eficaz de compostos de degradação presentes no OPC.

A etapa de produção do biodiesel, embora tenha apresentado rendimento reduzido devido ao excesso de catalisador, permitiu avaliar adequadamente o processo de lavagem. As amostras de biodiesel submetidas ao *drywash* com argilas modificadas exibiram desempenho superior em comparação às lavadas com água, especialmente quanto à redução da acidez residual, menor tempo de escoamento e menores teores de umidade após secagem, ainda que continuaram acima do limite recomendado pela ANP por conta de limitações do processo de secagem inicial do óleo. Os resultados de FTIR confirmam que a estrutura química dos ésteres metílicos foi preservada nas amostras tratadas.

Dessa forma, conclui-se que a bentonita modificada a 70 °C apresentou o melhor desempenho dentre todas as condições testadas, tanto na purificação do OPC quanto na lavagem a seco do biodiesel, mostrando-se uma alternativa viável, de baixo custo e ambientalmente sustentável para aprimoramento das etapas de produção de biocombustíveis. Para trabalhos futuros, recomenda-se o uso de condições de secagem mais rigorosas para o óleo inicial e a otimização da quantidade de catalisador empregada na transesterificação.

7. Referências Bibliográficas

ADANE, T.; HAILEGIORGIS, S. M.; ALEMAYEHU, E. Acid-activated bentonite blended with sugarcane bagasse ash as low-cost adsorbents for removal of reactive red 198 dyes. **Water Reuse**, v. 12, n. 2, p. 175–190, 2022.

AI, W. et al. The impact of various factors on long-term storage of biodiesel and its prevention: a review. **Energies**, v. 17, n. 14, 2024.

APARECIDA, I.; BRITO, O. Análise das interações moleculares em blendas sintéticas tipo biodiesel/diesel por espectroscopia dielétrica e vibracional.

ARAÚJO, E. P. et al. Estudo sobre o tratamento de óleos vegetais pós-consumo com argilas paraibanas.

ARAUJO VALENTE, D. et al. Síntese e caracterização físico-química de biodiesel metílico do óleo da castanha-do-Pará (*Bertholletia excelsa*). **Conjecturas**, v. 22, n. 16, p. 1050–1063, 2022.

ARDELIA, Z. L. et al. Sulfuric acid-activated Indonesian natural bentonite as solid acid catalysts in microwave-protocol nitrobenzene synthesis. **Iranian Journal of Catalysis**, v. 14, p. 142438–142439.

ATADASHI, I. M. et al. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p. 4239–4251, 2011.

BARATA, A. O.; RESHAD, A. S.; GNARO, M. A. Synthesis and characterization of potassium hydroxide impregnated cassava leaves heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Results in Chemistry**, v. 16, p. 102433, 2025.

BARAÚNA, O. S. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BASTOS ANDRADE, C. G. Bentonitas brasileiras submetidas a ataques ácidos leves visando uso industrial. 2016. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2016.

BAPTISTE, B. M. J. et al. Adsorption mechanisms of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by an acid-activated Cameroonian smectite. **Scientific African**, v. 9, 2020.

- BEYENE, D. et al. Biodiesel from blended microalgae and waste cooking oils: optimization, characterization, and fuel quality studies. **AIMS Energy**, v. 12, n. 2, p. 408–438, 2024.
- BERHE, M. T. et al. Characterization of acid activation of bentonite clay of Hadar, Afar, Ethiopia. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2024, p. 6413786, 2024.
- BOULAL, A. et al. Solar-powered biodiesel production from waste cooking oils. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 46, 2025.
- BOUSBA, D. et al. Efficient biodiesel production from recycled cooking oil using a NaOH/CoFe₂O₄ magnetic nano-catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 300, p. 118021, 2024.
- CARVALHO, T. DA R. et al. Avaliação da argila bentonita como catalisador de transesterificação na síntese de biodiesel. 19 jun. 2024.
- CATARINO, M. et al. Dry washing biodiesel purification using fumed silica sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 386, 2020.
- CHOZHAVENDHAN, S. et al. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 1–6, 2020.
- COELHO, A. C. V. et al. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.
- LOPES, E. Estratégias para a caracterização de amostras brasileiras de óleo de soja empregando ATR-FTIR e HPLC-ELSD aliadas a ferramentas quimiométricas. 2015.
- DE PAULA, A. J. A. et al. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91–95, 2011.
- DEMISU, D. G. Biodiesel quality improvement via in situ hybridisation. **International Journal of Sustainable Energy**, v. 43, n. 1, 2024.
- EL-GHARBAWY, A. S. et al. Emission optimization of diesel-biodiesel blends (B30) using lab-synthesized metal oxide nanoparticles. **Biomass and Bioenergy**, v. 202, p. 108153, 1 nov. 2025.
- ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuels**, v. 16, n. 2, p. 443–450, 2002.

Executive summary – World Energy Outlook 2025 – Analysis - IEA. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2025/executive-summary>>. Acesso em: 20 nov. 2025.

FACCINI, C. S. et al. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 558–563, 2011.

FONSECA, J. M. et al. Biodiesel from waste frying oils: methods of production and purification. **Energy Conversion and Management**, v. 184, p. 205–218, 2019.

GHADIRI, M.; SHAMS, K. Synthesis of monoalkylbenzenes via transalkylation over alumina-pillared bentonite. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 136, n. 1, p. 311–329, 2023.

GRIM, R. E.; GÜVEN, N. Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. Amsterdam: Elsevier, 1978.

HUANG, J. et al. Fabrication of hollow cage-like CaO catalyst for enhanced biodiesel production. **Fuel**, v. 290, p. 119799, 2021.

JARIAH, N. F. et al. Technological advancement for efficiency enhancement of biodiesel and residual glycerol refining. **Processes**, v. 9, n. 7, 2021.

JIANG, Z. et al. Application of acid-treated bentonite in catalytic synthesis of alkylated diphenylamine. **Journal of Porous Materials**, 2024.

KAHSAY, K. F. et al. Acid-activated bentonite from Ethiopia for Congo red adsorption. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 10, n. 1, p. 1–21, 2025.

KERRAS, H.; OUTILI, N.; MENIAI, A. H. Waste cooking oil pretreatment using microwave and ultrasound. **Comptes Rendus Chimie**, v. 26, n. S1, p. 63–76, 2023.

LIN, C. H. et al. Continuous biodiesel production using nano-Fe₃O₄ microwave catalysis. **Processes**, v. 9, n. 5, p. 756, 2021.

LUZ, A. et al. Processo de clarificação de óleos usando paligorsquita ativada. Rio de Janeiro: CETEM, 2015.

MAGED, A. et al. Sorption mechanisms of ciprofloxacin on activated bentonite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 26, p. 32980–32997, 2020.

- MALAI, A. S.; MACHECA, A. D.; CUMBANE, A. J. The use of Mozambican bentonite in edible oil refining. **Chemical Engineering Transactions**, v. 81, p. 247–252, 2020.
- MARTÍNEZ-KLIMOV, M. E. et al. Synergy between sodium carbonate and titanate nanotubes in transesterification. **Catalysis Today**, v. 353, p. 119–125, 2020.
- MEHRANJANI, Z. A.; HAYATI-ASHTIANI, M.; REZAEI, M. Ni(II) removal using nanobentonites. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 9, p. 2394–2405, 2021.
- MELIKOGLU, M.; CINEL, A. M. Food waste-water-energy nexus: Scrutinising sustainability of biodiesel production from sunflower oil consumption wastes in Turkey till 2030. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100628, 1 fev. 2020.
- MESSAID, B. et al. Acid-activated Na-montmorillonite composite for phenol removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 322, p. 101088, 2025.
- Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços. Secretaria de Comércio Exterior. **Balança Comercial Brasileira – Outubro de 2025**. Brasília: SECEX, 2025. Disponível em: <arquivo enviado pelo autor>. Acesso em: 17 nov. 2025.
- MODUPE ABATI, S. et al. Biodiesel from spent vegetable oil with Fe₂O₃/Al₂O₃ nanocatalysts. **Fuel**, v. 364, p. 130847, 2024.
- MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. Oxford: Elsevier, 2007.
- NAVAS, M. B. et al. Biodiesel process using Zn/Mg catalysts. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2020.
- OGBU, A. I. et al. Refining soybean oil using plantain peels and bentonite. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 19569, 2023.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*. Nova Iorque: ONU, 2015. Disponível em: <https://sdgs.un.org/goals>. Acesso em: 26 nov, 2024.
- ORLANDO, R. et al. Avaliação de argilas para adsorção de cromo (VI) e clarificação de óleo residual. 2019.
- PASCHOAL, S. M. et al. Métodos de separação e purificação de biodiesel: uma revisão. **Evidência**, v. 24, p. e34125, 2024.
- PAULA, A.; SANTOS, B.; PINTO, A. C. Biodiesel: uma alternativa de combustível limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, 2009.

- PATRÍCIO, J. S. et al. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171–178, 2014.
- PRAJAPATI, P. et al. Karanja seed shell ash as catalyst. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101063, 2023.
- PUSPITASARI, P. et al. Biodiesel production from waste oil using CaO from scallop shells. **Clean Energy**, v. 8, n. 2, p. 113–126, 2024.
- QUINTINO, M. S. M. et al. Uso de UV-Vis para diferenciar biodiesel de palma. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 818–823, 2017.
- RAMESHAIAH, G. N. et al. Activated bentonite clay–based dry-wash purification of biodiesel. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 4, p. 5135–5147, 2024.
- RAMUHAHELI, S.; RUTTO, H. L.; ENWEREMADU, C. C. Engine performance of dry vs. wet washed biodiesel. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 10, n. 5, p. 330–338, 2016.
- REIS, M. F. P.; ELLWANGER, R. M.; FLECK, E. Destinação de óleos de fritura, 2007.
- RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: experimento contextualizado. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, 2007.
- RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Materiais argilosos quimicamente ativados. **Cerâmica**, v. 52, p. 260–263, 2006.
- ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. FTIR monitoring of biodiesel production. **Vibrational Spectroscopy**, v. 105, p. 102990, 2019.
- ROUHANI, H. et al. Influence of acids on bentonite for olefins removal. **Clay Minerals**, v. 56, n. 3, p. 185–196, 2021.
- RUSCHEL, C. F. C. et al. ATR-FTIR applied to biodiesel/diesel blends. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 810–815, 2014.
- SOARES DE CARVALHO SANTOS, J. et al. Synthesis of biodiesel via alkaline transesterification. **Journal of Develop**, v. 4, n. 4, p. 2822–2834, 2019.
- SURIAINI, N. et al. Purification of biodiesel using bentonite dry wash. **Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan**, v. 14, n. 2, p. 155–162, 2019.

- USMAN, M. A. et al. Bleaching performance of Ibeshe clay. **ISRN Ceramics**, v. 2012, 2012.
- VALENZUELA DIAZ, F. R.; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345–353, 2001.
- VAN GERPEN, J.; CANAKCI, M. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the ASAE**, v. 42, p. 1203–1210, 1999.
- VAROL, P. M. et al. Microwave-assisted transesterification of soybean oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 2, p. 633–645, 2023.
- WAN OSMAN, W. N. A. et al. Comparative review of biodiesel production and purification. **Carbon Capture Science & Technology**, v. 13, p. 100264, 2024.
- WU, J. C. et al. Conversion of waste cooking oil via hydrolysis and esterification. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2016–2019, 2010.
- XU, H. et al. Life cycle GHG emissions of biodiesel and renewable diesel. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 12, p. 7512–7521, 2022.
- YANG, M.; SUN, H.; PENG, T. et al. Structural alteration of montmorillonite and its effect on oil decolorization. **JOM**, v. 71, p. 3667–3672, 2019.
- YONGPHET, P. et al. Enhancement of biodiesel production by electric field. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 153, p. 107997, 2020.
- ZAWADZKI, A.; SHRESTHA, D. S. Biodiesel feedstock sensing using visible spectra. **Transactions of the ASABE**, v. 52, n. 2, p. 539–542.
- ZHANG, W. et al. Transesterification of waste soybean oil using Mo catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 167, p. 106646, 2022.
- ZHANG, W. et al. Biodiesel production using graphitic carbon nitride Mo catalyst. **Fuel**, v. 332, p. 126309, 2023.