



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PEDRO HENRIQUE DUARTE ROMERA

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UMA ARGILA MODIFICADA NO
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL**

São Paulo

2025



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PEDRO HENRIQUE DUARTE ROMERA

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UMA ARGILA MODIFICADA NO
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Christiano Giansi Bastos
Andrade

São Paulo

2025

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

Romera, Pedro Henrique

ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UMA ARGILA MODIFICADA NO
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL / P. H. Romera -- São Paulo,
2025.

95 p.

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

1.Biodiesel 2.Argila 3.Reciclagem I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Agradecimentos

Agradeço, sobretudo, a todos os profissionais atuantes na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por tornarem possível o funcionamento da instituição da melhor forma possível, sempre prezando pelo desenvolvimento e aprendizado constante dos alunos.

Agradeço também a todos os laboratórios, seus responsáveis e técnicos, que fornecem suporte aos alunos e pesquisadores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

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

Gostaria de agradecer enormemente à instituição ENSCL (*École Nationale Supérieure de Chimie de Lille*), na qual tive o privilégio de estudar durante dois anos da minha graduação, experiência que me proporcionou contato com diversas culturas e, sem dúvida, transformou minha forma de encarar a Engenharia. Destaco, ainda, o grande apoio do Professor Doutor Eduardo Franco de Monlevade durante todo o meu período fora do Brasil.

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Christiano Giansi Bastos Andrade, por todo o suporte ao longo da graduação, contribuindo para o meu desenvolvimento tanto como engenheiro quanto como pessoa.

Por fim, agradeço especialmente aos meus familiares e amigos pelo apoio e companheirismo durante todos esses anos. Sou imensamente grato aos meus pais por sempre me incentivarem e me inspirarem a ser uma pessoa melhor a cada dia.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Resumo

A proposta deste projeto é analisar o desempenho de uma argila brasileira modificada no processo de purificação de biodiesel a partir de óleo de soja pós-consumo. As mudanças climáticas advindas dos gases do efeito estufa, principalmente da queima de combustíveis fósseis, estão cada vez mais frequentes. Igualmente a poluição do solo e das águas, sendo o descarte incorreto de óleos vegetais um dos causadores. Nesse sentido, a utilização de biocombustíveis torna-se uma necessidade urgente assim como a reciclagem dos óleos pós-consumo. Abundante na natureza, a argila é um ótimo recurso que apresenta baixo custo e propriedades interessantes. Após o processo de modificação apresenta uma melhora em suas propriedades, especialmente adsorptivas. A argila é proveniente da região nordeste do Brasil e foi modificada por processo verde. A argila foi utilizada na produção do biodiesel em duas etapas, na purificação do OPC e na lavagem a seco do biodiesel. A argila foi caracterizada por DRX, área de superfície específica, teor de umidade, análise termogravimétrica, limite de plasticidade, estereomicroscopia óptica, MEV e EDS. O óleo vegetal “in natura”, pós-consumo, purificado e o biocombustível foram caracterizadas por determinação da aparência, índice de saponificação, índice de acidez, teor de água e massa específica.

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



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Abstract

The purpose of this project is to analyze the performance of a modified Brazilian clay in the process of purification of biodiesel from post-consumer soybean oil. The climate change arising from greenhouse gases, mainly from the burning of fossil fuels, is increasingly frequent. So the ground and water pollution, in this case, the incorrect disposal of vegetable oils is one of the causes. In this sense, the use of biofuels becomes an urgent need as well as the recycling of post-consumer oils. Abundant in nature, clay is a great resource that has low cost and interesting properties. After the modification process, it shows an improvement in its properties, especially adsorptive. The clay comes from the northeast region of Brazil and will be modified by a green process. The clay will be used in the production of biodiesel in two stages, in the purification of the WCO and in the dry cleaning of the biodiesel. The clay will be characterized by XRD, specific surface area, thermogravimetric analysis, plasticity limit, moisture content, stereomicroscopy, SEM and EDS. The "in natura", post-consumer, purified vegetable oil and the biofuel will be characterized by determining the appearance, saponification index, acidity index, water content, specific mass.

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



Sumário

1. Introdução	12
1.1 Objetivo	14
2. Revisão da Literatura	15
2.1 Bentonita	22
2.2 Modificação ácida	24
2.3 Purificação do Biodiesel	26
2.4 Óleo de soja	29
2.5 Biodiesel e diesel comum	31
3. Materiais e Métodos	33
3.1 Materiais	33
3.2 Métodos	33
3.2.1 Modificação da Bentonita	36
3.2.2 Purificação do OPC	38
3.2.3 Transesterificação do OPC	38
3.2.4 Caracterização das amostras de bentonita	39
3.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	40
3.2.4.2 Estereomicroscopia Óptica	41
3.2.4.3 Área de Superfície Específica (BET)	41
3.2.4.4 Limite de Plasticidade	41
3.2.4.5 Teor de Umidade	42
3.2.4.6 Difração de raios X (DRX)	42
3.2.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	44
3.2.5 Caracterização das amostras de óleo “in natura”, OPC, OPC purificado e biodiesel	44
3.2.5.1 Aspecto e coloração	44
3.2.5.2 Densidade	45
3.2.5.3 Índice de acidez	46
3.2.5.4 Índice de saponificação	47
3.2.5.5 Teor de água	48
4. Resultados e Discussão	49
4.1 Testes Referentes à Modificação Ácida da Argila	49



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	49
4.1.2 Estereomicroscopia Óptica	56
4.1.3 Área de Superfície Específica (BET)	57
4.1.4 Limite de Plasticidade	58
4.1.5 Teor de Umidade	60
4.1.6 Difração de raios X (DRX).....	61
4.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	70
4.2 Testes Referentes ao Biodiesel, Óleo OPC e Óleo Purificado.	74
4.2.1 Aspecto e Coloração.....	74
4.2.2 Índice de Acidez	75
4.2.3 Índice de saponificação	78
4.2.4 Densidade	82
4.2.5 Teor de Água	84
5. Conclusão	87
7. Referências Bibliográficas.....	90



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita	23
Figura 2 - Esquema simplificado da reação de transesterificação	26
Figura 3 - Fluxograma do processo de modificação da argila	34
Figura 4 - Fluxograma do processo de purificação do OPC de soja.....	34
Figura 5 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	35
Figura 6 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel a partir do óleo OF	35
Figura 7 - Amostra de bentonita natural	36
Figura 8 - Reator contendo a mistura para a reação, antes da reação e após a reação ...	37
Figura 9 - Argila modificada (P25A90) após o processo de secagem final.....	37
Figura 10 - OPC em processo de filtragem simples com papel filtro	38
Figura 11 - Micrografias da argila natural	50
Figura 12 - Espectro EDS da amostra de argila natural.....	51
Figura 13 - Micrografias da argila P25A80	52
Figura 14 - Espectro EDS da amostra P25A80.....	53
Figura 15 - Micrografias da amostra P25A90.....	54
Figura 16 - Espectro EDS da amostra P25A90.....	55
Figura 17 - Estereomicroscopia Óptica da amostra natural com aumento 4 e 5x.....	56
Figura 18 - Estereomicroscopia Óptica da amostra P25A80 com aumento 4x e 5x.....	56
Figura 19 - Estereomicroscopia Óptica da amostra P25A90 com aumento 4x e 5x.....	56
Figura 20 - Resultados BET para as três amostras de argila.....	58
Figura 21 - Esferas conformadas, P25A80, natural e P25A90	58
Figura 22 - Resultados do teste de Limite de Plasticidade para as três amostras de argila	59
Figura 23 - Resultados do teste de Teor de Umidade para as três amostras de argila ...	61
Figura 24 - Difrátograma da amostra de argila natural.....	63
Figura 25 - Difrátograma para a amostra P25A80	64
Figura 26 - Difrátograma para a amostra P25A90	64
Figura 27 - Curvas referentes a P25A80 e natural em mesmo gráfico	65
Figura 28 - Curvas referentes a P25A90 e natural em mesmo gráfico	66
Figura 29 - Curvas de P25A80 e P25A90 em mesmo gráfico.....	67
Figura 30 - Curvas de todas as amostras em mesmo gráfico.....	67
Figura 31 - Cálculo de FWHM para o pico de quartzo na amostra P25A90	69



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Figura 32 – Gráfico TGA para P25A80	71
Figura 33 – Gráfico TGA para P25A90	71
Figura 34 – Gráfico TGA argila natural	72
Figura 35 – Gráfico TGA de todas as argilas estudadas transladadas no eixo Y	73
Figura 36 – Amostras de óleo purificadas, OSN, OS80 e OS90	74
Figura 37 – Resultados do Teste de Índice de Ácidez para as amostras de óleo.....	76
Figura 38 – Resultados do Teste de Índice de Acidez para as amostras de biodiesel	77
Figura 39 – Resultados do Teste de Índice de Saponificação para as amostras de óleo	79
Figura 40 – Resultados do Teste de Índice de Saponificação para as amostras de biodiesel.....	81
Figura 41 – Resultados do Teste de Densidade para as amostras de óleo.....	83
Figura 42 – Resultados do Teste de Densidade para as amostras de biodiesel	84
Figura 43 – Resultados do Teste de Teor de Água.....	85



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais trabalhos com enfoque no processo de modificação da bentonita	15
Tabela 2 – Principais trabalhos com enfoque no processo de dry wash do biodiesel	17
Tabela 3 – Principais trabalhos com enfoque no processo de transesterificação	19
Tabela 4 – Análise semiquantitativa por EDS da composição elementar da bentonita natural	51
Tabela 5 – Análise semiquantitativa por EDS da composição elementar da amostra P25A80	53
Tabela 6 – Análise semiquantitativa por EDS da composição elementar da amostra P25A90	55
Tabela 7 – Resultados do BET para amostras natural, P25A80 e P25A90	55
Tabela 8 – Resultados do teste de limite de plasticidade	59
Tabela 9 – Resultados do teste de teor de umidade	60
Tabela 10 – Principais picos identificados quanto à distância basal (d) e 2θ	62
Tabela 11 – Valores de FWHM calculados por meio do Origin	69
Tabela 12 – Resultados do teste de índice de acidez para as amostras de óleo	75
Tabela 13 – Resultados do teste de índice de acidez para as amostras de biodiesel	77
Tabela 14 – Resultados do teste de índice de saponificação para o óleo	79
Tabela 15 – Resultados do teste de índice de saponificação para o biodiesel	80
Tabela 16 – Resultados do teste de densidade para as amostras de óleo	82
Tabela 17 – Resultados do teste de densidade para as amostras de biodiesel	83
Tabela 18 – Resultados do teste de teor de água	85



1. Introdução

Frente às grandes mudanças climáticas que marcam o início do século XXI e ao exagerado e crescente uso de combustíveis fósseis que movimentam o mercado globalizado, urge a necessidade de uma melhor gestão de tais combustíveis e dos materiais poluentes como um todo. Nesse contexto, a utilização do biodiesel apresenta-se como uma ferramenta funcional para a gradual substituição dos combustíveis fósseis, contribuindo para redução da emissão de gases poluentes na atmosfera.

O biodiesel é comumente obtido a partir da reação de óleos vegetais (ou gordura animal) e álcool (metanol ou etanol), na chamada reação de transesterificação. Sabe-se que, no Brasil, a principal matéria-prima para a produção de biodiesel é o óleo de soja, visto que o país figura nas primeiras posições na produção de tal oleaginosa, tendo alcançado aproximadamente 169 milhões de toneladas de grãos na safra 2024/2025, mantendo-se como maior produtor mundial de soja (EMBRAPA, 2025).

No caso do óleo de soja, a produção nacional para a mesma safra é estimada em 11,37 milhões de toneladas, das quais cerca de 9,9 milhões de toneladas, aproximadamente 87%, destinam-se ao consumo interno, sobretudo para processamento de alimentos e uso doméstico (ABIOVE, 2024; CNA, 2025).

Entretanto, apenas uma fração reduzida desse óleo consumido é efetivamente reutilizada ou reciclada. Estimativas baseadas em dados da Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais indicam que menos de 10% do óleo de cozinha usado no Brasil é reciclado; em 2019, de aproximadamente 1,17 bilhão de lit potencialmente coletável, apenas 108 milhões de litros foram encaminhados para reciclagem (ABIOVE, 2019; RECICLA SAMPA, 2021).

Sendo assim, a grande parte desse óleo usado continua sendo descartada de forma inadequada, podendo contaminar solos, corpos d'água e redes de esgoto, por exemplo (CÉSAR, 2017).



A utilização do óleo pós consumo (OPC) de soja como matéria-prima para a produção de biodiesel tem se mostrado uma alternativa viável economicamente e, sobretudo, ambientalmente, visto que garante um destino sustentável a um potencial poluente. Além disso, tal decisão minimiza os gastos relacionados com matéria-prima e evita o uso de óleos comestíveis in natura que poderiam abastecer o setor alimentício (JANBARARI e AHMADIAN BEHROOZ, 2020).

Para a utilização do OPC na produção de biodiesel, é necessário aplicar algumas etapas de purificação, visto que o óleo sofre um processo de degradação durante seu uso na fritura de alimentos e acaba por apresentar impurezas significativas e certas propriedades alteradas, como acidez e viscosidade. Essa purificação tem como objetivo aproximar as características do OPC às características do óleo in natura, buscando ainda minimizar as impurezas (AMARAL et al., 2013). Ademais, como a reação de transesterificação pode gerar certos compostos, fora o éster desejado, como glicerol, álcool, monoglicerídeos e diglicerídeos, é necessário realizar uma última etapa, a purificação do produto dessa reação. Essa purificação é extremamente necessária e afeta drasticamente o desempenho do combustível gerado (DE PAULA et al., 2011).

A purificação do biodiesel apresenta duas rotas principais, a lavagem úmida e a lavagem à seco (*dry wash*). A úmida é a mais utilizada industrialmente, apresentando grande simplicidade, mas também gerando uma enorme quantidade de efluentes contaminados e água desperdiçada, geralmente consumindo três litros de água para cada litro de biocombustível. Já a lavagem à seco utiliza o fenômeno da adsorção, lançando mão de agentes adsorventes comerciais, que apresentam, sobretudo, sílica na sua composição (FONSECA et al., 2019; FACCINI et al., 2011).

Tendo em vista a existência de bentonita no território brasileiro e suas propriedades interessantes como por exemplo a capacidade adsorviva, faz dessa argila uma boa candidata ao papel de agente adsorvente na purificação à seco do biodiesel principalmente após sua modificação. Essa modificação pode ser realizada por meio de um ataque ácido moderado, proporcionando melhora em suas características e, dessa



forma, conferindo um uso industrial mais nobre na indústria, mostrando-se um adsorvente mais poderoso quando comparado à bentonita em seu estado natural (BASTOS ANDRADE, 2016).

1.1 Objetivo

Considerando o cenário do Brasil atual, o presente trabalho tem como objetivo o estudo do uso de uma bentonita brasileira modificada por ataque ácido no processo de purificação do biodiesel produzido a partir da transesterificação de OPC de soja.

Busca-se avaliar as propriedades-chave para o bom desempenho da argila como agente adsorvente, além de colocar em foco o efeito da temperatura do processo de modificação ácida nessas propriedades.



2. Revisão da Literatura

Através das plataformas digitais *Google Scholar*, *Web of Science* e *Science Direct*, pesquisas foram efetuadas, focando no período entre 2002 e 2022, utilizando as palavras-chave: “*bentonite*”; “*smectite*”; “*montmorillonite*”, “*acid attack*”, “*acid modification*”; “*dry wash*”; “*biodiesel purification*”.

Os resultados dessa pesquisa são mostrados abaixo, separando-as em três grupos, com o primeiro focando na modificação ácida da argila, o segundo no processo de *dry wash* e o terceiro nas condições para a transesterificação do óleo vegetal.

A Tabela 1 apresenta os trabalhos publicados nos últimos 24 anos que utilizam a modificação ácida da bentonita por meio de ácidos inorgânicos, destaca-se que a utilização do HCl é bastante recorrente, tendo resultados expressivos na maioria das pesquisas.

Tabela 1: Principais trabalhos, desenvolvidos entre 2002 e 2025, encontrados através pesquisa com enfoque no processo de modificação da bentonita por meio de um ácido inorgânico

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2007	Onal, M & Saarikaya, Y	H ₂ SO ₄ – 97°C/6h	121
2010	Bertella, F et al.	HCl (6M) – 90°C/ 1,2 e 3h	8
2010	Selvin, R. et al.	HCl (0,05; 0,10, 0,15 e 0,2 M) – 90°C / 6h	6
2013	Pereira, P.M. et al.	H ₂ SO ₄ (0,25; 0,5; 1 e 1,5 M) – 90°C/ 2h	7
2014	D’Amico, D.A. et al.	H ₂ SO ₄ (10ml com 98%) – Temperatura ambiente/6h Em 5g de bentonita	28
2015	S. Stojiljković et al.	H ₂ SO ₄ (20 e 50 ml com 10%,40% e 70%) – 70°C/15min HCl (20 ml e 50 ml com 1%, 5% e 10%) 70°C/15min Em 10g de bentonita	13
2015	Toor, M. et al.	HCl (0.05 – 0.5 M) – 60–100°C/10 min	114



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
2015	Timofeeva, M. N. et al.	HCl (0.125 – 3M) – Temperatura ambiente/7 dias	32
2016	Yong-Hua Zhao, Fei Ma & Ke Tang	HNO ₃ (20%) – 80°C /8h	5
2016	C.G. Bastos Andrade et al.	HCl (1.5M) – 90°C /1, 6, 12, 18 e 24h	4
2017	Elfadly, A. M. et al.	HCl (1M) – 110°C/4h H ₂ SO ₄ (1M) – 25°C /1h H ₃ PO ₄ (1M) -25°C /1h	64
2017	Krupskaya, V. V. et al.	HCl (0.125,0.24,0.5,1,3) – Temperatura ambiente/7 dias HNO ₃ (1M) – 60°C/12, 36, 50 e 108 h.	116
2018	FRANCISCO M. T. LUNA et al.	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl (2,5 M) – Temperatura ambiente/48h	35
2018	C.G. Bastos Andrade et al.	HCl – 60° / 24h	2
2019	Krupskaya, V. V. et al.	HNO ₃ (1 a 8 M) – 20° e 90°C/1 a 6 h	33
2019	Huang, G. et al.	HNO ₃ (3,2 M) – 104°C/ 4 – 24h	9
2019	Ilic, I. et al.	HCl (4,5M) – 90°C / 2h	5
2020	Horri, N. et al.	HCl (3M) - 95°C/1- 24h	9
2021	Altalhi, A.A et al.	H ₂ SO ₄ (0,5M) - 26°C / 5h	5
2021	Fang, Z. et al	H ₂ SO ₄ (5M) - 90°C / 3h	6
2022	Karthick et al.	H ₂ SO ₄ (0,5 M) – 60 °C / 1h; comparação com bentonita calcinada aplicada à purificação de biodiesel.	11
2023	Shwan, D. <i>et al</i>	HCl/H ₂ SO ₄ (0,25–1 M) – 25–50 °C / 60 min; ativação branda de montmorilonita para aumento da área superficial e capacidade adsortiva.	10
2023	Li et al.	H ₂ SO ₄ (1 M) – 70 °C / 2 h; formação de argila bifuncional ácida aplicada como catalisador na produção de biodiesel (rendimento ≈ 93 %).	4
2024	Odobasić et al.	H ₂ SO ₄ (0,5–2 M) – 25 °C / 1 h; estudo do efeito da concentração	3



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições de modificação	Citações
		ácida na área superficial e porosidade da bentonita.	
2025	Alraddadi <i>et al.</i>	H ₂ SO ₄ (1 M) – 60 °C / 2 h; seguido por ativação básica com NaOH (1 M) – 80 °C / 2 h; processo de ativação ácido-básica visando aumento da área superficial e melhora dos sítios ativos da montmorilonita.	-

Foram encontrados 25 resultados relevantes para o presente trabalho, através das plataformas *Web of Science*, *Google Scholar* e *Science Direct*.

O objetivo deste levantamento foi verificar a evolução do número de artigos que tratam do assunto, focando nas técnicas de modificação ácida utilizadas, mesmo que para fins distintos.

Já a Tabela 2 apresenta uma lista de trabalhos publicados nos últimos 24 anos que tratam sobre a purificação do biodiesel utilizando diferentes adsorventes, destacando que as análises feitas com a bentonita modificada são de ocorrência rara. A busca foi realizada com as seguintes palavras-chave: “*biodiesel dry wash*”, “*bentonite dry wash*” e “*clay acid modification*”. Foram encontrados 12 resultados relevantes para o presente trabalho, através da plataforma *Web of Science*.

Tabela 2: Principais trabalhos, desenvolvidos entre 2002 e 2025, encontrados por meio da pesquisa com enfoque no processo de *dry wash* do biodiesel

Ano	Autores	Condições do Dry Wash	Citações
2004	Dmytryshyn et al.	Absorvente: sílica gel Temperatura: ambiente Tempo: 20 minutos Proporção adsorvente/ biodiesel: não informado	185
2010	Suppalakpanya et al.	Adsorvente: argila descorante Temperatura: ambiente Tempo: não mencionado	60



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições do Dry Wash	Citações
		Proporção adsorvente/ biodiesel: 0,2;0,4;0,6;0,8;10;1,2;1,4%(m/m)	
2010	Sabudak, T & Yildiz, M	Absorvente: Magnesol/ Purolite-PD 206 Temperatura: 80-90°C/ temperatura ambiente Tempo: 1 hora Proporção adsorvente/ biodiesel: 1% /1,5%(m/m)	65
2011	De Paula et al.	Absorvente: Bentonita in natura/ bauxita e atapulgita ativadas. Os processos de ativação da bauxita e da atapulgita não foram documentados. Temperatura: temperatura ambiente Tempo: 1 hora Proporção adsorvente/ biodiesel: 3%(m/v)	9
2011	Faccini et al.	Adsorventes: Magnesol/sílica/ Amberlite BD10 DRY/Purolite PD 206 Temperatura: 65°C Tempo: 20 minutos Proporção adsorvente/ biodiesel: 1% ou 2%(m/m)	83
2011	Berrios et al.	Adsorvente: bentonita Temperatura: ambiente Tempo: 15 minutos Proporção adsorvente/ biodiesel: 0,5;0,75;1%(m/m)	70
2012	da Silva et al	Absorvente: argila Bragel in natura/ ativada por ácido clorídrico (3M; 4,5M; 6M) em 70°C por 30 minutos. Secagem à 60°C por 48 horas. Foram comparadas as propriedades adsorptivas da argila natural e da modificada, mas não ocorreu a purificação do biodiesel em prática.	-
2015	Gomes et al.	Absorvente: Select 450; amido de batata;amido de milho; amido de mandioca Temperatura: 25°C Tempo: 10 minutos Proporção adsorvente/ biodiesel: 1;2;5;10% (m/m)	39
2016	Özçelik	Absorvente: Magnesol Temperatura: 80-90°C Tempo: 1 hora Proporção adsorvente/ biodiesel: 1,5% (m/m)	4
2019	Suriaini et al.	Absorvente: bentonita ativada por ácido sulfúrico 1,5M à 80°C por 1 hora, sob agitação. Secagem à 110°C por 24 horas.	-



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições do Dry Wash	Citações
		Temperatura: ambiente Tempo: 10,20,30,40 e 50 minutos Proporção adsorvente/ biodiesel: 1,2,3,4 e 5%(m/m)	
2020	Catarino et al.	Adsorvente: Sipernat 22(sílica pirogênica) Temperatura: 25°C a 55 °C Tempo: 15 a 60 minutos Proporção adsorvente/ biodiesel: 4%(m/m)	16
2021	Haq et al.	Absorvente: sílica e Amberlite Temperatura: 60°C Tempo: 3 horas Proporção adsorvente/ biodiesel: 5% (m/m)	-
2022	Karthick et al.	Absorvente: Bentonita ativada com H ₂ SO ₄ 0,5 M (200 mesh) Temperatura: 60 °C Tempo: 1 hora Proporção adsorvente/biodiesel: 3 %(m/v).	-
2024	Lima et al.	Absorvente: Magnesol® reutilizado. Reativação: lavagem com THF (30:1, v/m). Temperatura: ambiente Tempo: 1 hora Proporção adsorvente/biodiesel: 3 %(m/v)	-

O objetivo deste levantamento foi verificar a evolução do número de artigos que tratam da purificação do biodiesel, focando em quais adsorventes são utilizados e como a bentonita se enquadra nesse aspecto.

A Tabela 3 elenca os trabalhos publicados nos últimos 24 anos que utilizam o processo de transesterificação de óleo vegetal para a produção de biodiesel, destaca-se que a utilização de KOH e NaOH como catalisadores, metanol como reagente alcoólico e óleo de soja como tipo de óleo utilizado é bastante recorrente, com resultados expressivos na grande parte das pesquisas analisadas.

Tabela 3: Principais trabalhos, desenvolvidos entre 2002 e 2025, encontrados através pesquisa com enfoque no processo de transesterificação de óleo vegetal

Ano	Autores	Condições de Transesterificação	Citações
2004	Dmytryshyn et al.	Tipo de óleo: de canola pré e pós consumo	185



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições de Transesterificação	Citações
		Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 1% e 1,75% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	
2010	Suppalakpanya et al.	Tipo de óleo: de palma Álcool: etanol Catalisador: H ₂ SO ₄ e KOH Proporção catalisador/óleo: 1% H ₂ SO ₄ e 0- 2% KOH (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1 – 1:1	60
2010	Sabudak, T & Yildiz, M	Tipo de óleo: OPC Álcool: metanol Catalisador: NaOH e H ₂ SO ₄ Proporção catalisador/óleo: não informado Razão molar álcool/óleo: não informado	65
2010	De Paula et al.	Tipo de óleo: OPC (de soja) Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 1% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	9
2011	Faccini et al.	Tipo de óleo: de soja Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 1,5% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	83
2011	Berrios et al.	Tipo de óleo: OPC (de girassol) Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 1% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	70
2015	Gomes et al.	Tipo de óleo: de girassol Álcool: metanol Catalisador: NaOH Proporção catalisador/óleo: 0,6% (p/v) Proporção álcool/óleo: 20% (v/v)	39
2016	Özçelik	Tipo de óleo: de camelina	4



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições de Transesterificação	Citações
		Álcool: metanol Catalisador: KOH e H ₂ SO ₄ Proporção catalisador/óleo: não informado Razão molar álcool/óleo: não informado	
2019	Suriaini et al.	Tipo de óleo: OPC (de soja) Álcool: etanol Catalisador: NaOH Proporção catalisador/óleo: 1 % (m/m) Razão molar álcool/óleo: 6:1	-
2020	Catarino et al.	Tipo de óleo: de soja e OPC (de soja) Álcool: metanol Catalisador: NaOH; NaOCH ₃ ; KOH; enzima lipase Proporção catalisador/óleo: 1% (m/m); 5% de enzima (m/m) Razão molar álcool/óleo: 4:1; 6:1; 8:1	16
2021	Haq et al.	Tipo de óleo: de soja e OPC (de soja) Álcool: metanol Catalisador: heterogêneo à base de cálcio Proporção catalisador/óleo: 5% (m/m) Razão molar álcool/óleo: 12:1	-
2022	Hadiyanto et al.	Tipo de óleo: óleo residual de soja Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 0,45 % (m/m) Relação molar metanol/óleo: 9:1	-
2022	Zhang et al.	Tipo de óleo: OPC de soja Álcool: metanol Catalisador: xMo/ZSM-22 (heterogêneo) Proporção catalisador/óleo: 1 % (m/m) Relação molar metanol/óleo: 6:1	41
2025	Kumar et al.	Tipo de óleo: óleo de soja Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 0,5 % (m/m) Relação metanol/óleo: 6:1	-
2025	Medjahed et al.	Tipo de óleo: óleo (soja) de fritura usado (OPC)	1



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ano	Autores	Condições de Transesterificação	Citações
		Álcool: metanol Catalisador: KOH Proporção catalisador/óleo: 1 %(m/m) Relação metanol/óleo: 6:1	

Foram encontrados 15 resultados relevantes para o presente trabalho, através das plataformas *Web of Science*, *Google Scholar* e *Science Direct*.

O objetivo deste levantamento foi verificar a evolução do número de artigos que tratam do assunto, focando nos parâmetros da reação de transesterificação utilizada para a obtenção do biodiesel. Os resultados dessa pesquisa foram utilizados para a decisão dos parâmetros que seriam adotados para a realização do processo de transesterificação, visto que foram elencados os trabalhos mais relevantes encontrados que se utilizam de óleo vegetal, tanto óleo de soja “in natura”, óleo de soja OPC e outros tipos de óleos comumente utilizados no cotidiano atual para a obtenção de biodiesel.

Abaixo segue uma breve complementação da revisão da literatura sobre a bentonita modificada e sua utilização no processo de *dry wash* do biodiesel, e sobre o óleo de soja em si, e o seu potencial de transformação em biodiesel.

2.1 Bentonita

A bentonita é um tipo de argila composta, majoritariamente, de montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas, que apresenta camada mineral do tipo 2:1 (filossilicatos), o que corresponde a dizer que é composta por uma folha octaédrica central de alumina e por duas folhas tetraédricas periféricas de sílica, que são ligadas à folha central por meio do compartilhamento de oxigênios ou de hidroxilas (SOUZA SANTOS, 1975).

O que distingue um material argiloso de outro é a sua composição mineral, tanto de argilominerais como de minerais não argilosos, e até de material orgânico. A estrutura



e a forma como seus constituintes são organizados (incluindo imperfeições cristalinas), e o percentual de cada um deles, define o material argiloso e suas propriedades (MURRAY, 2007).

Durante a formação dos cristais de esmectita é comum ocorrer substituições isomórficas nas folhas tetraédricas, com a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas folhas octaédricas, com a troca de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Essas trocas definem o tipo de mineral do grupo esmectita que é formado. As esmectitas possuem elevada quantidade de cátions trocáveis em sua estrutura, possibilitando modificações interlamelares, o que abre espaço para diversas aplicações a partir da manipulação dessas modificações (PATRÍCIO et al., 2014; ZHU et al., 2016).

Uma importante característica dos filossilicatos é o fato de suas camadas apresentarem carga negativa, devido as trocas isomórficas e às ligações quebradas nas arestas. Tais cargas negativas são balanceadas pela presença de cátions (cátions trocáveis) de metais alcalinos e alcalino terrosos, que ocupam a região entre as folhas e são responsáveis por diversas propriedades. Um bom exemplo seria o da montmorilonita sódica e da cálcica que diferem somente pelo cátion trocável (Na^+ e Ca^{+2}), mas a sódica apresenta a propriedade do inchamento (expansão em água) e a cálcica não, a explicação para essa diferença reside na força de atração entre as folhas, que é acrescida pela presença do cálcio, o que reduz a quantidade de água que pode ser adsorvida (SILVA, 2008).

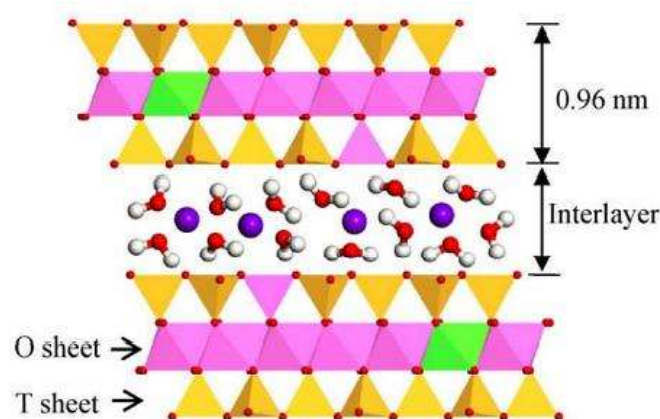


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita, evidenciando a folha octaédrica (O sheet) e as tetraédricas (T sheet) (ZHU et al., 2016)



A bentonita apresenta características e propriedades interessantes para diversos ramos industriais, como elevada capacidade de adsorção, que pode ser utilizada na clarificação e purificação de óleos; elevada área específica, resistência a temperaturas elevadas e a solventes, além de alta plasticidade. No entanto, especialmente no contexto brasileiro, a bentonita em sua forma natural ainda possui valor comercial relativamente baixo, pois seu uso industrial está majoritariamente concentrado em aplicações de médio valor agregado, tais como ligante de minérios e de areias para moldes de fundição, bem como componente de fluidos de perfuração de poços (BASTOS ANDRADE, 2016).

Tendo isso em vista, a ativação ácida possibilita o aumento do valor agregado em torno da bentonita, devido ao afloramento das propriedades já existentes na argila, tornando-a um instrumento industrial mais valoroso. Um grande exemplo seria o aumento de sua área superficial e sua consequente melhora na sua capacidade de adsorção, de suma importância para a purificação do biodiesel (PATRÍCIO et al, 2014).

2.2 Modificação ácida

A bentonita pode ser ativada por meio de processos relativamente simples, que acabam por resultar em uma intensificação de suas propriedades mais interessantes, como a capacidade adsorativa (BASTOS ANDRADE, 2016).

O processo consiste em atacar com um ácido inorgânico forte (normalmente HCl ou H₂SO₄) a bentonita, o que irá promover a substituição dos cátions interlamelares pelo cátion hidrogênio ou hidroxônio, além de dissolver certas impurezas e alguns cátions (lixiviação) presentes nas folhas octaédricas, principalmente nas suas bordas e nas proximidades da superfície de empilhamento. A ativação pode ser realizada em qualquer montmorilonita, sendo ela mono ou policatiônica, e qualquer que sejam seus cátions trocáveis. No entanto, pela facilidade em ser encontrada na natureza, e por possuir um preço reduzido em comparação aos demais tipos, a bentonita cálcica é a mais utilizada nesses processos (COELHO, 2007).



A ativação ácida, então, acaba por aumentar a área superficial, a acidez e o diâmetro dos poros, além de eliminar impurezas minerais e dissolver parcialmente as lamelas cristalinas (TEIXEIRA-NETO, 2009).

Importante destacar que o processo de ativação ácida varia de acordo com o tipo de argila que está sendo tratada e a finalidade dessa ativação, mas o processo mais comum trata-se de misturar água, argila e ácido em um reator, mantendo essa mistura aquecida e agitada por um determinado período; após isso a argila é lavada (retirada do excesso de ácido) e passa por uma secagem. O tempo do tratamento, a quantidade de ácido, a temperatura de aquecimento e a quantidade de argila são variáveis importantes para se obter diferentes resultados na ativação ácida (WOUMFO, 2007).

A qualidade adsortiva de uma argila depende da acessibilidade das moléculas do adsorbato aos poros da argila. Sendo assim, o tamanho dos poros é essencial para que esse poder seja exercido. Os poros são classificados em microporos, que são menores que 2nm; mesoporos, que estão entre 2 e 50 nm; macroporos, que são maiores que 50nm. Os macroporos são localizados entre as partículas e são praticamente insignificantes ao processo de adsorção, já os microporos e mesoporos são localizados dentro das partículas e são fundamentais a tal processo (NOYAN, 2007). 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 Brønsted após hidratação. Além disso, cátions trocáveis e átomos não coordenados (sem hidratação) atuam como sítios de Lewis (PATRÍCIO, 2014).

Neste trabalho, essa capacidade de desenvolver sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, associada à presença de micro e mesoporos acessíveis, é de especial interesse porque controla diretamente a interação da bentonita com as espécies polares presentes no óleo de soja pós-consumo e no biodiesel, tais como sabões, glicerol, mono e



diglicerídeos e traços de água. Quanto maior a densidade e a acessibilidade desses sítios, maior é a afinidade da argila por essas impurezas, favorecendo sua adsorção durante as etapas de purificação do OPC e de lavagem a seco do biodiesel. Dessa forma, a modificação ácida aplicada à bentonita contribui para aumentar o número e a força desses sítios ativos, potencializando a remoção de contaminantes e auxiliando no atendimento às especificações de qualidade estabelecidas para o biodiesel (SURIANI et al., 2019).

2.3 Purificação do Biodiesel

O biodiesel tem sido cada vez mais implementado no cotidiano atual, sendo um substituto potencial para os combustíveis fósseis utilizados em massa desde a revolução industrial, apresentando custo baixo e sendo menos agressivo ao ambiente. É derivado de óleos vegetais e/ou gorduras animais e, recentemente, tem-se utilizado resíduos de óleos de fritura como sua matéria prima, como substituto aos óleos vegetais comestíveis, apresentando baixo custo e evitando a degradação do solo (uma das principais desvantagens da tradicional produção de biodiesel) (BERRIOS et al., 2011).

O processo de transesterificação, utilizado na produção do biodiesel, é basicamente a transformação de um éster em outro (troca do resíduo alcoxila). No caso dos óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool de baixa massa molecular na presença de um catalisador ácido ou básico, gerando uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, como mostrado na Figura 2 (GERIS et al., 2007).



Figura 2: Esquema simplificado da reação de transesterificação (GERIS et al., 2007)

Pesquisas acerca da obtenção de ésteres metílicos (biodiesel) a partir de óleos de fritura usados traçaram algumas diretrizes para a melhor execução da reação de



transesterificação. Já que esse óleo possui propriedades diferentes dos óleos refinados e brutos (comumente utilizados para tal processo), como maior teor de ácidos graxos livres (desencadeados pelo calor e grande presença de água durante o processo da fritura) e maior viscosidade. Encontrou-se como “reação ótima”: razão molar metanol/óleo de 6:1, hidróxido de potássio 1% como catalisador, temperatura de 25 °C e 30 minutos de reação (DE PAULA et al., 2011; DMYTRYSHYN et al., 2004).

É destacável que a variável que mais apresentou alterações nos resultados foi a proporção metanol/óleo, e também é válido destacar que poucas pesquisas foram realizadas nesse aspecto. Normalmente é utilizado metanol, pois apresenta baixo custo e por apresentar algumas vantagens químicas (polaridade, dissolve facilmente o catalisador básico e reage de forma rápida com o triacilglicerídeo) (TOMASEVIC & SILER-MARINKOVIC, 2003).

A reação de transesterificação a partir do óleo gera ésteres, glicerol, álcool, monoglicerídeos e diglicerídeos, a depender do tipo de reação e do catalisador empregado. Como a pureza do combustível influencia diretamente seu desempenho, uma etapa de purificação torna-se necessária, que apresenta duas possibilidades: a lavagem úmida e a lavagem à seco (DE PAULA et.al, 2011).

A lavagem úmida acaba por gerar enormes volumes de efluentes contaminados e gera um grande desperdício de água, sendo o método mais utilizado no meio industrial, devido a sua simplicidade de execução. Já a lavagem à seco utiliza agentes adsorventes para a retirada das impurezas (FONSECA et al, 2019).

Dentre os métodos para a purificação do biodiesel, a utilização de agentes adsorventes tem se mostrado como o mais econômico e eficiente, ocorrendo a eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e ao tratamento de efluentes contaminados, e ainda existindo a possibilidade de reutilização do material adsorvente, mediante reativação (DE PAULA et.al, 2011).



Diversos pesquisadores têm comparado a qualidade de diferentes adsorventes industriais perante o processo de purificação do biodiesel. Alguns até mesmo testaram a qualidade da bentonita ativada para tal tarefa, no entanto, os testes com a bentonita encontram-se em número completamente reduzido em comparação aos adsorventes comerciais. Seguindo essa lógica, frequentemente são utilizados adsorventes comerciais, de alto custo, para a adsorção de impurezas, como Sipernat 22, Magnesol, Amberlite BD10 DRY e Purolite PD 206, compostos majoritariamente por sílica (FACCINI et al., 2011).

Foi atestado que a bentonita ativada é capaz de remover quase que a totalidade de sabão presente no combustível; também são removidas substâncias como glicerol e álcool. O que leva a uma melhora do desempenho do biodiesel, possibilitando que esse seja usado como substituto do diesel comum, gerando menos danos ao meio ambiente e sendo mais barato (PATRÍCIO, 2014).

Resultados mais recentes corroboram esse comportamento: ao comparar a lavagem úmida convencional com a purificação por *dry wash* utilizando bentonita ativada com H_2SO_4 0,5 M, Rameshaiah *et al.* observaram remoção eficiente de sabões e ácidos graxos livres em biodiesel produzido a partir de óleo de fritura, obtendo combustível com desempenho igual ou superior ao obtido por lavagem com água, além de reduzir significativamente o consumo de água e o tempo de processamento (RAMESHAIAH et al., 2022).

No contexto industrial, destaca-se a atuação de grandes empresas químicas na cadeia do biodiesel, em especial a BASF, que desenvolve insumos voltados à melhoria da eficiência e da sustentabilidade dos processos de produção. A empresa fornece metilato de sódio (e outros alcoolatos) de alta pureza, amplamente empregado como catalisador homogêneo nas reações de transesterificação de óleos vegetais, permitindo altos rendimentos de ésteres e redução de custos de preparação do biodiesel (BASF, 2024).



Além disso, a BASF tem promovido o uso do ácido orgânico Lutropur MSA (ácido metanossulfônico) em etapas de esterificação e neutralização do biodiesel bruto e da glicerina, em substituição a ácidos minerais mais agressivos, buscando diminuir a corrosão em equipamentos, diminuir a geração de efluentes e contribuir para processos mais rápidos, eficientes e com menor pegada de carbono (BASF, 2025).

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 (SURIANI, 2019).

Devido sua alta capacidade adsorptiva, a argila modificada pelo processo proposto pode ser uma alternativa viável (economicamente e ambientalmente) frente aos produtos comerciais importados atualmente utilizados no processo de *dry wash* do biodiesel.

2.4 Óleo de soja

Tendo em vista a grande proporção que a degradação ambiental vem tomando no Brasil nos últimos anos, o destino dos óleos vegetais utilizados para cozimento de alimentos é uma questão alarmante, uma vez que a gestão de resíduos urbanos e industriais no país ainda apresenta graves deficiências, gerando impactos ambientais e sociais relevantes (LINO; ISMAIL; CASTAÑEDA-AYARZA, 2023).

O óleo de soja figura como opção mais popular entre os óleos utilizados na cozinha brasileira, visto que apresenta um preço competitivo, ofertado por empresas já consolidadas no mercado e representam um elemento fundamental para a cozinha, sobretudo nos restaurantes, já que é de fácil manuseio e proporciona um cozimento rápido dos alimentos (CALIXTO et al., 2013).

Os óleos vegetais são constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (chamados de triglicerídios), com seus ácidos graxos apresentando cadeias de 8 a 24 carbonos com insaturações variáveis, os diferentes tipos de óleos são devido à variação da proporção molar entre os diversos ácidos graxos existentes na estrutura. O



óleo de soja comercial tem sua composição baseada em cinco ácidos graxos principais, palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico sendo que a proporção entre eles é praticamente constante (COSTA NETO et al, 2000).

A fritura por imersão é a principal funcionabilidade do óleo de soja, sendo utilizado como meio de transferência de calor para o alimento, proporcionando seu cozimento. Nesse processo, a temperatura do óleo chega até cerca de 200 °C e o tempo no qual eles são utilizados varia muito de um estabelecimento para outro, muito por causa da falta de legislação que regule a troca constante do óleo nos estabelecimentos (MARQUES & MARQUES, 2017).

Durante a fritura de alimentos, os óleos sofrem degradação oxidativa e hidrolíticas, sendo a oxidativa a maior responsável pela alteração físico-química do material e, além disso, é majoritária em altas temperaturas (que são atingidas nos processos de fritura). Tais mecanismos de degradação dependem de uma série de parâmetros, como tipo de óleo, tipo de aquecimento e natureza do alimento frito. Mas já é tido como um consenso que o tempo e a temperatura de fritura são diretamente proporcionais à intensidade da degradação sofrida pelo óleo (JORGE et al, 2005).

Após repetidas utilizações, o material acaba por ter sua coloração alterada (adquire coloração escura), tem sua viscosidade e acidez aumentada, além de liberar odores fortes (AMARAL et al, 2013).

Nesse sentido, a utilização de óleo de soja pós-consumo (OPC de soja) para a geração de biodiesel se mostra como uma alternativa viável para a redução da poluição ambiental, proporcionando o manejo adequado desse tipo de resíduo. Além disso, é necessário ressaltar que um processo preliminar de limpeza do óleo é necessário para permitir um maior aproveitamento e taxa de sucesso na produção do biodiesel, já que o óleo passou por um processo de degradação acentuado e pode apresentar impurezas significativas (decorrentes de seu manejo nos processos de fritura).



2.5 Biodiesel e diesel comum

De um modo geral, o biodiesel apresenta certas vantagens perante o diesel convencional, como por exemplo: armazenamento mais seguro, devido ao seu menor ponto de fulgor (sendo necessário cerca de 150 °C para a explosão); ser um lubrificante mais eficiente, contribuindo para a vida útil do motor; ter produção mais barata, proveniente de fontes renováveis. No entanto deve-se considerar certas desvantagens, como: maior viscosidade; menor poder calorífico; e a necessidade de adaptar os motores atuais para seu funcionamento com combustível 100% biodiesel, sendo que atualmente os motores conseguem operar com até 20% de biodiesel misturado ao convencional (CARVALHO & RIBEIRO, 2012).

É sabido que a utilização do biodiesel acarreta em uma diminuição da potência do motor, de aproximadamente 8,4%, no entanto, a maior viscosidade do biodiesel reduz as perdas por vazamentos no sistema de injeção, contribuindo para uma maior quantidade de combustível no cilindro. Apesar de apresentar menor poder calorífico, o biodiesel apresenta desempenho geral equiparável ao diesel (CAMPOS et al, 2015).

Estudos mais recentes indicam, contudo, que esse efeito de redução de potência depende fortemente do tipo de motor, da calibração do sistema de injeção e do teor de biodiesel na mistura. Em motores diesel modernos operando com misturas até B20 (o número indica a porcentagem de biodiesel misturada ao diesel comum), as perdas de torque e potência tendem a ser pequenas ou mesmo desprezíveis, ao passo que se observam reduções consistentes de emissões de CO, HC e material particulado, ainda que com leve aumento do consumo de combustível (VERMA et al., 2021).

Resultados experimentais recentes com misturas B10 e B20 apontam, inclusive, para casos em que há ligeiro aumento de potência e torque em relação ao diesel comum, mantendo a operação estável do motor (MU et al., 2023).

É interessante destacar que, em comparação ao diesel convencional, a combustão do biodiesel resulta, em geral, em menores emissões de monóxido de carbono e de



material particulado, além de praticamente não conter enxofre nem compostos aromáticos na sua composição. Em contrapartida, é perceptível um aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) quando motores são operados com biodiesel (CHANG et al, 1996; DEMIRBAS, 2009).

O biodiesel obtido a partir de óleo de fritura apresenta características semelhantes ao obtido utilizando-se o óleo “in natura” correspondente, com boa homogeneidade. O principal empecilho na produção do combustível utilizando-se tal matéria prima está na adição da etapa de pré-purificação (retirada de impurezas com maior granulometria), visto que o OPC traz consigo um número elevado de impurezas provenientes do processo de fritura de alimentos (COSTA NETO et al, 2000).

Existem certos fatores que afetam a qualidade do biodiesel obtido pela transesterificação do óleo de soja pós-consumo, como teor de água, que acelera a reação de hidrólise e contribui para a redução da quantidade de éster formado. Normalmente, um teor de água menor do que 0,5% leva a obter cerca de 90% de rendimento da reação. O teor de água é um problema maior para reações catalisadas por ácido, pois a água é obtida como subproduto, a água em excesso irá inibir a reação e a sua presença também diminui a eficiência dos motores (NEUPANE (2023); RAZZAK et al., 2025).

A quantidade de ácidos graxos livres também representa um fator importante, maiores teores levam a formação de sabão e água, e, além disso, caso o teor seja superior a 3%, a reação de transesterificação não irá ocorrer (independentemente do catalisador empregado, devendo realizar um pré-tratamento com catalisador ácido ou heterogêneo para esterificar o ácido graxo livre excedente) (GNANAPRAKASAM et al, 2013).



3. Materiais e Métodos

Serão apresentados os materiais utilizados para execução do presente trabalho, juntamente com a descrição da metodologia e testes empregados.

3.1 Materiais

Foi analisada uma argila esmectítica originária da região Nordeste do Brasil, que foi modificada por ataque ácido, utilizando uma solução de ácido clorídrico em baixas concentrações (2 molar), duas temperaturas menores que de ebulição da solução (80 e 90 °C) e tempo de reação de 5 horas. Tal processo gerou dois tipos de amostras diferentes, P25A90 e P25A80 (que variam de acordo com as temperaturas utilizadas na ativação ácida da argila).

Já o OPC de soja utilizado foi adquirido junto ao restaurante “Ghula Gulah”, de São Caetano do Sul, SP. Para a reação de transesterificação foram utilizados álcool metílico e solução de NaOH (catalisador).

3.2 Métodos

O presente projeto é dividido em três partes principais: a modificação ácida da argila bentonita e sua caracterização; a purificação do óleo de soja e sua caracterização; obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja e sua caracterização. As Figuras 3, 4, 5 e 6 mostram os fluxogramas que esquematizam as etapas do processo.

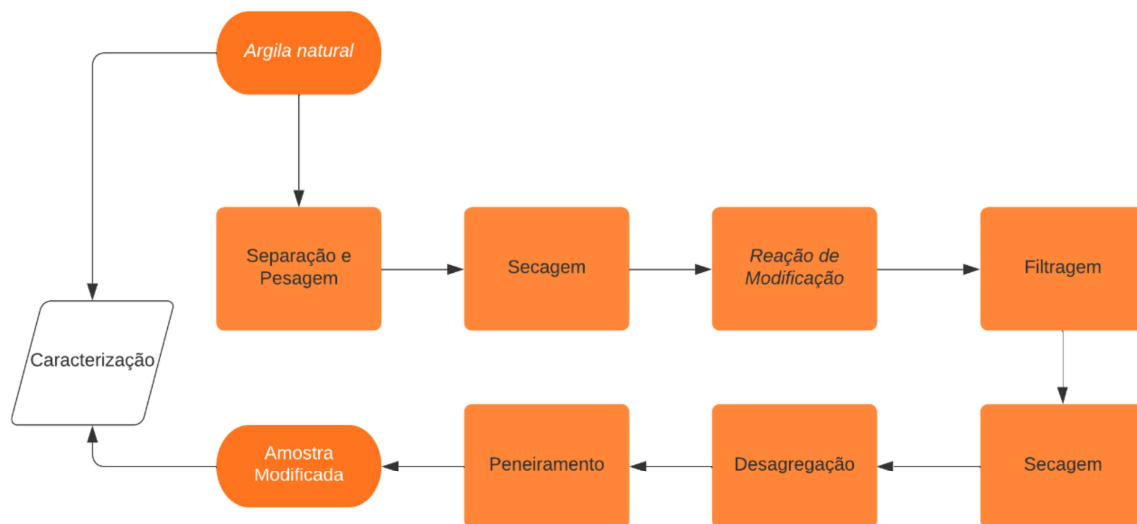


Figura 3: Fluxograma do processo de modificação da argila

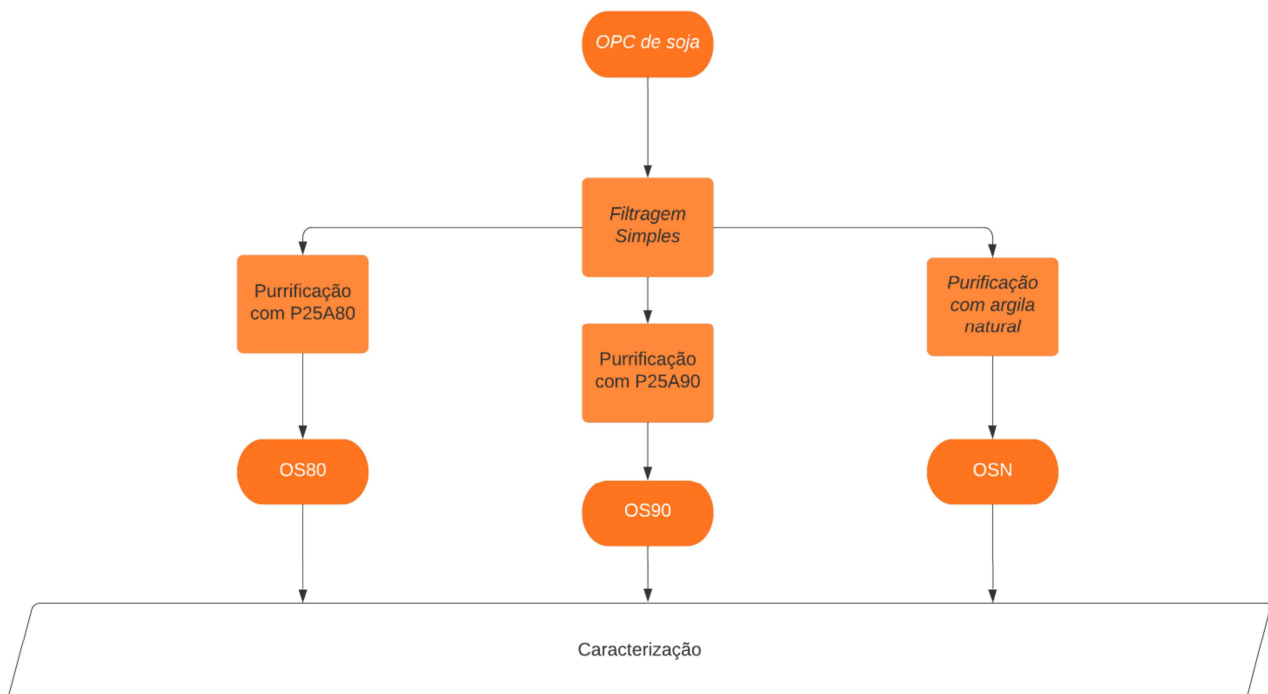


Figura 4: Fluxograma do processo de purificação do OPC de soja

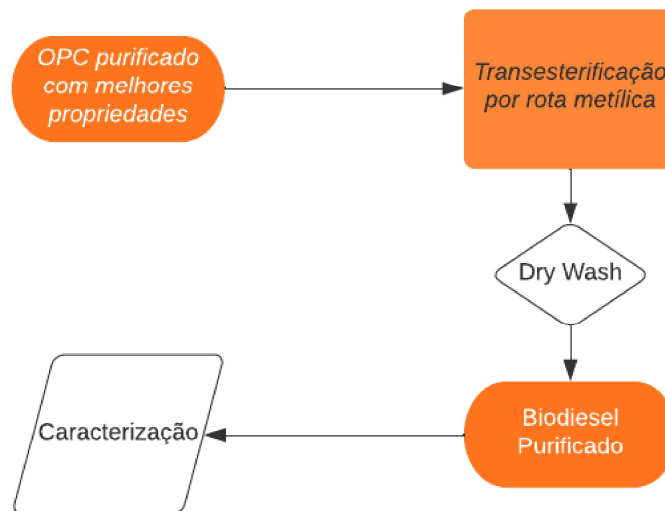


Figura 5: Fluxograma do processo de produção de biodiesel

O processo esquematizado na Figura 5 não obteve sucesso, as possíveis causas para isso são abordadas ao decorrer do trabalho. Sendo assim, foi necessário implementar uma nova abordagem, esquematizada na Figura 6.

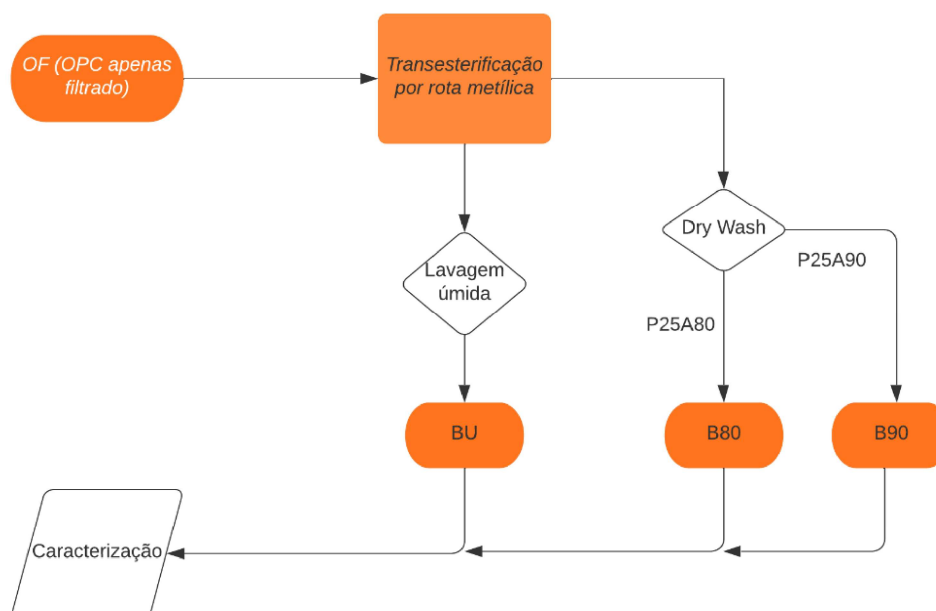


Figura 6: Fluxograma do processo de produção de biodiesel a partir do óleo OF



3.2.1 Modificação da Bentonita

Primeiramente, pesou-se 20g de argila previamente cominuída e passante em peneira #200 mesh, separada em um vidro de relógio, para então ser colocada em uma estufa para sua secagem, em uma temperatura de 60°C por 24 horas.

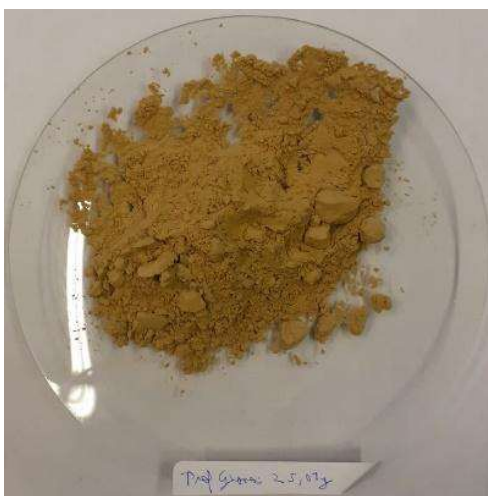


Figura 7: Amostra de bentonita natural (Acervo do autor, 2022)

Após a secagem, a amostra foi pesada novamente e misturada à solução ácida (HCl 2M), utilizando uma proporção de 1:10 g/mL (argila/solução), em um reator de vidro fechado com tampa de polipropileno, que foi colocado em uma estufa por 5 horas para a reação de modificação da argila.

Importante destacar que, nesse processo, foram utilizados dois valores diferentes para a temperatura de reação, buscando estudar as variações nas propriedades da argila em dois casos específicos: quando esse valor é de 80 °C (amostra P25A80) e quando é de 90 °C (amostra P25A90).



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais



Figura 8: Reator contendo a mistura para a reação, antes da reação e após a reação (Acervo do Autor, 2022)

Terminada a modificação, o reator foi retirado da estufa, e, após breve resfriamento em temperatura ambiente, foi dado início ao processo de filtração à vácuo. Nesse processo, foi utilizado um filtro de Buchner, um filtro de papel qualitativo Nalgon (porosidade de 3 micras), kitassato, uma bomba de vácuo e água destilada. O processo de filtração foi realizado afim de garantir um pH entre 4 e 5 para a argila modificada, o que foi atestado através de um papel indicador de pH em tiras (Supelco-MQuant).

Por fim, a amostra de bentonita foi colocada em uma estufa para sua secagem final, em uma temperatura de 60°C por 24 horas conforme mostrado na Figura 9.



Figura 9: Argila modificada (P25A90) após o processo de secagem final (Acervo do Autor, 2022)

Após esse período, a amostra foi desagregada com o auxílio de um pistilo, e passada em uma peneira de #200 mesh, com a finalidade de garantir uma granulometria adequada para a realização dos testes futuros.



3.2.2 Purificação do OPC

O processo de purificação do OPC inicia-se com uma filtragem simples, utilizando filtro de papel, com a finalidade de retirar impurezas mais proeminentes (Figura 10), facilitando a execução das próximas etapas.

Foram separadas três amostras de OPC filtrado, que foram misturadas com as três condições de argila escolhidas, isto é, natural e modificadas (NAT, P25A80 e P25A90), na proporção de 5:20 g/ml em béqueres diferentes. Tais misturas, após serem homogeneizadas, foram aquecidas à 90 °C em estufa por 48 horas. Após a retirada das amostras da estufa, o material foi disposto em tubos plásticos para a realização de uma centrifugação à 3500 rpm por um período de 45 minutos.



Figura 10: OPC em processo de filtragem simples com papel filtro
(Acervo do autor, 2023)

As amostras de óleo obtidas por esse processo foram nomeadas de acordo com o tipo de argila utilizada no processo de purificação: OSN (argila natural), OS80 (argila P25A80) e OS90 (argila P25A90).

3.2.3 Transesterificação do OPC

Para a realização da reação de transesterificação foi utilizada uma razão molar de 1:9 óleo/metanol, com o álcool em excesso com o objetivo de deslocar a reação para o lado dos produtos e favorecer a melhor formação deles, além disso foi utilizado como catalisador a base NaOH, em uma proporção de 1% de massa em relação ao triglicerídio (Catarino et al., 2020; Hadiyanto et al., 2022; Zhang et al., 2023).



A mistura do metanol com a base foi realizada em um béquer sob efeito de um agitador magnético, essa mistura foi, então, adicionada ao óleo previamente aquecido à 90 °C com a finalidade de eliminar sua água residual e posteriormente resfriado à 40 °C. O sistema foi então posto em agitação por 30 minutos e buscou-se manter a temperatura de 55 °C (SILVA et al., 2010). Durante 24 horas, o resultado desse processo foi disposto em um funil de decantação, para separar a glicerina, que se acumula no fundo do recipiente, do biodiesel.

Após a reação de transesterificação foi realizada a lavagem do biodiesel de duas rotas: úmida e seca. A rota úmida consiste em realizar quatro lavagens com um espaçamento de 1 hora entre cada uma delas (para possibilitar a decantação de duas fases, para a eliminação da fase mais pesada), utilizando a mesma quantidade de água que de biodiesel que será lavado. Já a rota seca consiste na realização do *dry wash*, utilizando as amostras de argila estudadas no presente trabalho, em uma proporção de 1,5% em massa (em relação ao biodiesel) por 30 minutos, com agitação magnética e em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Após a lavagem por via seca, as amostras passaram por uma centrifugação à 2000 rpm por 10 minutos, para separar a argila do biodiesel.

A purificação do biodiesel resultou nas amostras BN (biodiesel purificado com argila natural), B90 (purificado com P25A90), B80 (purificado com P25A80) e BU (purificado por via úmida).

3.2.4 Caracterização das amostras de bentonita

Foram realizados testes específicos para colocar à prova as mudanças físico-químicas promovidas pelo processo de modificação ácida realizado, sendo analisadas três tipos de amostras, P25A90 (5h e 90 °C), P25A80 (5h e 80 °C) e a bentonita natural.

Os ensaios de caracterização foram planejados para avaliar de forma sistemática a influência da variação da temperatura no tratamento ácido sobre as propriedades da argila. Para isso, as amostras natural e modificadas foram submetidas a testes de limite de plasticidade e teor de umidade, a fim de verificar mudanças macroscópicas de



consistência e capacidade de retenção de água; à análise TGA, para acompanhar a estabilidade térmica e a perda de massa associada à água e espécies voláteis, buscando comparar com o comportamento esperado para o tipo de bentonita trabalhado; a MEV/EDS e estereomicroscopia, para observar alterações morfológicas e de composição elementar; e às técnicas de BET e DRX, que permitem quantificar variações de área superficial específica e estrutura cristalina.

Os processos utilizados são descritos a seguir.

3.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Foram utilizados detectores de elétrons secundários em um equipamento de marca Philips, modelo XL30 EDAX no laboratório de Microscopia e Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LabMicro/PMT/EPUSP), em São Paulo, SP.

Para a realização do teste foi necessário recobrir as amostras em pó de argila, natural e modificada, com uma fina camada de ouro, devido ao fato de as amostras serem mal condutoras de eletricidade, existindo a tendência de acumularem a carga do feixe primário e gerarem artefatos na imagem. Após o recobrimento com ouro, as amostras foram fixadas por meio de uma fita adesiva de carbono no porta-amostra do equipamento.

O MEV torna possível a obtenção de imagens de alta resolução da estrutura cristalina das amostras, por meio da utilização de um feixe de elétrons de alta energia, o que promove a identificação de possíveis mudanças estruturais causadas pelo processo de modificação ácida.

Já o EDS permite a caracterização química semi-quantitativa dos materiais, identificando os elementos constituintes da amostra, por meio da análise do seu espectro emissivo característico.



3.2.4.2 Estereomicroscopia Óptica

Para a realização dessa análise, foram separadas 0,5 g de cada uma das amostras de bentonita (Nat, P25A90 e P25A80) passadas previamente em peneira mesh #200. As amostras foram dispostas em placas de vidro quadrada com 30 mm de lado, para serem fixadas no equipamento de marca Zeiss modelo STEMI 2000 C, no Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP.

O equipamento utilizado permite a captação de imagens aumentadas com cinco diferentes aumentos, 1.6x, 2.5x, 3.2x, 4x e 5x, possibilitando a identificação da coloração e de potenciais partículas de impurezas presentes na amostra.

3.2.4.3 Área de Superfície Específica (BET)

Método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, sendo nomeado a partir das iniciais dos seus idealizadores. Trata-se de um processo analítico-computacional, no qual é calculada a área específica superficial da amostra, tamanho dos poros e a sua capacidade de adsorção e dessorção.

A área superficial específica é tida como a razão da área do material pela sua massa, sendo expressa em m^2/g , e define a superfície total exposta da amostra. Tal propriedade apresenta uma relação direta com a reatividade do material, sendo seu crescimento acompanhado pelo aumento da reatividade do material (SINTON, 2006).

O teste foi realizado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, utilizando-se aparato e software específicos.

3.2.4.4 Limite de Plasticidade

As argilas apresentam tendência de desenvolver comportamento plástico quando misturadas com uma quantidade limitada de água, o que permite a sua modelagem. Sendo



assim, a plasticidade está atrelada a essa capacidade de modelamento da argila, quando misturada a água (SOUZA SANTOS, 1975; BASTOS ANDRADE, 2016).

O teste consiste em pesar 1 g da amostra de argila, separá-la em um vidro de relógio e adicionar, lentamente, gotas de água deionizadas para misturá-las com a argila com o auxílio de uma espátula, para conformar uma esfera homogênea de argila, que será pesada.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP, à temperatura ambiente.

3.2.4.5 Teor de Umidade

O teste de teor de umidade tem como objetivo identificar a quantidade de água (em porcentagem mássica) que é perdida pelas amostras após as amostrar serem colocadas na estufa por um período de 24 horas em uma temperatura de 110°C. Nesse procedimento, 1g de argila é colocado na estufa e, após o período determinado, retirada e pesada novamente.

O teste foi realizado no Laboratório de Materiais Não-Metálicos Pêrsio de Souza Santos (LPSS) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP.

3.2.4.6 Difração de raios X (DRX)

O teste de difração de raios X foi realizado no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP (LSI/PSI), em São Paulo, SP. O equipamento utilizado foi um de modelo Empyrean da marca PANalytical, com radiação Cu K α , corrente de 40 mA, tensão de 40kV com varredura de 2 a 90°, passo de 0,02 e com fenda fixa.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Essa técnica consiste em avaliar o espalhamento dos feixes resultantes da interação dos elétrons de um material cristalino com uma radiação eletromagnética incidente. Tal espalhamento é possível porque os sólidos cristalinos possuem seus átomos ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda dos raios X. A interação do raio X com os átomos de um cristal gera o fenômeno da difração, que ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual determina a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos envolvidos no fenômeno (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS et al., 2002).

Quando se incide uma radiação monocromática (um único comprimento de onda), cada cela unitária do material cristalino pode produzir difração para os ângulos nos quais ocorrem interferência construtiva. Os difratogramas gerados por essa técnica mostram a intensidade (relevância estatística do fenômeno) da difração ocorrida em certos planos atômicos do material cristalino em função do ângulo em que os raios são incididos nele.

$$n \lambda = 2 d \cos \theta$$

Equação 1: Lei de Bragg

Onde:

n = número de onda

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = distância interplanar

θ = ângulo de incidência da radiação

Como na realização do teste, conhece-se os valores de n , λ e θ empregados, o valor de d passa a ser a única incógnita da Equação 1, sendo possível identificar substâncias cristalinas presentes nas amostras a partir de um conjunto de valores de d que corresponderão à picos no difratograma (SILVA, 2013).

Esta técnica é interessante em se tratando da análise de argilas modificadas, pois permite a identificação de variações nas distâncias interlamelares que podem ocorrer por



modificações térmicas e químicas, além de permitir a identificação de componentes do material em questão.

3.2.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria estuda a alteração de massa de uma substância em função de uma variação constante de temperatura, que é controlada por um sistema computacional. Tal acompanhamento é realizado por meio de uma termobalança, que permite a pesagem contínua da amostra em função da temperatura, que pode variar de 1°C/min até 100°C/min (DENARI & CAVALHEIRO, 2012). Essa técnica complementa o DRX, pois ajuda na verificação dos componentes da amostra, sabendo-se como eles reagem (são desagregados, são destruídos ou perdem água) nas temperaturas submetidas.

Este teste foi realizado no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP (LSI/PSI), em São Paulo, SP. O equipamento utilizado foi um NETZSCH TG 209F1 Libra com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 25°C até 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.5 Caracterização das amostras de óleo “in natura”, OPC, OPC purificado e biodiesel

Também foram feitos testes para avaliar as modificações sofridas pelo óleo de soja pós-consumo (OPC) após realizados os procedimentos de filtração, transesterificação e purificação (via úmida e seca - dry wash), analisando-se também o óleo de soja “in natura” e fazendo-se uma comparação entre o biodiesel obtido e suas características padronizadas pela ANP nº 857/2021.

Os processos utilizados são descritos a seguir.

3.2.5.1 Aspecto e coloração

Análise preliminar focada nas diferenças visuais entre as amostras de óleo obtidas. Buscando identificar qual das argilas desempenhou melhor o papel de clarear o óleo pós-consumo.



No caso do biodiesel, é preciso se atentar para o caso de o combustível apresentar uma coloração escura e/ou uma turbidez, o que pode indicar um excesso de água em sua composição. Espera-se que o biodiesel seja isento de impurezas, apresentando aspecto límpido (ANP, 2021).

3.2.5.2 Densidade

A densidade do biodiesel tem uma relação direta com a sua estrutura molecular, sendo o comprimento da cadeia carbônica diretamente proporcional a sua densidade. Sendo assim, essa propriedade é inversamente proporcional ao número de insaturações, devido à diminuição do comprimento da cadeia pela “introdução” de insaturações (maior proximidade entre os átomos). Além disso, a presença de impurezas, como álcoois, influencia nos valores da densidade (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Tal parâmetro do biodiesel não é tratado como de grande relevância pela resolução brasileira, no entanto, as mudanças sofridas por ele ao longo do tempo são preocupantes. De acordo com a norma NBR14065, o biodiesel produzido apresenta um prazo máximo de um mês – a partir de sua certificação - para ser comercializado, tendo se passado esse período, devem ser realizadas novas medições desse parâmetro. Se as novas medidas apresentarem valores destoantes maiores que 3 kg/m^3 , deve-se refazer todos os testes laboratoriais para garantir a qualidade do produto. Deve-se destacar que os valores padronizados pela resolução ANP nº 857/2021 variam de 850 a 900 kg/m^3 .

Já para o óleo de soja não existe uma norma oficial que regule o valor de sua densidade, mas pode-se comparar com o valor médio – cerca de $0,922 \text{ g/ml}$ à 20°C , de acordo com a CETESB - do produto “in natura” disponível para comercialização.

Para a medição do parâmetro para o óleo e para o biodiesel seguiu-se o seguinte procedimento: separou-se cada amostra (em temperatura ambiente de 25°C) em três provetas com capacidade de 10 ml, mediu-se a massa de cada uma em uma balança previamente tarada em relação à proveta em questão. Após a pesagem, foi calculada a densidade pela divisão da massa medida pelo volume ocupado pela amostra.



3.2.5.3 Índice de acidez

A acidez do biodiesel é influenciada pela presença de água e, sobretudo, de ácidos graxos na sua composição. Tal índice é de extrema importância para a estocagem do produto, já que alterações em seus valores pode indicar alterações, principalmente, no teor de água (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Foram utilizados métodos diferentes para a determinação do índice de acidez para o óleo de soja e para o biodiesel. No caso do biodiesel, foi realizado uma titulação descrita pelo instituto Adolfo Lutz. Tal procedimento consiste em pesar-se 2g de biodiesel, que serão misturados, em um béquer, com 25 ml de álcool isopropílico e 2 gotas de indicador fenolftaleína. Já o titulante será uma solução de 0,1 M de NaOH. A titulação foi feita até que a coloração rosa seja mantida por um tempo de, no mínimo, 30 segundos (LUTZ, 2019).

A quantidade de solução de NaOH despendida é utilizada na equação abaixo:

$$IA = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{m}$$

Equação 2: índice de acidez para o biodiesel

Onde:

V = volume gasto na titulação (ml)

f = fator de correção do NaOH

5,61 = normalidade da solução titulante vezes equivalente-grama da base

m = massa da amostra de biodiesel

IA = índice de acidez em mgKOH/g

A ANP nº 857/2021 determina um limite de 0,5 mg KOH/g para o teor de acidez do biodiesel determinado pela NBR 14448, de 2013.



Já no caso do óleo de soja foi realizada uma titulação com objetivo de medir o teor de ácidos graxos livres expresso como ácido oléico. O procedimento consiste em pesar 1 g da amostra, que é misturada, em um béquer, com 12,5 ml de solução éter:etanol (2:1 em volume) juntamente com duas gotas de indicador fenolftaleína. A titulação é realizada com uma solução de NaOH 0,5 M, até o aparecimento da coloração rósea, que deve ser mantida por um tempo de, no mínimo, 30 segundos (LUTZ, 1985; SOARES et al., 2014).

A quantidade de solução de NaOH despendida é utilizada na equação abaixo:

$$IA = \left(\frac{V \cdot M \cdot f \cdot 282}{m} \right) / 100$$

Equação 3: índice de acidez para óleo

Onde:

IA = acidez expressa como porcentagem (g/100g) de ácido oléico

V = volume de solução de NaOH gasto na titulação (mL)

F = fator de correção de NaOH

m = massa da amostra de óleo (g)

M = molaridade da solução de NaOH

282 = massa molecular do ácido oléico (C18:2)

A ANVISA determina o valor de 0,3% como o máximo para o índice de acidez do óleo de soja (“in natura”) refinado (ANVISA, 2004).

3.2.5.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação indica a capacidade da amostra em transformar-se em sabão, ou, mais precisamente, a quantidade de base necessária para saponificar uma certa quantidade de óleo ou gordura. É medido pela determinação da quantidade de KOH necessária para saponificar 1g de óleo (BARROS; MEDEIROS; PERREIRA, 2013).

Tal parâmetro foi medido seguindo-se o procedimento: separa-se 1 g de amostra em um béquer, no qual é adicionado 25 mL de solução 0,5 M de KOH em etanol, que é



aquecida à 50°C até homogeneizar. Adiciona-se 2 gotas de indicador fenolftaleína ao béquer para realizar a titulação com solução 1,5 M de HCl, que é realizada até o desaparecimento da coloração rósea. Além disso, é necessário a elaboração de um teste em branco, no qual é realizada a titulação somente utilizando a solução de KOH alcóolica e a solução de HCl. Foi disposto 25 mL da solução básica (aquecida em 50°C por 5 minutos) em um béquer, juntamente com 2 gotas de indicador fenolftaleína para realizar a titulação com a solução ácida já mencionada (LEHNINGER et al., 2006).

Após realizar as titulações, coloca-se os volumes obtidos na fórmula abaixo:

$$IS = \frac{(Vb - Va) * f * M * 56,1}{m}$$

Equação 4: índice de saponificação

Onde:

Vb = volume de solução de HCl despendido na titulação em branco (mL)

Va = volume de solução de HCl despendido na titulação (mL)

m = massa da amostra (g)

f = fator de correção da solução básica

M = molaridade da solução de KOH (mol/L)

56,1 = massa molar de KOH (g/mol)

Segundo a Anvisa, o índice de saponificação deve possuir valores entre 189 e 195 mg KOH/g para óleos vegetais “in natura” (ANVISA,1999). Já, voltando-se para o biodiesel, a ANP nº 857/2021 não delimita valores exatos para esse parâmetro, mas é importante interpretá-lo, já que a presença de sabões pode interferir no desempenho dos motores, além de prejudicar os bicos injetores, podendo entupi-los.

3.2.5.5 Teor de água

O monitoramento do teor de água presente no biodiesel é de suma importância, visto que, além de promover a sua hidrólise, gerando ácidos graxos livres (aumentando a acidez do combustível), o excesso de água está relacionado com a proliferação de



microrganismos e até a corrosão de tanques de estocagem (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Para a determinação desse parâmetro foi observada a perda de massa por dessecação das amostras. Pesou-se a massa inicial das amostras, dispostas em béqueres, e colocou-as na estufa em uma temperatura de 105°C por 3 horas. Após o período de “secagem”, a massa das amostras, após serem resfriadas a temperatura ambiente, foi pesada novamente. A diferença entre as massas antes da “secagem” e após determina o teor de água (LUTZ, 1985).

De acordo com a ANP nº 857/2021, o teor máximo de água permitido para o biodiesel é de 350 mg/kg para o distribuidor e de 250 mg/kg para o produtor.

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por meio dos testes mencionados no item anterior serão apresentados, gerando uma discussão acerca das etapas do presente trabalho e a sua influência nas características físico-químicas das amostras analisadas.

Primeiramente serão abordados os testes relativos à modificação ácida da argila, seguido dos testes relacionados ao biodiesel, óleo OPC e óleo purificado.

4.1 Testes Referentes à Modificação Ácida da Argila

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Nas Figuras 11 e 12 são mostradas as micrografias, obtidas por meio do MEV, e também o seu respectivo espectro EDS, da amostra de argila natural.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

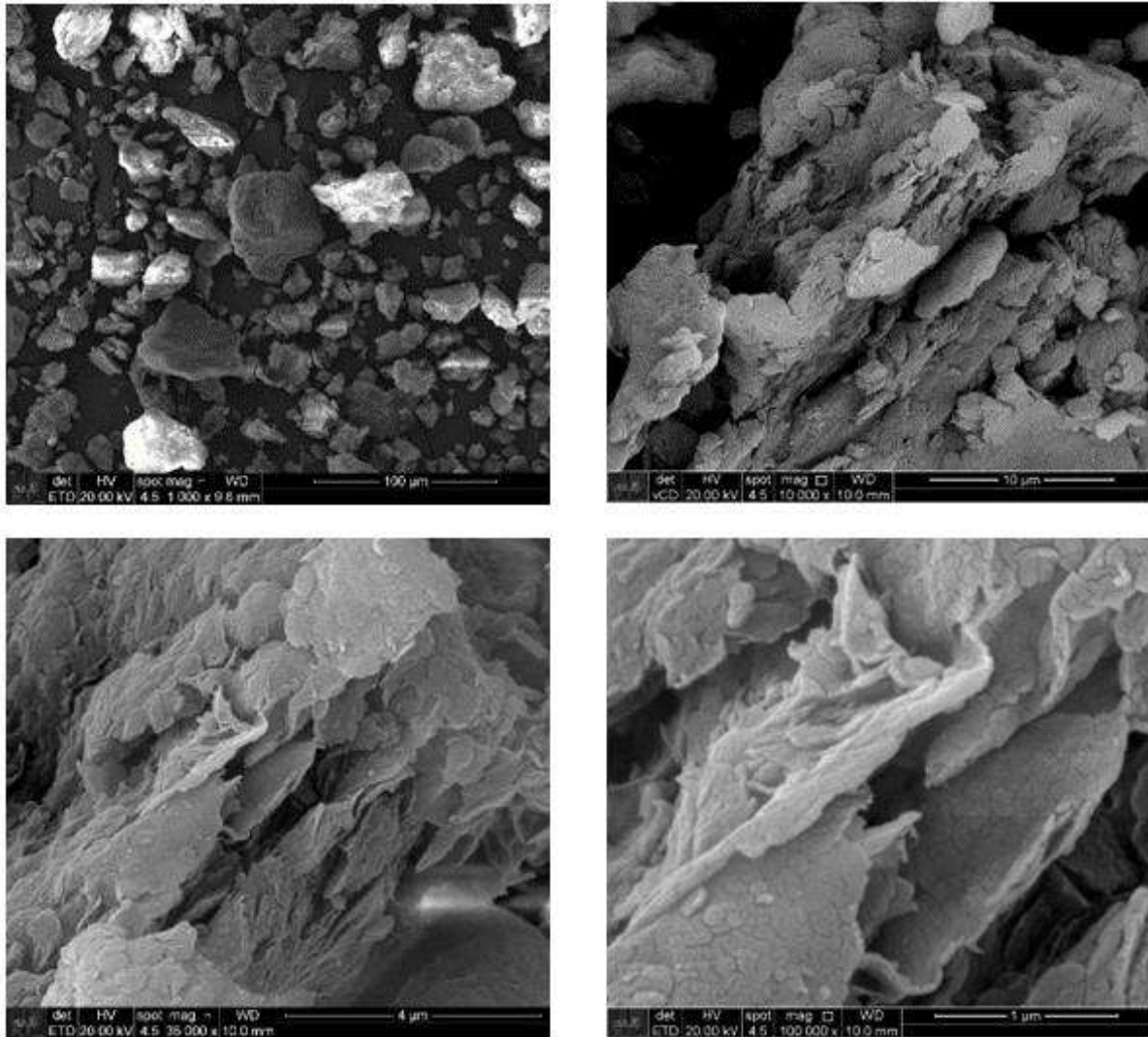


Figura 11: Micrografias da argila natural, obtidas em modo elétrons secundários (detectores ETD/vCD, 20 kV), nos aumentos de 1 000, 10 000×, 35 000× e 100 000× (esquerda para a direita, de cima para baixo)

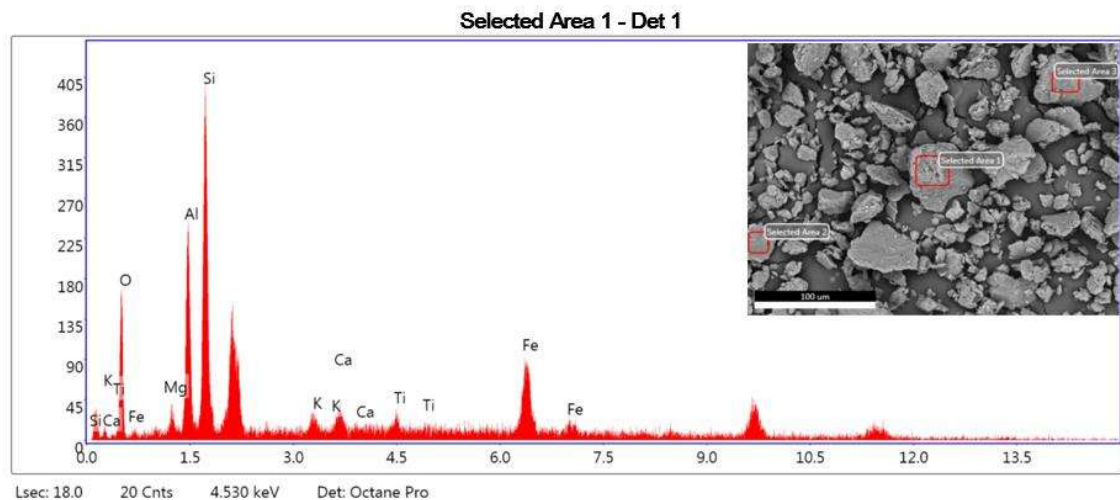


Figura 12: Espectro EDS da amostra de argila natural

Tabela 4: Análise semiquantitativa por EDS da composição elementar da bentonita natural, expressa em porcentagem em massa (Weight%) e parâmetros associados (Net Int., Error%, Kratio, fatores ZAF).

Element	Weight %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	25,28	95,14	11,28	0,0752	1,1180	0,2662	1,0000
MgK	1,49	15,09	25,06	0,0065	1,0370	0,4181	1,0024
AlK	14,32	185,63	8,35	0,0791	0,9994	0,5511	1,0030
SiK	24,94	335,60	7,02	0,1464	1,0220	0,5731	1,0020
K K	1,60	19,24	29,20	0,0135	0,9500	0,8686	1,0206
CaK	2,97	31,71	21,25	0,0267	0,9678	0,9031	1,0253
TiK	3,18	29,90	17,97	0,0276	0,8779	0,9478	1,0455
FeK	26,23	140,23	6,38	0,2284	0,8652	0,9904	1,0159

É possível observar que as partículas lamelares estão aglomeradas e empilhadas, distribuídas de forma irregular. O que está em concordância com a literatura (MURRAY, 2007; SOUZA SANTOS, 1975). Nas imagens do MEV está nítida a presença das folhas características das argilas do tipo esmectita.

Na análise EDS, tem-se a predominância de Al, Si e O, com a possível presença de quartzo sendo o principal responsável pelas porcentagens elevadas de Si e O. Pode-se considerar que os traços de Fe, K e Mg estão de acordo com o esperado para uma bentonita, por se tratar de um material aluminossilicato (SOUZA SANTOS, 1975; BASTOS ANDRADE, 2016).



Já nas Figura 13 e 14, estão dispostas as micrografias da amostra modificada P25A80.

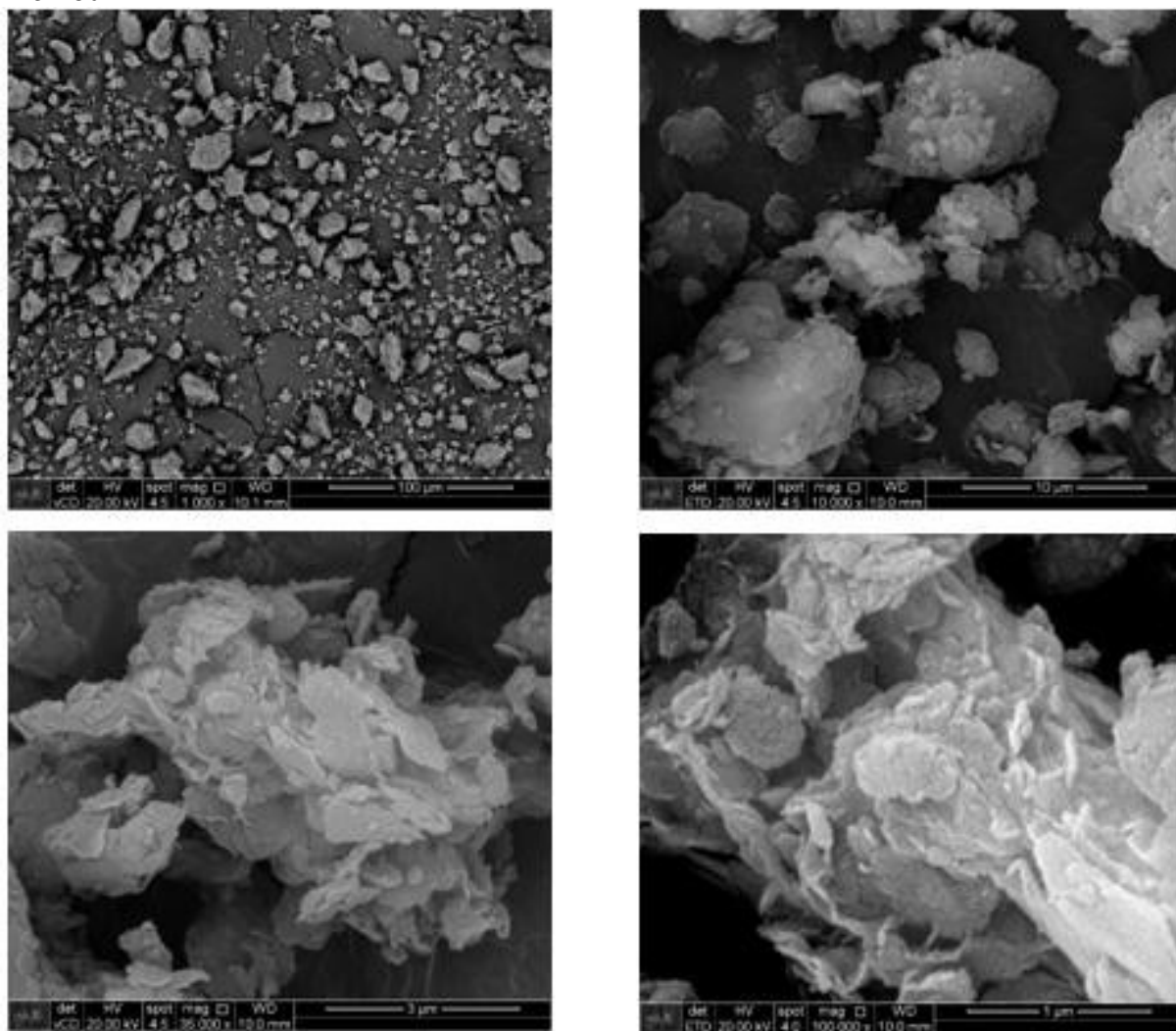


Figura 13: Micrografias da argila P25A80, obtidas em modo elétrons secundários (detector ETD e vCD, 20 kV), nos aumentos de 1 000×, 10 000×, 35 000× e 100 000× (esquerda para a direita, de cima para baixo)

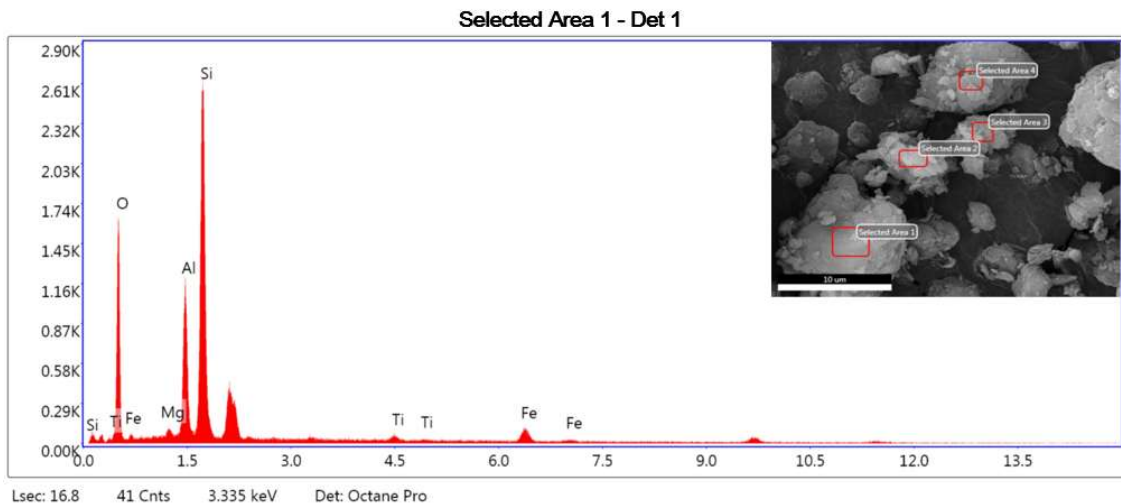


Figura 14:Espectro EDS da amostra P25A80

Tabela 5: Análise semiquantitativa por EDS da composição elementar da amostra P25A80, expressa em porcentagem em massa (Weight%) e parâmetros associados (Net Int., Error%, Kratio, fatores ZAF).

Element	Weight %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	44,14	991,46	8,50	0,1595	1,0628	0,3401	1,0000
MgK	0,94	56,73	15,58	0,0050	0,9834	0,5371	1,0047
AlK	13,18	976,54	5,42	0,0851	0,9472	0,6778	1,0057
SiK	34,81	2535,97	4,95	0,2261	0,9682	0,6702	1,0011
TiK	1,11	48,79	23,33	0,0092	0,8293	0,9642	1,0388
FeK	5,83	149,69	9,01	0,0499	0,8160	1,0003	1.0491

A amostra P25A90 tem suas micrografias e seu espectro EDS dispostos abaixo, nas Figuras 15 e 16.

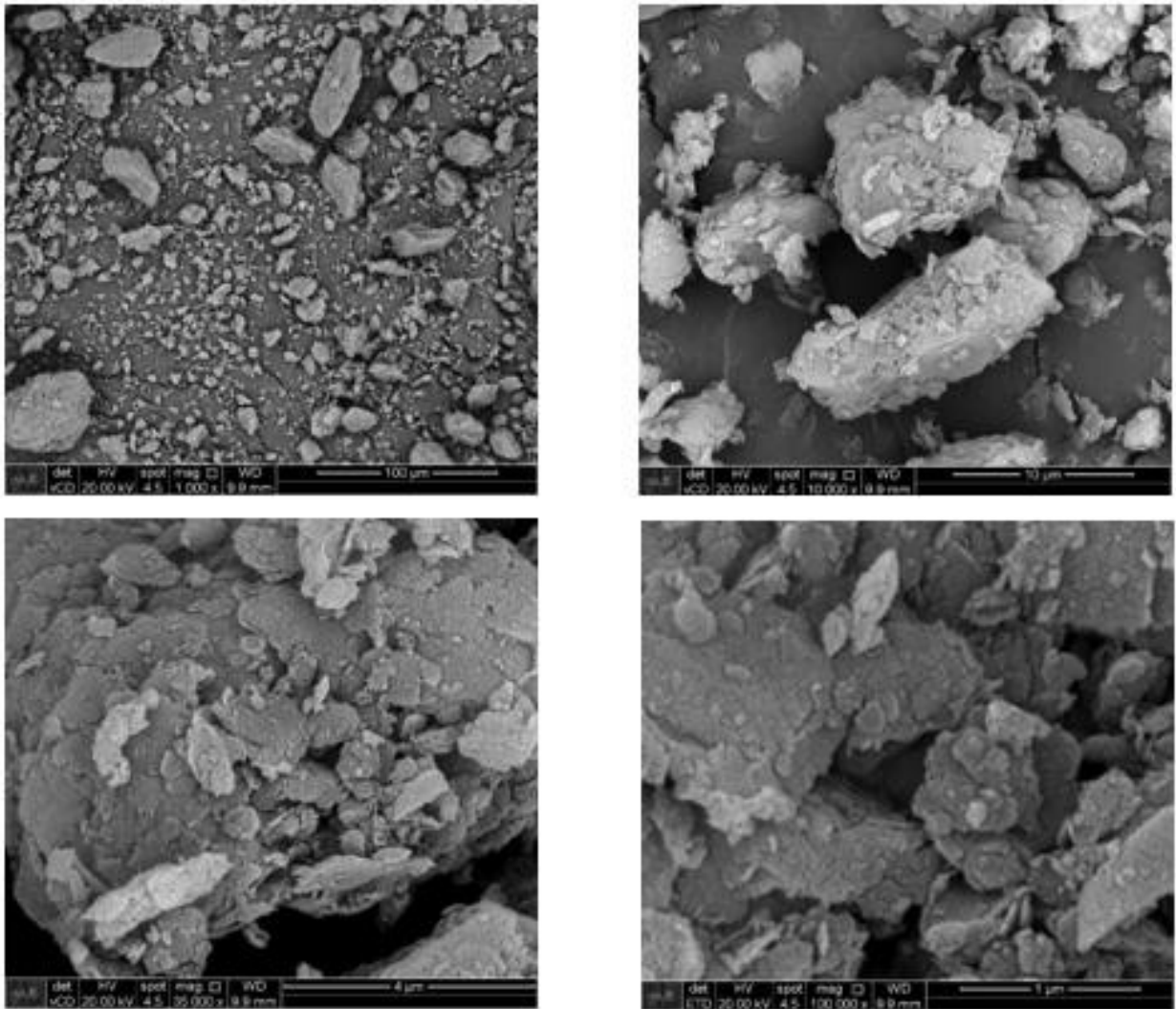


Figura 15: Micrografias da argila P25A90, obtidas em modo elétrons secundários (detector ETD e vCD, 20 kV), nos aumentos de 1 000×, 10 000×, 35 000× e 100 000× (esquerda para a direita, de cima para baixo)

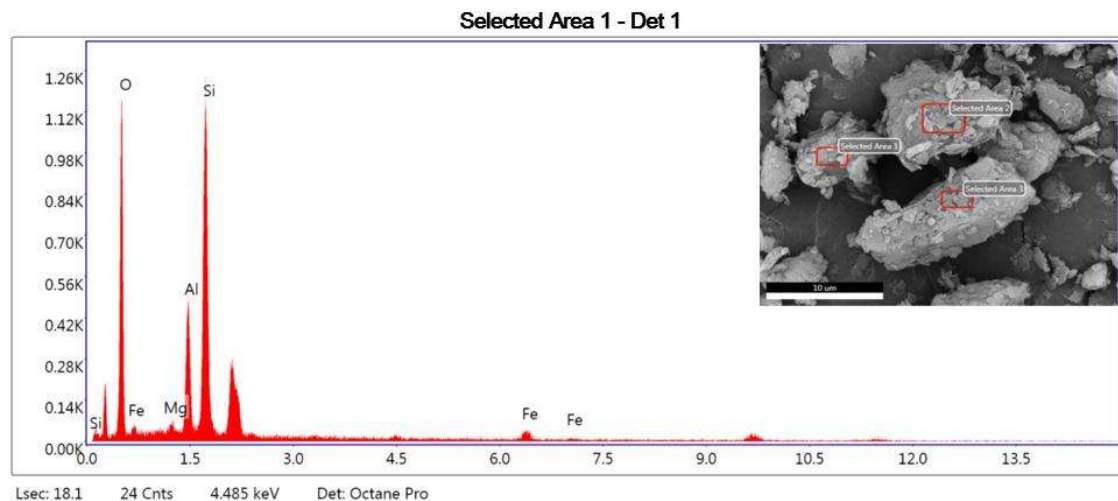


Figura 16: Espectro EDS da amostra P25A90

Tabela 6: Análise semiquantitativa por EDS da composição elementar da amostra P25A90 expressa em porcentagem em massa (Weight%) e parâmetros associados (Net Int., Error%, Kratio, fatores ZAF).

Element	Weight %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	53,95	680,25	8,03	0,2274	1,0482	0,4020	1,0000
MgK	1,85	52,16	12,30	0,0095	0,9692	0,5262	1,0049
AlK	11,24	385,04	6,33	0,0696	0,9335	0,6594	1,0060
SiK	29,38	1023,51	5,28	0,1893	0,9540	0,6747	1,0011
FeK	3,58	44,46	18,66	0,0308	0,8032	1,0054	1,0649

O principal aspecto perceptível pela análise do EDS foi a diminuição do teor de Fe, causada pela modificação ácida, com o conteúdo de ferro passando de 26,23% em massa na argila natural para 5,83% na amostra P25A80 e 3,58% na amostra P25A90, o que representa reduções da ordem de 78% e 86%, respectivamente, em relação ao material original. A diminuição do teor de Fe indica, em termos de óxido, que o teor equivalente de Fe_2O_3 na argila foi reduzido de cerca de 37,5% em massa para aproximadamente 8,3% (P25A80) e 5,1% (P25A90), evidenciando a remoção significativa das fases ricas em ferro durante o processo de modificação.

A análise do MEV não apresentou uma diferença significativa na morfologia das amostras, com elas apresentando lamelas, partículas com contornos bem definidos e uma dimensão variável (TEIXEIRA-NETO, 2009).



4.1.2 Estereomicroscopia Óptica

Abaixo estão dispostas as imagens (Figuras 17, 18 e 19) obtidas por lupa estereoscópica ZEISS Stemi 508, com aumento de 4 e 5x, que possibilitam uma visão detalhada da superfície das amostras.

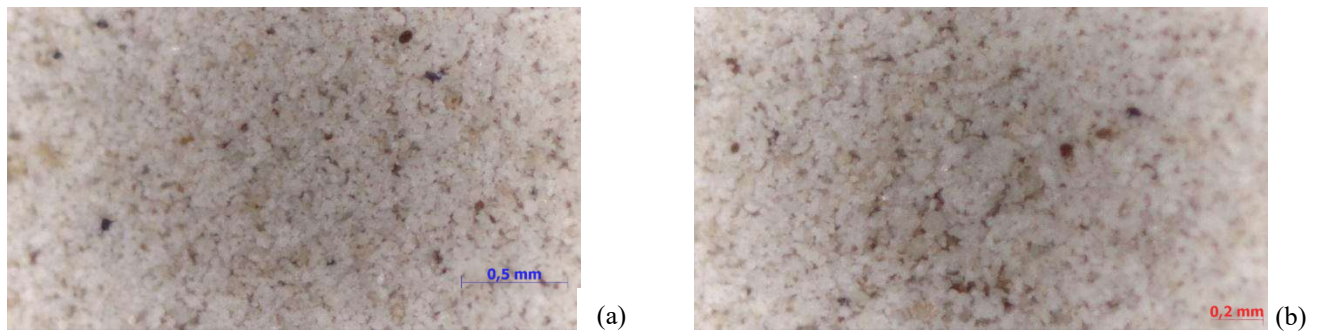


Figura 17: Estereomicroscopia Óptica da amostra natural com aumento 4 e 5x, (a) e (b) *respectivamente*

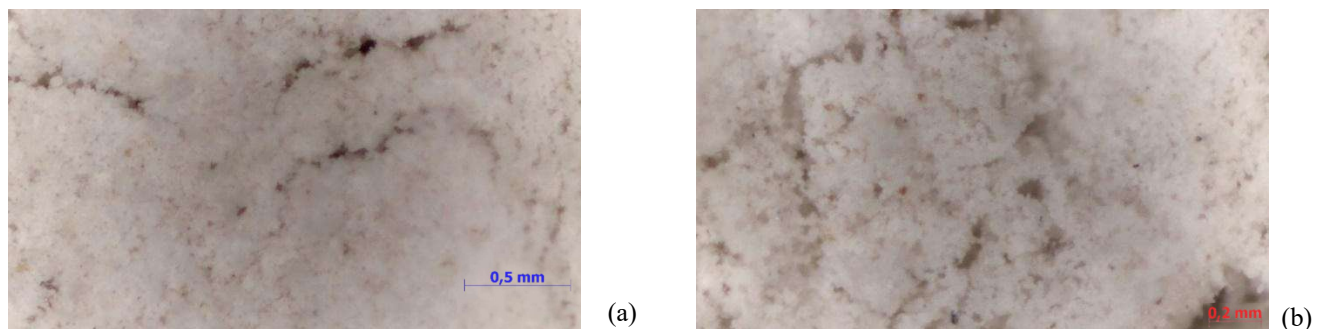


Figura 18: Estereomicroscopia Óptica da amostra P25A80 com aumento 4x e 5x, (a) e (b) *respectivamente*

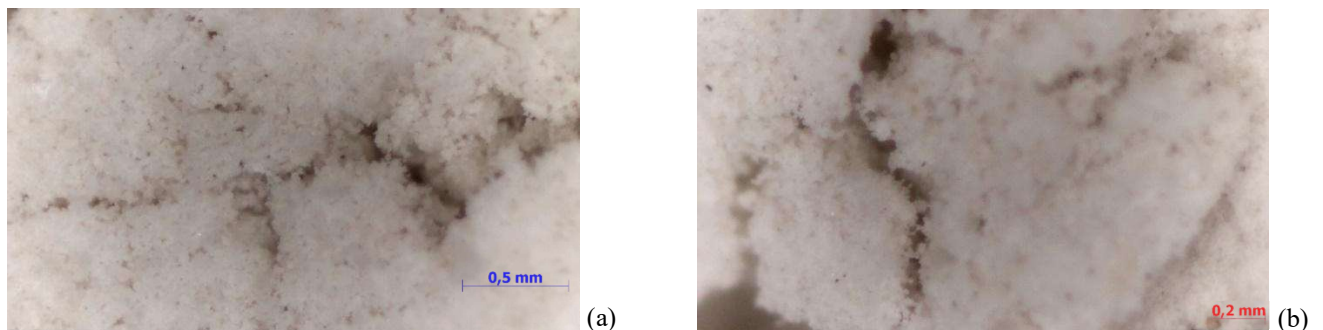


Figura 19: Estereomicroscopia Óptica da amostra P25A90 com aumento 4x e 5x, (a) e (b) *respectivamente*



Analisando as imagens obtidas por M.O., pode-se perceber que a argila natural apresenta um número significativo de impurezas, identificadas por grãos escuros e amarelados, o que indicam a presença de matéria orgânica ou, muito provavelmente, de ferro, visto que pela análise EDS foi possível identificar um teor elevado de Fe, que diminuiu nas amostras modificadas e, provavelmente, está relacionado com a presença de Fe_2O_3 na bentonita. Voltando-se para as argilas modificadas, é perceptível a diminuição do número de grãos de impureza, apresentando uma superfície mais uniforme que a argila natural, o que explica a coloração bem mais clara das amostras modificadas.

É possível inferir que a amostra P25A90 apresenta um menor número de impurezas perceptíveis, o que é refletido em sua coloração mais clara em relação à amostra P25A80. Assim, constata-se que a temperatura de modificação é um fator determinante para a diminuição dessas impurezas e para a descoloração da argila, podendo-se relacionar o aumento da temperatura com a diminuição do teor de impurezas, como era previsto pela literatura (BASTOS ANDRADE, 2016).

4.1.3 Área de Superfície Específica (BET)

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos por meio do BET na análise da área de superfície específica das amostras. Os resultados obtidos foram condizentes com a literatura, uma vez que a área superficial sofreu um aumento significativo com o ataque ácido, com os valores aumentando (antes de atingir um valor crítico) conforme o aumento do tempo da reação de modificação. É válido destacar que o valor encontrado para a argila natural também condiz com os dispostos na literatura, entre 50 e 80 m^2/g (MURRAY, 2007; BASTOS ANDRADE, 2016). Pode-se perceber que ocorreu um aumento da área superficial de 148,52% decorrente da modificação sofrida pela amostra P25A80, e de 164,18% para a modificação sofrida pela P25A90 (dado que as duas são provenientes da argila natural).



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tabela 7: Resultados do BET para amostras natural, P25A80 e P25A90.

Amostra	Natural	P25A80	P25A90
Área Superficial (m ² /g)	77,90	193,60	205,80
Aumento em relação a natural (%)	-	148,52	164,18

A Figura 20 mostra os resultados do experimento em forma de gráfico de barras, de forma a simplificar a interpretação dos dados.

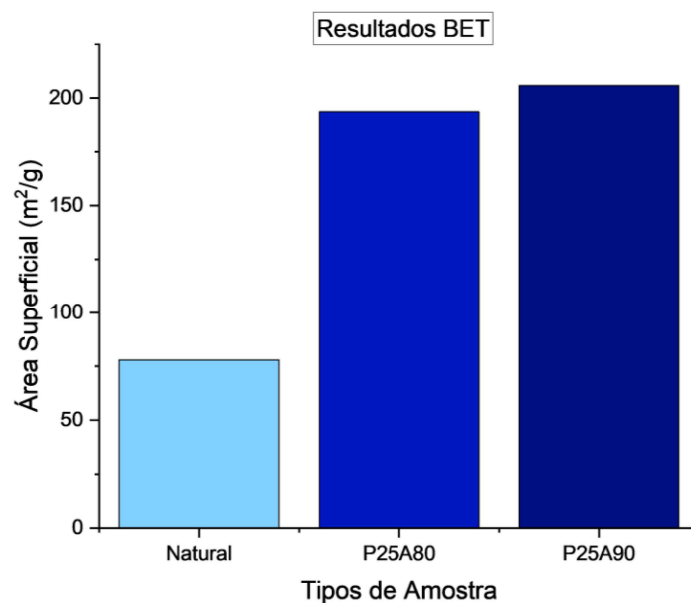


Figura 20: Resultados BET para as três amostras de argila

4.1.4 Limite de Plasticidade

A Figura 21 mostra as esferas conformadas pelo teste de limite de plasticidade. Enquanto a Tabela 8 apresenta os dados obtidos no teste.



Figura 21: Esferas conformadas, P25A80, natural e P25A90, da esquerda para a direita (Acervo do Autor, 2022)



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tabela 8: Resultados do teste de limite de plasticidade

Amostra	Natural	P25A80	P25A90
Massa final esferas(g)	1,44	1,56	1,71
	1,49	1,52	1,63
	1,30	1,45	1,58
	1,22	1,61	1,61
	1,51	1,47	1,60
Média (g)	1,38	1,52	1,62
Aumento Médio (%)	-	10,14	17,39

A Figura 22 apresenta os valores médios da massa final das esferas, em formato de gráfico de barras, para facilitar a visualização dos resultados.

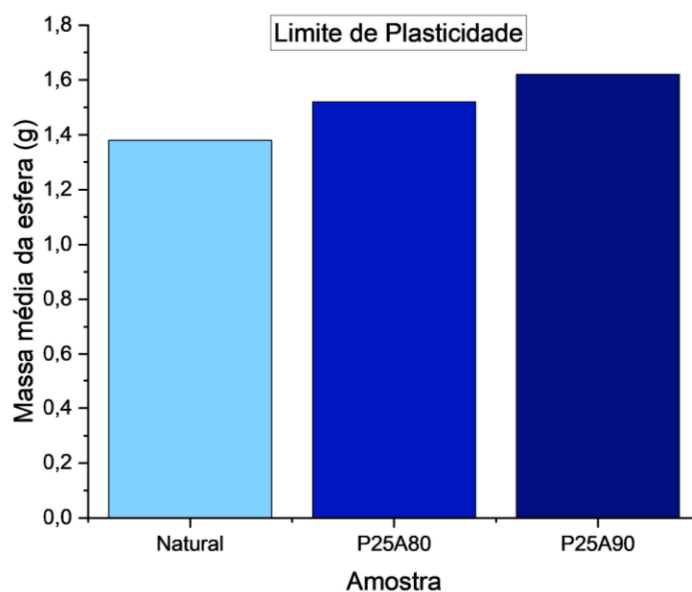


Figura 22: Resultados do teste de Limite de Plasticidade para as três amostras de argila

Percebe-se que as argilas modificadas tiveram um aumento no limite de plasticidade significativo, em relação ao obtido para a argila natural. Isso provavelmente é resultante da lixiviação parcial da folha octaédrica e a provável diminuição de impurezas presentes na estrutura do argilomineral (TEIXEIRA-NETO, 2009).



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nota-se, ainda, que o limite de plasticidade da argila P25A90 tende a ser maior, devido ao ataque realizado ser mais intenso, o que leva a uma maior lixiviação da folha octaédrica da argila.

É válido destacar que o teste foi realizado em quintuplicata, para minimizar os eventuais erros experimentais, ou até mesmo normalizar os erros intrínsecos dos materiais utilizados para a medição. Destaca-se, também, que foi-se utilizado sempre 1g de argila para cada caso, de forma a possibilitar a comparação direta entre cada amostra.

4.1.5 Teor de Umidade

Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9: Resultados do teste de teor de umidade para amostras de argila

Amostra	Natural	P25A80	P25A90
Peso perdido (%)	11,15	10,52	10,29
	11,08	10,49	10,28
	11,11	10,51	10,29
Teor de umidade médio (%)	11,11	10,51	10,29
Redução Média (%)	-	5,40	7,38

A Figura 23 apresenta os valores médios do teor de umidade, em formato de gráfico de barras, para facilitar a visualização dos resultados.

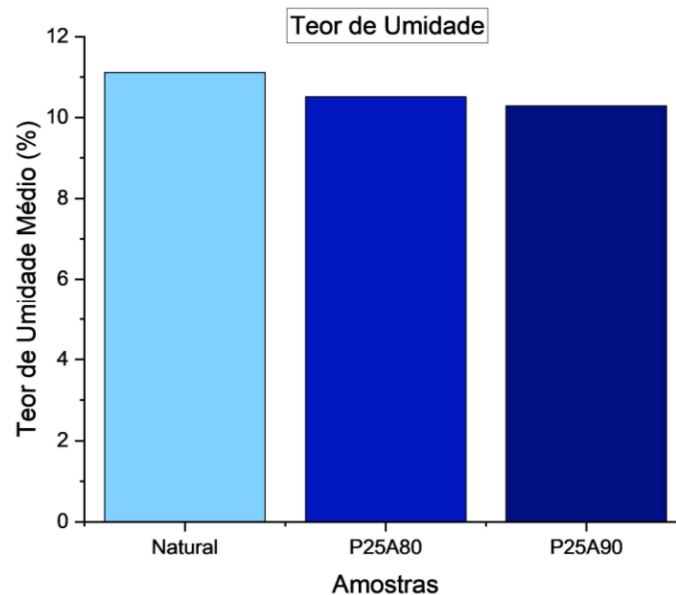


Figura 23: Resultados do teste de Teor de Umidade para as três amostras de argila

Observa-se que os teores de umidade das três amostras testadas apresentam valores próximos, no entanto é perceptível a diminuição do teor de umidade devido à ação do tratamento ácido, e da sua intensidade (no caso da comparação entre a P25A80 e P25A90).

O teor de umidade representa a menor quantidade de água contida nos espaços interlamelares da argila. Era previsto que o teor de umidade sofresse uma diminuição com o tratamento ácido, devido às mudanças microestruturais provocadas, como a destruição parcial de sua estrutura cristalina (PATRÍCIO, 2014).

4.1.6 Difração de raios X (DRX)

A seguir são expostos os resultados dos ensaios de DRX para a argila natural, para a P25A80 e para a P25A90. São feitas comparações entre os difratogramas obtidos, ressaltando que a intensidade dos picos (eixo y) é expresso em uma unidade arbitrária, enquanto que o ângulo de varredura da amostra 2θ (eixo x) é tido em graus.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As curvas obtidas pelo teste estão correspondentes às referências de difratogramas para argilas bentonitas encontradas na literatura, apresentando picos evidentes de montmorilonita para todas as amostras analisadas (VALENZUELA-DIAZ, 2001; KHERROUB et al., 2017). O pico mais intenso e representativo para esse argilomineral está presente em $2\theta = 5,73^\circ$ no gráfico da argila natural, em $2\theta = 7,19^\circ$ para a argila P24A80 e em $2\theta = 5,89^\circ$ para a argila P25A90.

A Tabela 10 apresenta os picos principais da montmorilonita, quartzo e caulinita para as amostras testadas, e seus respectivos ângulos 2θ de ocorrência.

Tabela 10: Principais picos identificados quanto à distância basal (d) e 2θ

Amostras	Natural			P25A80			P25A90		
	d (Å)	2θ (°)	[hkl]	d (Å)	2θ (°)	[hkl]	d (Å)	2θ (°)	[hkl]
Montmorilonita	15,55	5,73	001	12,27	7,19	001	15,00	5,89	001
Quartzo	3,35	26,62	10-1	3,35	26,62	10-1	3,35	26,62	10-1
Caulinita	7,24	12,21	001	7,13	12,39	001	7,13	12,39	001

Observa-se uma redução do espaço interlamelar indicado por $d_{(001)}$ do pico mais intenso da montmorilonita provocados por ambos os processos de modificação. Já a caulinita e o quartzo não apresentaram alterações nos valores de d para seus picos mais representativos, não ocorrendo deslocamento ou alargamento significativos dos picos mais intensos.

As Figuras abaixo apresentam os difratogramas das amostras em questão, além de uma comparação entre elas, sendo feita de par em par. Além disso, é disposto também um gráfico com as três curvas deslocadas, possibilitando uma visualização das três amostras de maneira simultânea.

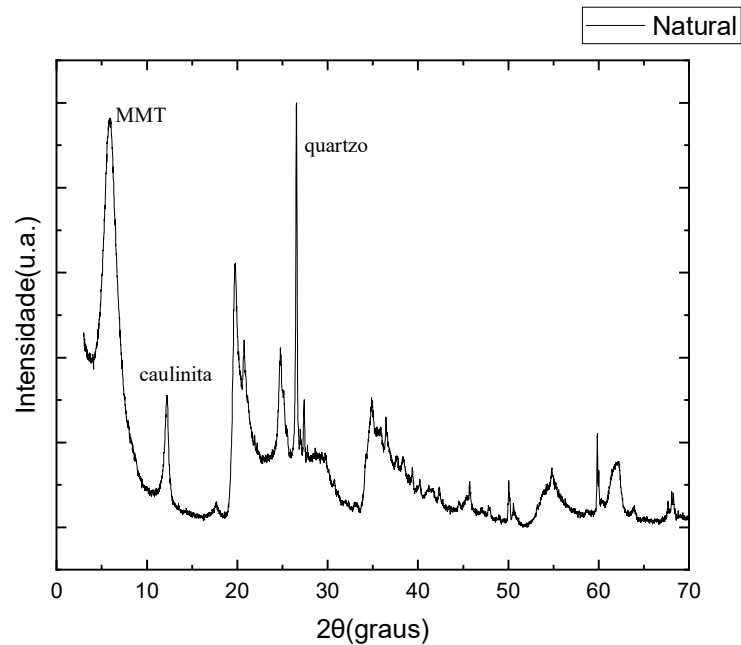


Figura 24: Difratoograma da amostra de argila natural

A Figura 24 apresenta um gráfico com curvas muito semelhantes às encontradas na literatura, sobretudo em questão da localização dos seus picos mais proeminentes, o que indica que a composição da argila natural é muito próxima a bentonita “padrão” encontrada nas referências (VALENZUELA-DIAZ, 2001; KHERROUB et al., 2017).

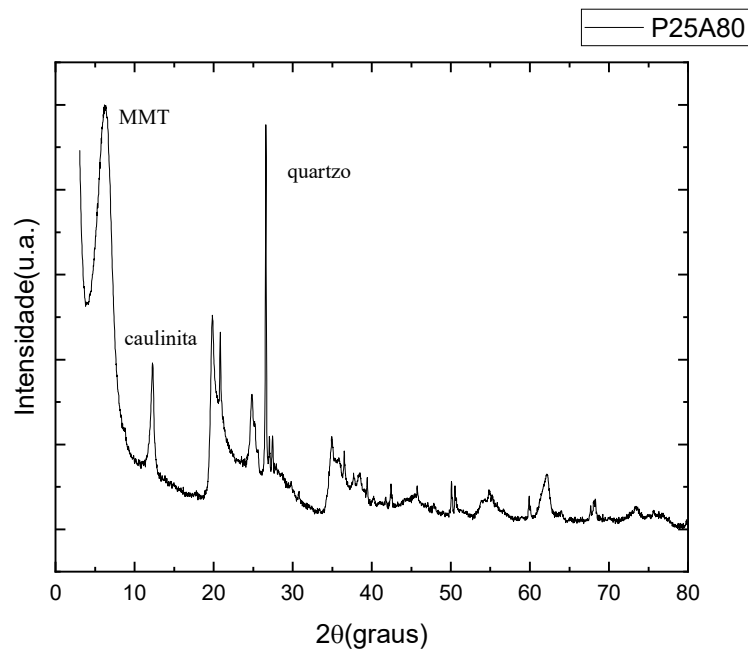


Figura 25: Difratoograma para a amostra P25A80

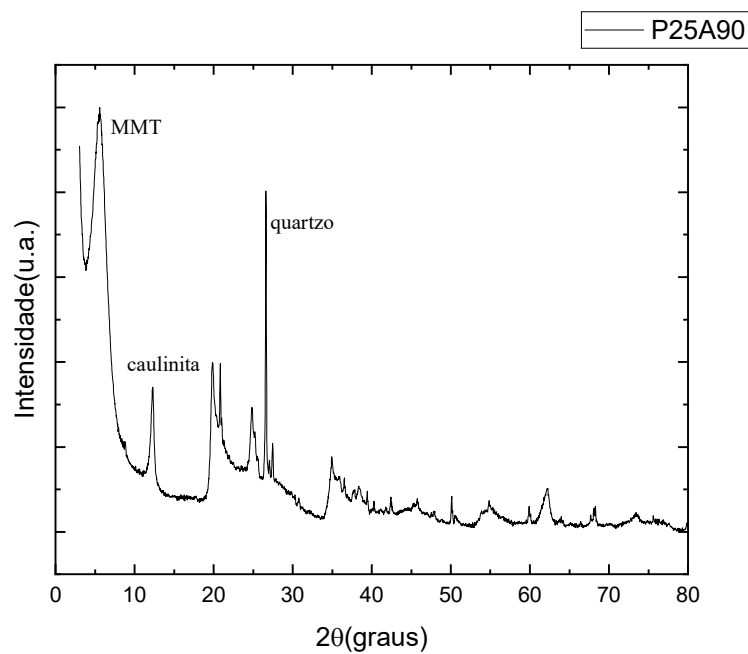


Figura 26: Difratoograma para a amostra P25A90



Para um melhor estudo dos efeitos da modificação ácida na argila bentonita, foi feita uma comparação entre as curvas das amostras modificadas e a amostra natural, conforme mostrado nas figuras a seguir:

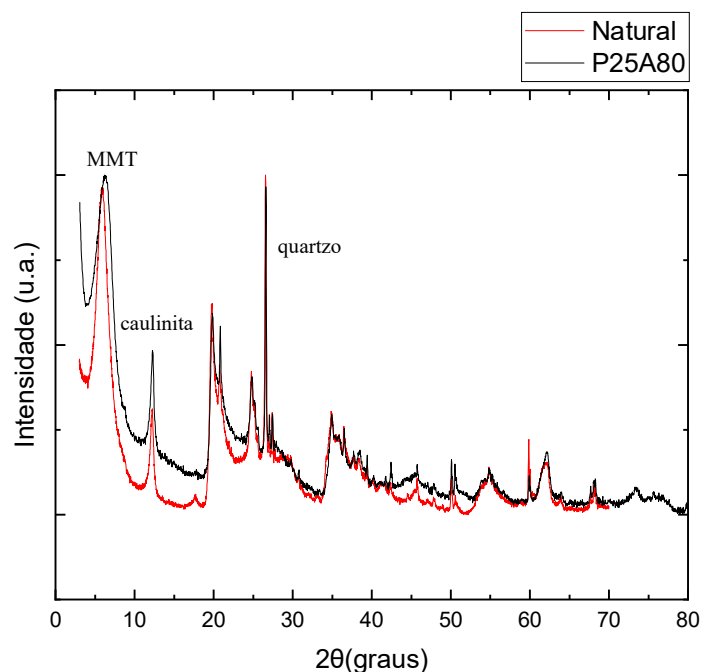


Figura 27: curvas referentes a P25A80 e natural em mesmo gráfico

Por meio da Figura 27, percebe-se que os picos (da argila P25A80) foram deslocados para a direita (em relação aos da argila natural), o que leva a crer que a distância basal foi reduzida, pois ocorreu uma redução do valor de “d” dos picos representativos (indicado pelo aumento do valor de 2θ). Isso é notável no pico principal da montmorilonita $d_{(001)}$, que indica uma redução do espaço interlamelar e que pode apontar o sucesso do processo de modificação.

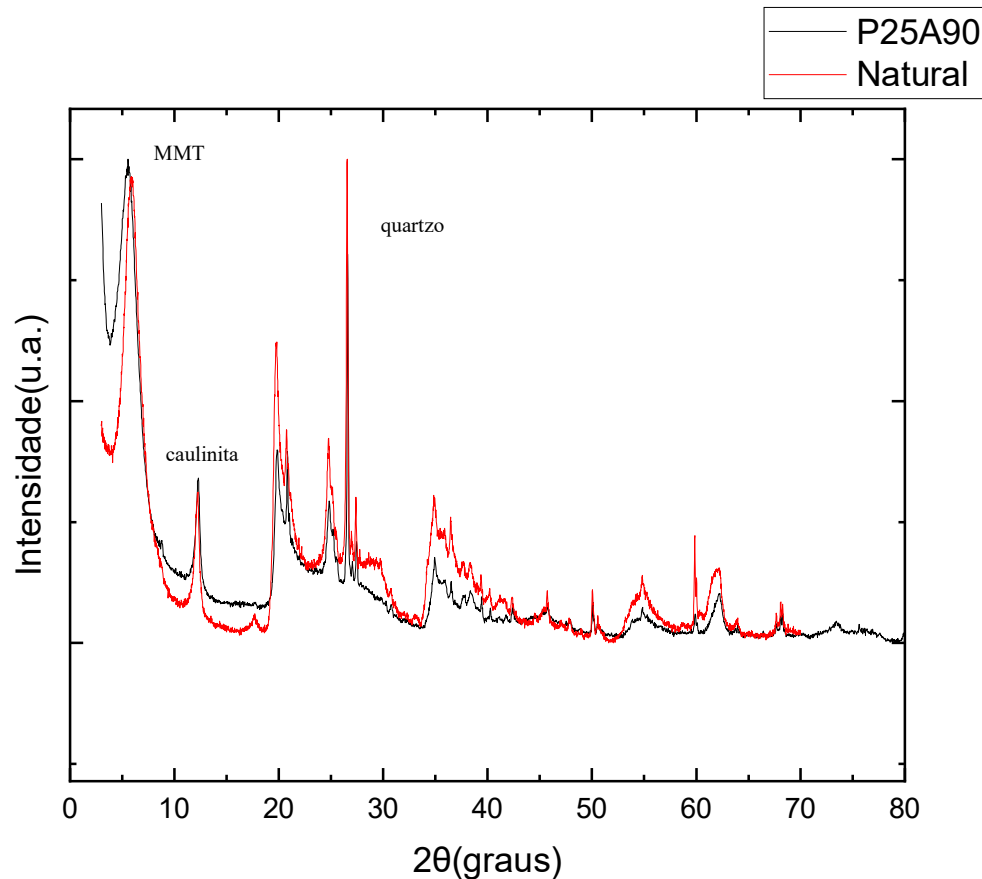


Figura 28: Curvas referentes a P25A90 e natural em mesmo gráfico

Na Figura 28, também pode-se perceber um deslocamento dos picos da argila modificada P25A90 para a direita, em relação aos da argila natural. No entanto, esse deslocamento não é tão proeminente para o pico mais intenso da montmorilonita, como é para o caso da P25A80 (podendo considerar que esse pico permanece no mesmo local).

Com o auxílio do software “Highscore Plus”, foi possível identificar a presença de quartzo, montmorilonita e caulinita. O software em questão também possibilitou comparar o difratograma das três amostras de argila, evidenciando o deslocamento dos picos entre as amostras, além de indicar a presença dos minerais citados anteriormente nas três amostras.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A Figura 29, destacada abaixo, mostra a comparação entre as curvas P25A80 e P25A90 feita pelo “Highscore Plus”. Já a Figura 30, apresenta as 3 curvas plotadas em mesmo gráfico (com translação em relação ao eixo Y).

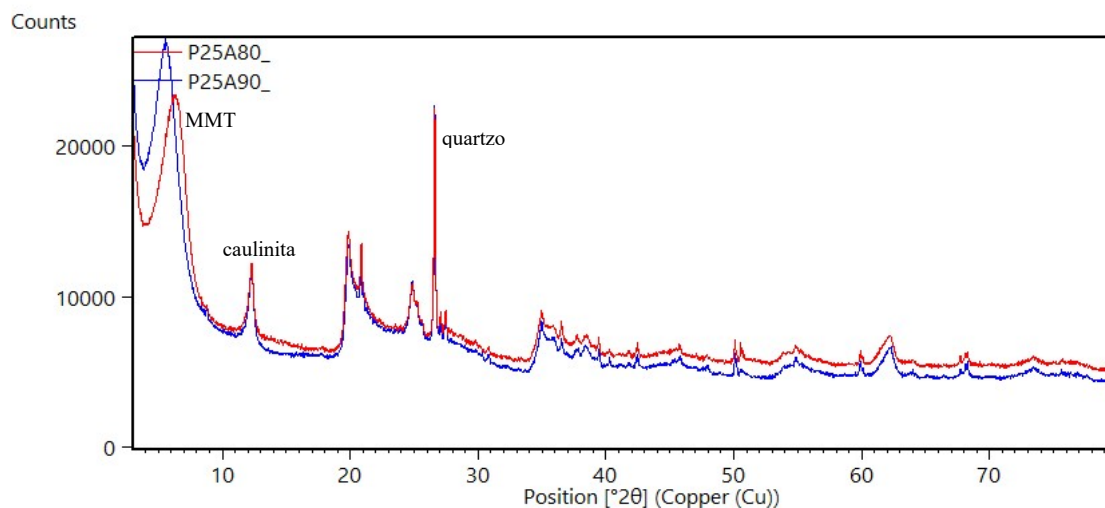


Figura 29: Curvas de P25A80 e P25A90 em mesmo gráfico

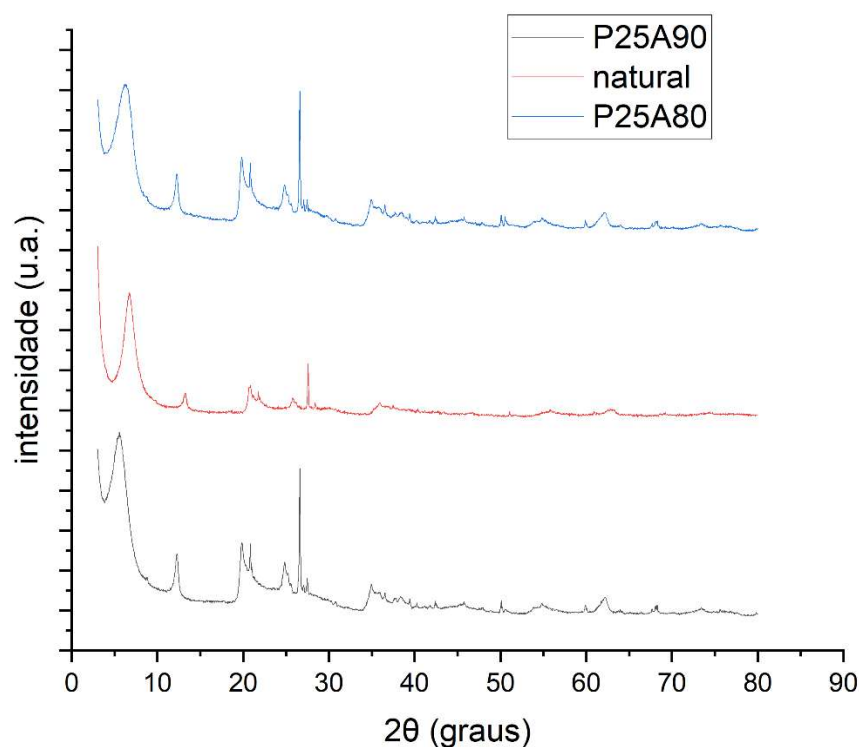


Figura 30: Curvas de todas as amostras em mesmo gráfico



A partir da análise da Figura 29, é possível dizer que as amostras P25A80 e P25A90 apresentam grande compatibilidade, com o deslocamento do pico da montmorilonita sendo destacável.

É necessário destacar que o método de modificação usado na amostra P25A90 apresentou uma melhor “purificação” da argila natural, com ela apresentando uma grande diminuição da intensidade dos picos de quartzo, sobretudo, ao mesmo tempo em que mantém a intensidade alta dos picos correspondentes a montmorilonita. Pode-se interpretar que ocorreu uma diminuição grande da intensidade dos picos de fases consideradas impurezas ou referentes a minerais acessórios, sem descaracterizar a estrutura da montmorilonita. Pode-se dizer que o aumento da temperatura de ativação de 80 para 90 °C torna o ataque ácido mais intenso e seletivo: reduz ainda mais as fases acessórias de quartzo e caulinita, ao mesmo tempo que mantém uma alta desordem e a fragmentação da montmorilonita (que pode ser visto pelos picos largos), eleva a área superficial e reforça a purificação da bentonita, sem destruir a estrutura esmectítica, que continua responsável pela boa capacidade adsortiva do material, e apresenta-se em uma intensidade superior às outras amostras.

Com a finalidade de realizar uma comparação mais rigorosa entre as amostras, foi calculado o FWHM (*full width at half maximum*) das fases cristalinas principais (montmorilonita, quartzo e caulinita). A Figura 31 mostra o método utilizado para calcular o FWHM a partir do software origin, utilizando o pico do quartzo na amostra P25A90 como exemplo.

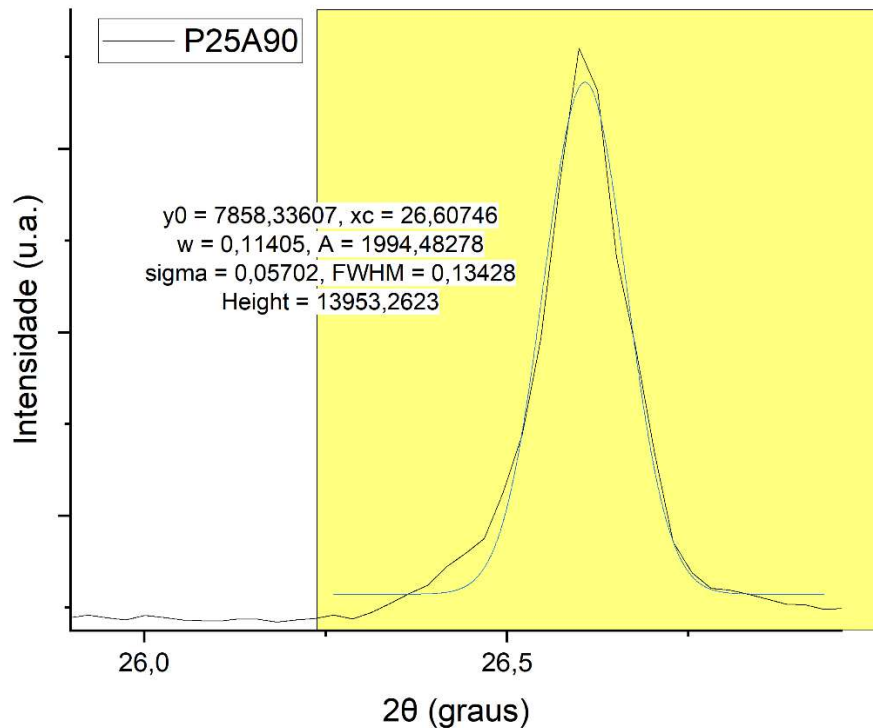


Figura 31: Cálculo de FWHM para o pico de quartzo na amostra P25A90

Tabela 11: Valores de FWHM calculados por meio do Origin

Amostras	Natural	P25A80	P25A90
FWHM (graus)			
Montmorilonita	1,46	2,56	2,15
Quartzo	0,12	0,14	0,13
Caulinita	0,39	0,55	0,51

Pode-se dizer que os valores de FWHM obtidos para a montmorilonita mostram um alargamento expressivo do pico após o tratamento ácido, passando de 1,46 na amostra natural para 2,56 em P25A80 e 2,15 em P25A90. Esse aumento de largura à meia altura indica redução do tamanho de cristalito e/ou incremento da desordem cristalina da fase esmectítica, o que é coerente com a ação do ácido sobre as lamelas e com a remoção de cátions estruturais indicada pelas análises de EDS, por exemplo. O comportamento acompanha o aumento da área superficial medida por BET (de 77,9 m²/g para 193,6 e



205,8 m²/g), sugerindo que a fragmentação e a parcial amorfização da montmorilonita contribuem para a geração de novas superfícies e poros acessíveis.

Para o quartzo, o FWHM praticamente não se altera (0,12–0,14 °), indicando que essa fase permanece estruturalmente estável mesmo após a ativação, como esperado para um mineral mais resistente ao ataque ácido.

Já a caulinita apresenta um alargamento moderado dos picos (0,39 ° para 0,55 e 0,51 °), evidenciando que também sofre alguma desorganização, embora em menor intensidade que a montmorilonita.

A diferença entre os valores de P25A80 e P25A90 é relativamente pequena e deve ser interpretada de forma qualitativa, podendo refletir tanto variações sutis na extensão da desordem gerada quanto limitações do método simplificado (sem refinamento de Rietveld nem correção rigorosa do alargamento instrumental, por exemplo) de determinação do FWHM. O que o teste realmente indica é que ambas as amostras ativadas apresentam picos significativamente mais largos que a bentonita natural, em concordância com os demais ensaios.

Sendo assim, o a análise do DRX permitiu observar as mudanças estruturais causadas pelas modificações ácidas realizadas na argila bentonita, que ocorreram de modo a não agredir significativamente a estrutura principal do material (montmorilonita).

4.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A seguir estão dispostos os gráficos TGA das amostras P25A80, P25A90 e natural, buscando uma comparação das três e determinar os responsáveis pelas deturpações mais proeminentes dos valores de porcentagem mássica.

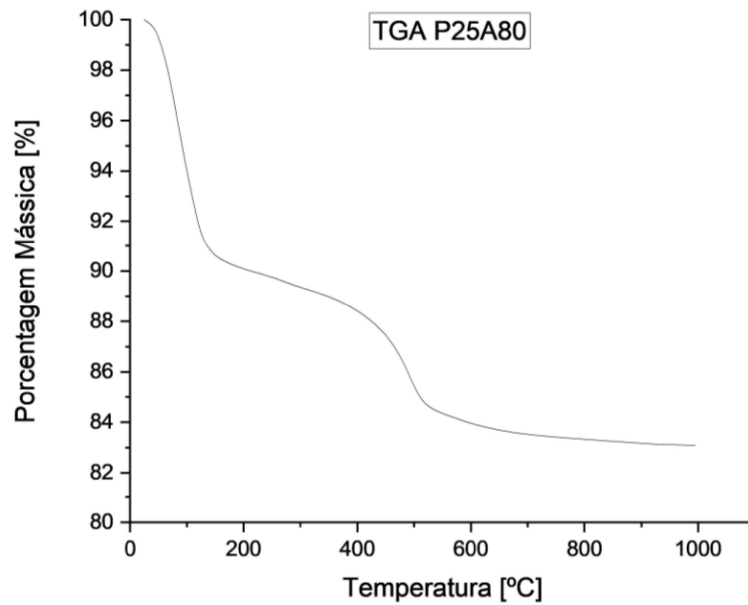


Figura 32: Gráfico TGA para P25A80

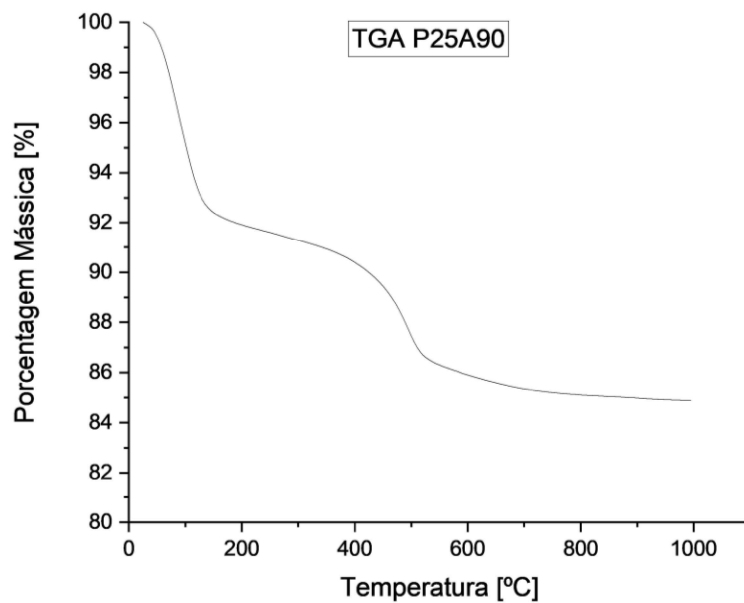


Figura 33: Gráfico TGA para P25A90

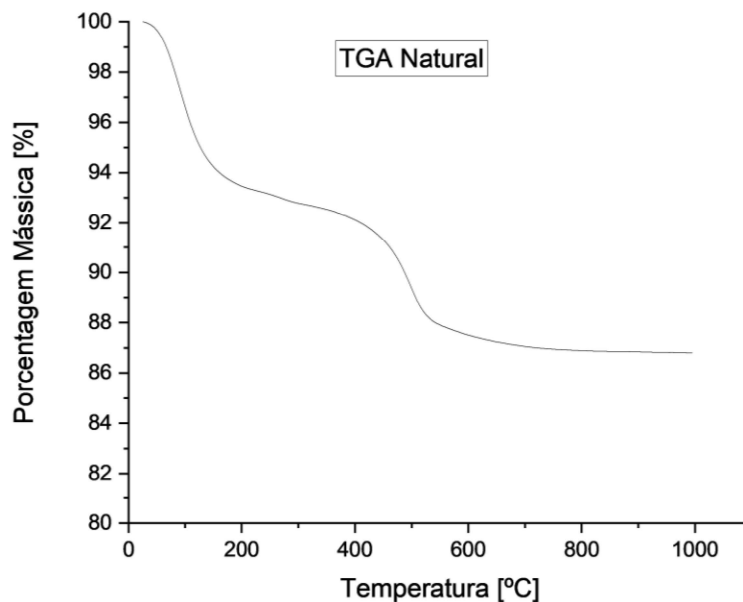


Figura 34: Gráfico TGA argila natural

Por meio de uma análise simples, percebe-se que os três gráficos apresentam uma aparência semelhante, com faixas de temperaturas muito parecidas para as quedas de porcentagem mássica mais proeminentes, sendo válido destacar que o “desenho” do gráfico é extremamente semelhante aos encontrados na literatura em se tratando de bentonita cálcica (SANTOS et al, 2002; LEITE et al, 2008; KUMARASAMY et al, 2022).

A primeira grande queda do gráfico ocorre em uma faixa entre 50°C e 200°C e é relativa à água que está nas camadas entre as folhas de silicato, que são somadas à água adsorvida na superfície da argila, percebe-se que a amostra P25A80 apresenta uma maior queda nessa primeira faixa de temperatura (cerca de 10%), o que indica um maior teor de água presente nessa amostra. Já a faixa entre 400°C e 600°C é associada à perda das hidroxilas estruturais, em uma possível desagregação da estrutura das folhas estruturais da argila, além de poder indicar a presença de caulinita. A queda mais suave que ocorre após 600°C pode ser atribuída à presença de quartzo na estrutura e a uma possível destruição de seu reticulado nessa faixa de temperatura (SANTOS et al, 2002; KUMARASAMY et al, 2022).



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O gráfico abaixo apresenta as três curvas transladadas no eixo Y, de forma a evidenciar que todas elas apresentam quedas nas mesmas regiões, apresentando diminuição de massa nas mesmas faixas de temperatura.

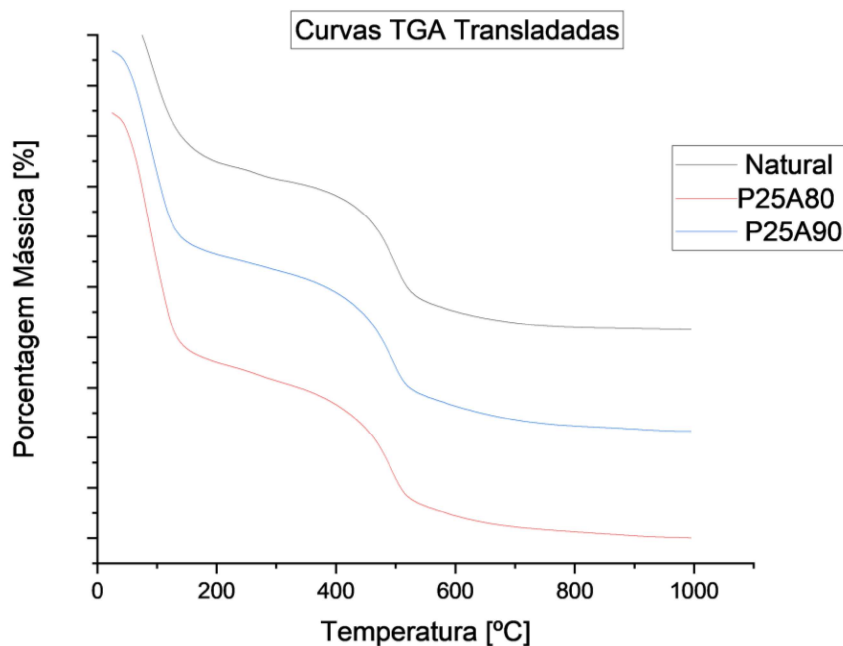


Figura 35: Gráfico TGA de todas as argilas estudadas transladadas no eixo Y.

Pode-se afirmar que as amostras analisadas apresentam composição semelhante, apresentando curva TGA característica de argilas com predominância de montmorilonita, além de apresentarem evidências de quartzo e caulinita em sua composição, o que corrobora com as afirmações feitas pela análise dos resultados do DRX.

O aumento da temperatura na modificação da argila promoveu uma ligeira redução das perdas de massa observadas nas curvas de TGA, sobretudo na faixa inicial associada à remoção de água adsorvida e de moléculas mais fracamente ligadas, indicando menor teor dessas espécies nas amostras tratadas. Ainda que as três curvas apresentem etapas de decomposição em faixas de temperatura semelhantes – o que evidencia manutenção do tipo de fases presentes –, nota-se que a amostra P25A90 perde menos massa que a P25A80 e que a argila natural, sugerindo que o tratamento em 90 °C



favorece uma purificação mais intensa e a eliminação de grupos voláteis sem alterar o padrão térmico global do material.

4.2 Testes Referentes ao Biodiesel, Óleo OPC e Óleo Purificado.

4.2.1 Aspecto e Coloração

Após o processo de filtragem do óleo pós-consumo de soja e sua posterior purificação realizada com o auxílio das argilas natural e modificadas (P25A80 e P25A90) resultou nas amostras OSN, OS80 e OS80, respectivamente. Foi possível analisar o aspecto das amostras obtidas, percebendo qual das argilas desempenhou melhor o papel de adsorvente, ou seja, foi responsável por clarear o OPC da melhor forma.

A Figura 36 abaixo mostra a imagem das três amostras de óleo pós-consumo purificado, lado a lado, possibilitando a comparação entre elas.

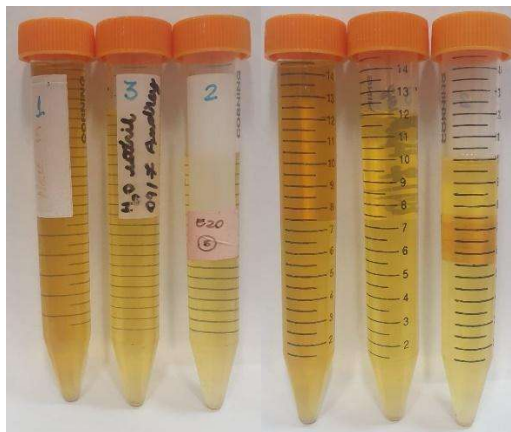


Figura 36: Amostras de óleo purificadas, OSN, OS80 e OS90, respectivamente (Acervo do Autor, 2023)

É possível perceber que todas as amostras não apresentam impurezas significativas a olho nu, o que pode significar que as argilas desempenharam satisfatoriamente o seu papel de adsorvente. Comparando-se as três amostras, pode-se perceber que a amostra OS90 apresenta uma coloração ligeiramente mais clara que a



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

OS80, e que ambas apresentam uma coloração notoriamente mais clara que a amostra OSN.

Essa análise preliminar permitiu julgar que a argila P25A90 apresenta-se como a melhor candidata para a purificação do óleo, então a amostra de óleo OS90 foi produzida em maior escala para ser utilizada como matéria prima do biodiesel. Mas, é importante destacar que todas as argilas apresentaram um resultado satisfatório, com as amostras de óleo OS80 e OS90 apresentando coloração e aspecto muito semelhante a um óleo de soja novo “in natura”.

A coloração mais clara da amostra OS90 indica uma maior capacidade da argila P25A90 de purificar o óleo, o que indica, mais uma vez, que o aumento da temperatura de modificação ácida pode gerar uma argila com propriedades adsorptivas mais proeminentes.

4.2.2 Índice de Acidez

Os testes de índice de acidez foram realizados em duplicata, buscando obter uma maior exatidão nos dados apresentados. A tabela 12 abaixo apresenta os resultados obtidos para as amostras de óleo de soja.

Tabela 12: Resultados do teste de índice de acidez para as amostras de óleo

Amostra	OSN	OS80	OS90	OF
IA medido	0,55%	0,68%	0,79%	0,62%
	0,59%	0,74%	0,97%	0,52%
IA médio	0,57%	0,71%	0,88%	0,57%

A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.

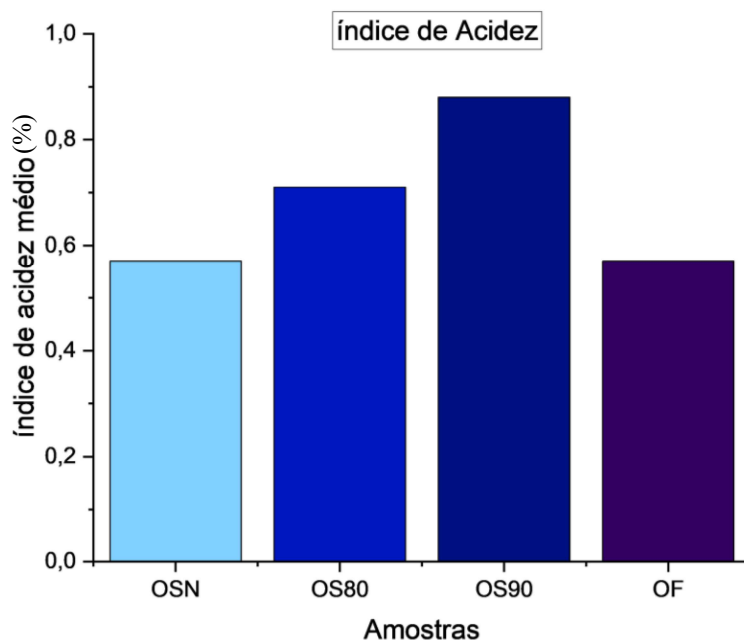


Figura 37: Resultados do Teste de índice de Acidez para as amostras de óleo

A partir dos dados obtidos, pode-se perceber que todas as amostras apresentaram valores de acidez superiores ao valor máximo (0,3%) permitido pela ANVISA para óleos de soja novos e próprios para consumo. Tal fato pode ser decorrente da degradação sofrida pelo óleo na sua utilização para fritura de alimentos e, no caso das amostras OS80 e OS90, pela utilização da argila modificada com ácido na purificação e clareamento do óleo. O que explica os valores de acidez semelhantes para a amostra OSN (purificado com argila natural) e OF (somente filtrado), que são inferiores aos valores encontrados para as amostras nas quais foram utilizadas as argilas modificadas.

Vale destacar ainda que o valor de acidez encontrado para OS90 foi o maior dentre todas as amostras analisadas, o que pode significar que a maior temperatura utilizada na modificação da argila P25A90 levou a um aumento do teor ácido residual dessa argila.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tabela 13: Resultados do teste de índice de acidez para as amostras de biodiesel

Amostra	BN	B80	B90	BU
IA medido (mg KOH/g)	1,133	1,039	1,089	2,922
	1,100	1,650	0,880	2,289
	1,079	1,683	0,570	2,289
IA médio (mg KOH/g)	1,104	1,457	0,846	2,500

A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.

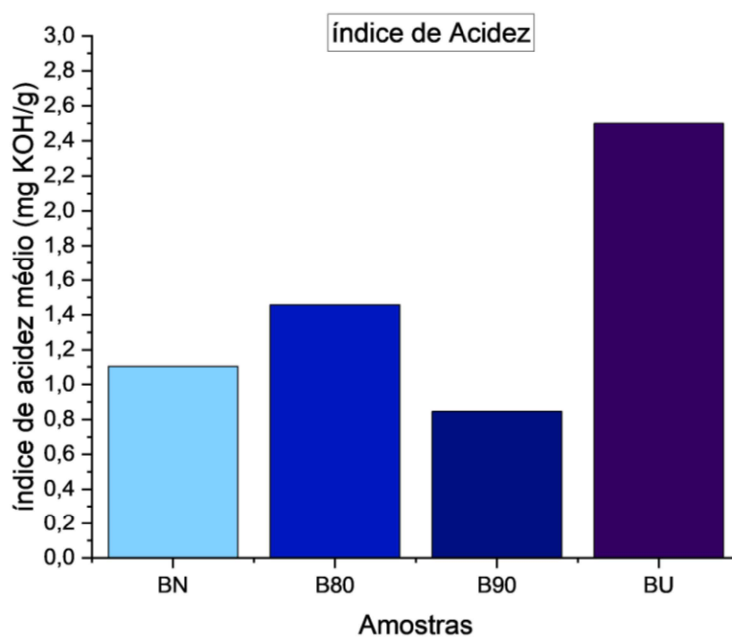


Figura 38: Resultados do Teste de índice de Acidez para as amostras de biodiesel

A partir dos dados apresentados na Tabela 14, percebe-se que todas as amostras de biodiesel apresentam índice de acidez superior ao estabelecido pela ANP nº 857/2021 (0,5 mg KOH/g). O fato de o óleo utilizado para a produção do biodiesel ter sido o OPC apenas filtrado (OF) pode ser um dos principais fatores para esse nível maior de acidez.



É necessário destacar que a amostra que apresentou o valor médio mais próximo do exigido é a B90, o que indica um alto poder de adsorção de impurezas – que permanecem no biodiesel após a transesterificação – associado a argila P25A90. Em contrapartida, a amostra BU apresentou o maior índice de acidez, o que pode ser relacionado com a menor capacidade da lavagem úmida de eliminar as impurezas que contribuem para a acidificação do biodiesel, sendo preciso despende uma maior quantidade de água para a redução desse parâmetro (o que não seria viável ambientalmente).

Ademais, é importante ressaltar que a titulação não é um processo muito preciso, tendo apenas uma casa decimal de precisão, o que faz com que esse teste apresente certos erros experimentais consideráveis, sendo importante para analisar a diferença entre as amostras de biodiesel.

O aumento da temperatura na modificação ácida da argila refletiu diretamente no índice de acidez, evidenciando maior capacidade adsorptiva da amostra P25A90 em relação à argila natural e à P25A80. A amostra tratada a 90 °C foi a que proporcionou maior redução da acidez do óleo/biodiesel, resultado coerente com seu maior aumento de área superficial e com o grau mais elevado de desordem estrutural observado nas caracterizações físicas. Esses fatores ampliam o número de sítios ativos disponíveis para interação com ácidos graxos livres, tornando a P25A90 o material mais eficiente para a remoção dessas espécies ácidas no sistema estudado.

4.2.3 Índice de saponificação

O teste de índice de saponificação foi realizado em triplicata, buscando uma mitigação dos possíveis erros experimentais. A titulação em branco também foi realizada três vezes, utilizando-se a média dos três volumes na Equação 4, para o valor de V_b . Os resultados do teste de saponificação estão dispostos na Tabela 14, abaixo.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tabela 14: Resultados do teste de índice de saponificação para o óleo

Amostra	OSN	OS80	OS90	OF
IS (mg KOH/g)	75,46	100,62	93,5	42,25
	77,77	99,50	96,93	47,20
	82,25	99,67	96,93	68,57
IS médio (mg KOH/g)	78,49	99,93	95,79	52,67

A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.

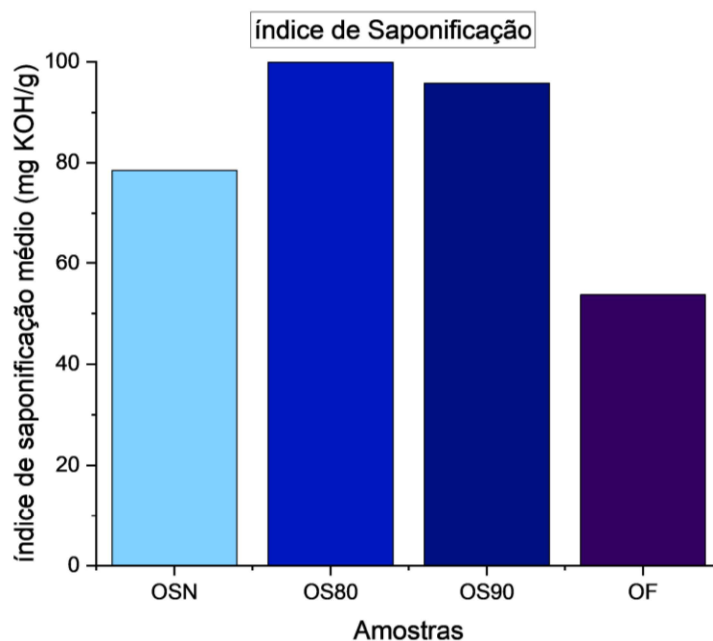


Figura 39: Resultados do Teste de índice de Saponificação para as amostras de óleo

Os resultados expressos na Tabela 14 indicam que as amostras de óleo purificado com argila, tanto natural como modificada, apresentam um maior índice de saponificação, sendo assim apresentam uma maior tendência de formar sabão. Isso explica a maior dificuldade de realizar o processo de transesterificação utilizando essas amostras, sendo necessário investigar uma temperatura ideal para a realização da reação com metanol e



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

novas proporções de NaOH. Em contrapartida, o índice de saponificação reduzido do óleo OF permite a realização da reação em questão sem um controle tão rigoroso da temperatura, e ocorreu facilmente na temperatura de 55 °C.

Esses dados foram determinantes para a escolha do óleo que seria usado para a obtenção do biodiesel, já que não estavam disponíveis aquecedores capazes de manter uma temperatura menor do que 50 °C de maneira estável, o que fez necessário a utilização do OF, visto que foi o óleo que apresentou o melhor desempenho na formação do biodiesel.

A Tabela 15, a seguir, apresenta os valores encontrados para o teste de índice de saponificação para as amostras de biodiesel

Tabela 15: Resultados do teste de índice de saponificação para o biodiesel

Amostra	BN	B80	B90	BU
IS (mg KOH/g)	86,020	156,145	147,730	189,805
	100,045	170,170	153,340	181,390
	116,875	164,560	156,145	189,805
IS médio (mg KOH/g)	100,980	163,625	152,405	187,000

A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.

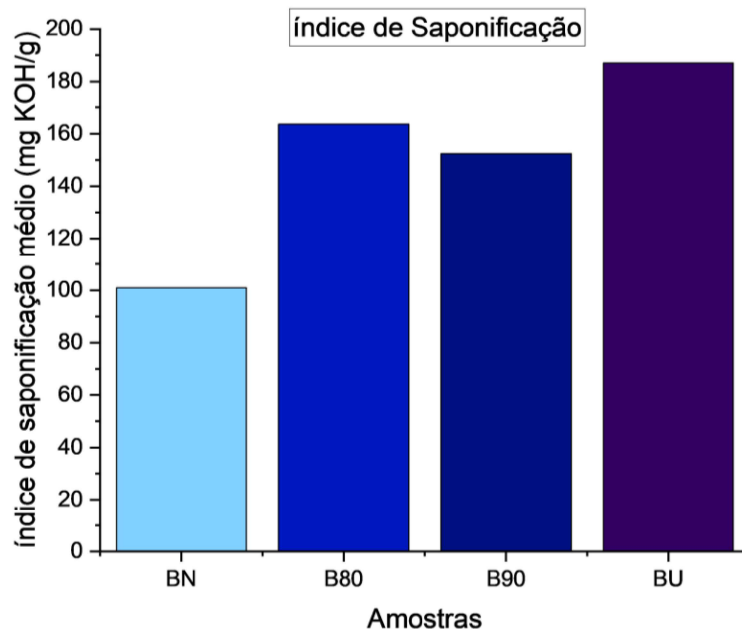


Figura 40: Resultados do Teste de índice de Saponificação para as amostras de biodiesel

O teste de índice de saponificação para as amostras de biodiesel foi realizado com o intuito de verificar se o biodiesel produzido apresentaria um valor muito elevado de tal parâmetro, o que pode interferir em sua qualidade de forma sutil (indica a presença de ácidos graxos livres). Como o teste apresenta um alto nível de incerteza, pode-se considerar que o índice de saponificação se manteve em uma mesma ordem de grandeza para as amostras testadas, não apresentando grandes diferenças entre si. Além disso, pode-se considerar que os valores encontrados fortalecem a ideia de ter-se produzido amostras de biodiesel de qualidade, já que estão próximos ao encontrado na literatura (161,5 mg KOH/g) em um biodiesel obtido a partir de óleo de amendoim refinado, e que foi caracterizado pela autora como abrangente às normas da ANP (BELLÉ, 2016).

É de suma importância enfatizar que o processo de titulação realizado nesse teste apresenta pouca precisão, com apenas 1 casa decimal. Isso é acentuado com a utilização de uma quantidade reduzida de amostra (cerca de 1 grama, o que leva a uma “viragem” mais rápida, que aumenta os erros provenientes do reflexo humano), já que o processo utilizado para a produção de biodiesel e óleo são feitos em pequenas escalas, de forma a controlar melhor o processo em laboratório, o que gera uma pequena quantidade de



amostras. Sendo assim, os valores apresentados não apresentam um grau de confiabilidade muito elevado, sendo efetivos para a comparação entre as amostras e não para a obtenção de índices completamente precisos.

A comparação entre as amostras leva a uma conclusão parecida com a do índice de acidez, no qual a P25A90 seria a argila mais indicada para a purificação, reforçando o efeito o aumento da temperatura do processo de modificação no afloramento das propriedades adsorptivas.

4.2.4 Densidade

Foi realizado o cálculo da densidade em triplicata, buscando uma maior exatidão experimental. Os resultados para as amostras de óleo estão dispostos na Tabela 16, abaixo:

Tabela 16: Resultados do teste de densidade para as amostras de óleo

Amostra	OSN	OS80	OS90	OF
Densidade (g/mL)	0,83	0,9	0,86	0,96
	0,94	0,88	0,9	0,95
	0,92	0,88	0,83	0,93
valor médio (g/mL)	0,9	0,89	0,86	0,95

A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

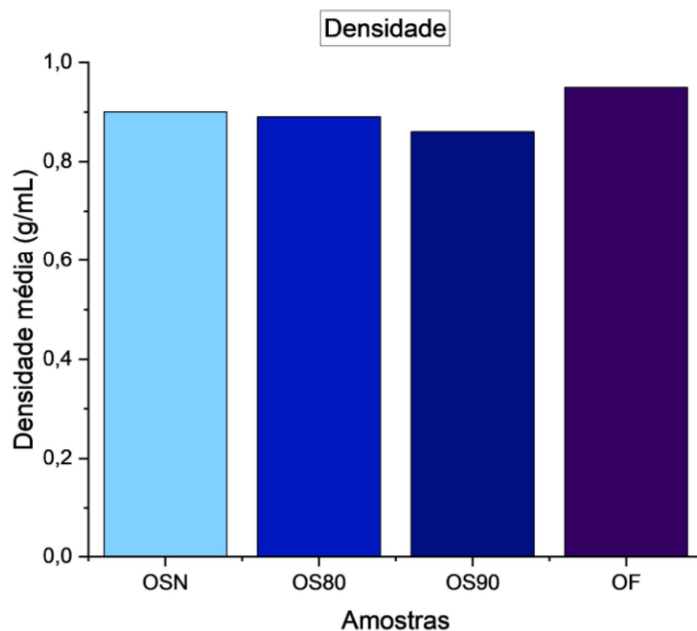


Figura 41: Resultados do Teste de Densidade para as amostras de óleo

A partir da análise dos dados mostrados acima, pode-se perceber que as amostras de óleo apresentaram valores de densidade médios que se aproximam muito do valor médio para o óleo de soja “in natura” (cerca de 0,92 g/mL à 20°C).

É válido destacar também que a amostra OF (óleo sujo que passou somente pelo processo de filtragem) apresenta valor médio superior às demais amostras de óleo em questão, o que pode indicar que o processo de purificação utilizando as amostras da argila bentonita, tanto natural quanto modificada, é efetivo e pode retirar substâncias provenientes do processo de fritura de alimentos. Os resultados para as amostras de biodiesel estão dispostos na Tabela 17, abaixo:

Tabela 17: Resultados do teste de densidade para as amostras de biodiesel

Amostra	BN	B80	B90	BU
	0,78	0,77	0,76	0,8
Densidade (g/mL)	0,82	0,87	0,77	0,84
	0,82	0,86	0,78	0,82
valor médio (g/mL)	0,81	0,83	0,77	0,82



A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.

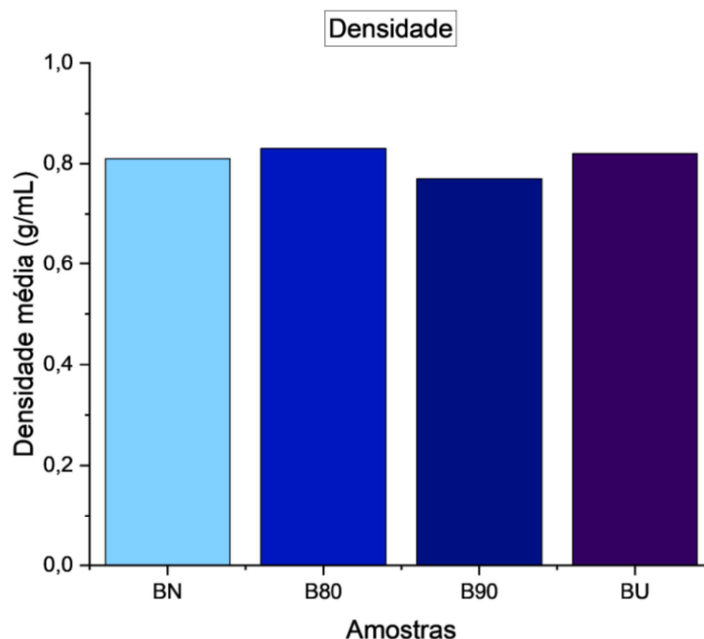


Figura 42: Resultados do Teste de Densidade para as amostras de biodiesel

Os valores médios encontrados para as amostras de biodiesel se aproximam à faixa colocada como padrão pela ANP (0,85 g/mL a 0,9 g/mL). É válido destacar que as amostras de biodiesel apresentam densidade média inferior ao óleo que foi utilizado na sua produção (óleo OF), o que pode indicar que os processos de transesterificação associados com a lavagem (tanto por via úmida quanto por “dry wash”) foram efetivos.

Considerando as incertezas experimentais intrínsecas ao experimento, pode-se considerar que as amostras possuem valores que se enquadram no valor tido como padrão, mostrando que potenciais impurezas foram retiradas do produto, não ocorrendo uma discrepância significativa em sua densidade.

4.2.5 Teor de Água

A tabela 18, abaixo, apresenta os valores encontrados para a massa de óleo e biodiesel, antes e após a “secagem”, utilizados para o cálculo do teor de água.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tabela 18: Resultados do teste de teor de água

Amostra	Massa úmida (g)	Massa seca (g)	Diferença (%)	Teor de água (mg H ₂ O/kg amostra)
OS90	30,7409	30,7345	0,0208	208,1917
OS80	37,9520	37,9410	0,0290	289,8398
OSN	37,8021	37,7920	0,0267	267,1809
OF	36,6332	36,6229	0,0281	281,1657
BU	31,1944	31,1452	0,1577	1577,206
B90	25,4947	25,4793	0,0604	604,0471
B80	19,7928	19,7604	0,0677	677,0139
BN	38,1366	38,1126	0,0682	681,7598

A Figura a seguir apresenta os resultados em formato de gráfico de barras, facilitando a visualização.

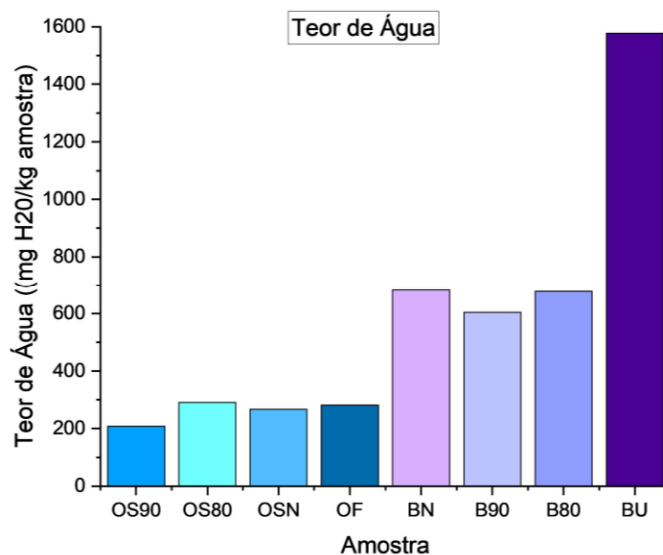


Figura 43: Resultados do Teste de Teor de Água

A partir da análise do teste de teor de umidade, pode-se perceber que, dentre as amostras de óleo, a que apresenta o menor teor de água é a qual utilizou-se a argila P25A90, assim como o biodiesel que apresentou o menor valor desse parâmetro foi aquele



no qual foi utilizada essa mesma argila. Isso pode ser considerado como decorrente da maior capacidade de adsorção da amostra P25A90, o que corrobora com os resultados dos testes anteriores.

Focando-se nas amostras de biodiesel, pode-se constatar que a lavagem por via úmida leva a um teor de água muito superior ao visto nas amostras nas quais foi empregado o processo de *dry wash*, que se mostrou muito efetivo em comparação ao processo tradicional de lavagem. Ainda é necessário destacar que nenhuma das amostras de biodiesel alcançou o teor de água permitido pela ANP (200 mg/Kg), sendo que o valor mais próximo foi de 604,0471 mg/Kg da amostra B90. Uma alternativa para a diminuição desse valor seria a utilização do óleo OS90 para a realização da reação de transesterificação, o que requer um estudo mais aprofundado do processo.

O aumento da temperatura na modificação da argila mostrou efeito claro sobre o teor de água das amostras. Os óleos tratados com a argila modificada a 90 °C (OS90) apresentaram menor teor de água que aqueles tratados a 80 °C (OS80) e que o óleo sem tratamento com argila, indicando maior capacidade de remoção de umidade pela P25A90. O mesmo comportamento foi observado para o biodiesel: a amostra B90 apresentou teor de água inferior às amostras B80 e BN. Assim, a modificação em temperatura mais elevada torna a argila P25A90 mais eficiente na adsorção de água, reforçando seu melhor desempenho verificado nos demais ensaios.



5. Conclusão

A modificação ácida, em especial o aumento da temperatura, promoveu alterações estruturais significativas, com aumento expressivo da área específica BET de 77 m²/g na argila natural para 194 m²/g e 206 m²/g nas amostras P25A80 e P25A90, respectivamente, representando incrementos de cerca de 148 % e 164 %.

Os resultados de DRX corroboram os resultados de SSA, com o alargamento dos picos da montmorilonita (FWHM de 1,46° na amostra natural para 2,56° em P25A80 e 2,15° em P25A90), podendo indicar a criação de novos sítios ativos de adsorção, sem a destruição total de sua estrutura.

Essa tendência foi corroborada com os resultados do teor de água no óleo, em que OS90 apresentou 208 mg H₂O/kg contra 289–281 mg H₂O/kg para OS80, OSN e OF, respectivamente, sendo a amostra com menor conteúdo de água entre os óleos analisados. Por outro lado, o índice de acidez médio do óleo purificado com P25A90 (0,88 %) foi o mais elevado entre as amostras OSN, OS80 e OF (0,57–0,71 %).

Já o índice de saponificação mostrou que os óleos purificados com argila (78,49–99,93 mg KOH/g) têm maior tendência à formação de sabão do que o óleo apenas filtrado OF (52,67 mg KOH/g), o que justificou a escolha de OF como matéria-prima para a etapa de transesterificação.

Já em relação ao processo de transesterificação, é de extrema necessidade registrar a dificuldade em obter biodiesel a partir das amostras de óleo purificadas com argila, já que o controle de temperatura é de extrema importância nesse processo, e, de acordo com os resultados de índice de saponificação, seria necessário manter uma temperatura constante menor do que 50°C e, talvez, estudar novas proporções de catalisador básico.

No entanto, a reação de transesterificação foi um sucesso para o OPC apenas filtrado (OF), sendo possível manter sua temperatura em cerca de 55°C e utilizar NaOH como catalisador. Foi obtida uma parcela pequena de glicerina (cerca de 5%, em volume),



diferentemente dos testes realizados com os mesmos parâmetros para as outras amostras de óleo, que geraram somente sabões.

Na etapa de produção e purificação do biodiesel, a influência positiva da argila P25A90 tornou-se ainda mais evidente. Entre as amostras BN, B80, B90 e BU, o biodiesel B90, lavado a seco com P25A90, apresentou o menor índice de acidez médio (0,846 mg KOH/g), valor mais próximo do limite de 0,5 mg KOH/g exigido pela ANP, enquanto BU, lavado por via úmida, alcançou 2,500 mg KOH/g.

Os resultados de teor de água seguiram a mesma tendência: B90 apresentou 604 mg H₂O/kg frente a 677–682 mg H₂O/kg para B80 e BN, e 1577 mg H₂O/kg para BU, mostrando que o processo de *dry wash* com P25A90 reduz significativamente a água retida em comparação à lavagem úmida, embora nenhuma amostra tenha atingido o limite de 200 mg H₂O/kg estabelecido pela ANP.

As medidas de densidade das amostras de biodiesel (0,77–0,83 g/mL) ficaram próximas da faixa normativa de 0,85–0,90 g/mL, sem desvios extremos entre as formulações, o que indica que as etapas de transesterificação e de purificação foram, em geral, eficazes em remover impurezas de alta massa molar.

De forma geral, os resultados apontam que o aumento da temperatura de modificação da argila, de 80 °C para 90 °C, melhorou de forma consistente o desempenho adsorptivo do material. A P25A90 reuniu a maior área superficial, menor teor de umidade, maior clareamento do óleo e melhor desempenho na redução de água e de acidez no biodiesel, ainda que à custa de um leve aumento da acidez do óleo purificado. Esses resultados sustentam a escolha da P25A90 como condição ótima dentre as estudadas para aplicação em processos de purificação de óleo pós-consumo e de *dry wash* de biodiesel.

Além da contribuição técnica, o estudo reforça a viabilidade ambiental e econômica do uso de argilas brasileiras ativadas por rota relativamente simples e de baixo custo. A utilização de óleo de soja pós-consumo como matéria-prima contribui para o



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

aproveitamento de resíduos urbanos e para a mitigação de impactos ambientais associados ao descarte inadequado de óleos vegetais.

Os resultados obtidos demonstram que a bentonita brasileira modificada, especialmente na condição P25A90, constitui um adsorvente promissor para processos industriais de purificação de óleo e biodiesel, e justificam a continuidade de estudos envolvendo regeneração da argila, otimização das condições reacionais e avaliação da aplicação do processo em larga escala.



7. Referências Bibliográficas

ABIOVE. **Estatística**. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, dez. 2022. Disponível em: <<https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 1 jun. 2023.

ABIOVE. **Projeções para a safra 2024 até junho**. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. São Paulo, 2024. Disponível em: <<https://abiove.org.br/projecoes-para-a-safra-2024-ate-junho/>>. Acesso em: 23 nov. 2025.

ALMEIDA, D. A. et al. **Degradação de óleos e gorduras de fritura de pastelarias da região centro-sul de Belo Horizonte, MG**. Revista HU 39, 2(2013).

ALRADDADI, T. S. et al. **Combination of acid and base activation of montmorillonite clay and its impact on the Basic Blue-41 removal properties: regeneration and single batch design**. Inorganics, v. 13, n. 7, p. 228, 2025.

ALTALHI, A. A. et al. **Catalytic manufacture and characteristic valuation of biodiesel-biojet achieved from Jatropha curcas and waste cooking oils over chemically modified montmorillonite clay**. Journal of Molecular Liquids, v. 340, 15 out. 2021.

ANP - Agência Nacional do Petróleo. RESOLUÇÃO nº 857/2021

ANVISA, Consulta Pública nº 85, de 13 de dezembro de 2004, D.O.U de 17/12/2004.

ANVISA, **Caracterização de óleos vegetais**. RDC Nº 482, DE 23 DE SETEMBRO DE 1999.

ARENAS, E. et al. **Biodiesel dry purification using unconventional bioadsorbents**. Processes, v. 9, n. 2, p. 1–12, 2021

BASF. Soluções garantem sustentabilidade e produtividade na cadeia do biodiesel. [S. l.]: BASF, [2025]. Disponível em: <https://www.basf.com/br/pt/media/quimica_dia_a_dia/sustentabilidade_biodiesel>. Acesso em: 23 nov. 2025.

BASF. A BASF celebra aumento da capacidade de metilato de sódio na América do Sul com evento para clientes. São Paulo, 3 jul. 2024. Disponível em: <<https://www.basf.com/br/pt/media/news-releases/2024/01/BASF-celebra-aumento-da-capacidade-de-metilato-de-sodio>>. Acesso em: 23 nov. 2025.

BASTOS ANDRADE, C. G. **Bentonitas brasileiras submetidas à ataques ácidos leves visando uso industrial**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p.152, 2016.

BERRIOS, M. et al. **Purification of biodiesel from used cooking oils**. Applied Energy, v. 88, n. 11, p. 3625–3631, 2011

BELLÉ L. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de amendoim refinado, por transesterificação metílica em meio básico**. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, p.50, 2016.

CALIXTO, C. F. S. et al. **Assessing the amount of soybean oil in meals offered in a university restaurant**. Demetra: Food, Nutrition & Health, v. 8, n. 1, p. 53-61, 2013.

CAMPOS, R. B. et al. **Análise comparativa do desempenho do biodiesel em mototres diesel através de técnicas não-invasivas de monitoramento**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia - CONTECC'. 2015

CARVALHO, H; RIBEIRO, A.B. **Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional**. Bolsista de Valor, v.2, n.1, p. 49-53, 2012.

CASALLAS, I. D. et al. **Pre-treatment of waste cooking oils for biodiesel production**. Chemical Engineering Transactions, v. 65, p. 385–390, 2018.



- CATARINO, M. et al. **Dry washing biodiesel purification using fumed silica sorbent.** Chemical Engineering Journal, v. 386, 2020.
- CÉSAR, A. DA S. et al. **The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 72 (2017) 246 – 253.
- Chang, Y. Z. D. et al. **Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel.** Journal of the American Oil Chemist Society, v.61, p.1549 – 1555, 1996.
- COELHO, A.C.V. et al. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão** Química Nova 30, 5 (2007) 1282-1294.
- CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL (CNA). **Óleo de soja brasileiro nos mercados globais.** Brasília, 1 ago. 2025. Disponível em: <<https://agrobr.org/noticias/oleo-de-soja-brasileiro-nos-mercados-globais/>>. Acesso em: 22 nov. 2025.
- COSTA NETO, P. R. et al. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Química Nova 4, 23 (2000) 531 – 537.
- D'AMICO, D. A.; OLLIER, R. P.; ALVAREZ, V. A.; SCHROEDER, W. F.; CYRAS, V. P. **Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange.** Applied Clay Science, Amsterdam, v. 99, p. 254-260, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.002.
- DE PAULA, A.J.A. et al. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel.** Química Nova 34, 1(2011) 91-95.
- DEMIRBAS, A. **Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification.** Energy Conversion and Management, v. 50, n. 4, p. 923–927, 2009
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica.** Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, IQSC, São Carlos, p. 48, 2012.
- DMYTRYSHYN, S. L. et al. **Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: Evaluation for their diesel additive properties.** Bioresource Technology, v. 92, n. 1, p. 55–64, 2004.
- ELFADLY, A. M. et al. **Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay.** Fuel Processing Technology, v. 163, p. 1–7, 2017.
- EMBRAPA. **Cadeia produtiva aponta desafios para mercado da soja brasileira.** Londrina: Embrapa Soja, 20 ago. 2025. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/102552111/cadeia-produtiva-aponta-desafios-para-mercado-da-soja-brasileira>>. Acesso em: 22 nov. 2025.
- EMBRAPA. **Soja em números (safra 2021/22).** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, nov. 2022. Disponível em :<<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 22 fev. 2023.
- FACCINI, C. S. et al. **Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents.** Sociedade Brasileira de Química, v. 22, n. 3, p. 558 – 563, 2011
- FANG, Z. et al. **Adsorption kinetics and thermodynamics of rare earth on Montmorillonite modified by sulfuric acid.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 627, 2021.
- FONSECA, J.M. et al. **Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification.** Energy Conversion and Management 184 (2019) 205-218.
- GERIS, R. et al. **Biodiesel de soja-Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova 30, 5 (2007) 1369-1373.
- GNANAPRAKASAM, A. et al. **Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review.** Journal of Energy, v. 2013, p. 1–10, 2013.



GOMES, M. G. et al. **Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents.** *Fuel*, v. 155, p. 1–6, 2015.

GRIM, R.E; **Applied Clay Mineralogy.** ed. Nova York: Mc-Graw-Hill, 1962.

HADIYANTO, H.; SURAHMA, A. R.; MAULANA, S.; NURDIANA, D. **A kinetic study and thermometric analysis on waste cooking oil transesterification.** *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 14, p. 2145-2157, 2023.

HAQ, I. UL et al. **Comparative analysis of various waste cooking oils for esterification and transesterification processes to produce biodiesel.** *Green Chemistry Letters and*, v. 14, n. 3, p. 462 – 473, 2021.

HE, H. et al. **A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China.** *Clay Minerals* 37 (2002) 337.

HUANG, G.; SONG, Y.-H.; LIU, C.; YANG, J.-M.; LU, J.; LIU, Z.-T.; LIU, Z.-W. **Acid activated montmorillonite for gas-phase catalytic dehydration of monoethanolamine.** *Applied Clay Science*, v. 168, p. 116-124, 2019.

Instituto Adolfo Lutz. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos.* 5. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2019.

JANBARARI, S. R.; AHMADIAN BEHROOZ, H. **Optimal and robust synthesis of the biodiesel production process using waste cooking oil from different feedstocks.** *Energy*, v. 198, 2020.

JORGE, N.; BELLEI PRAZERES SOARES, B.; MARTINS LUNARDI CASSIA ROBERTA MALACRIDA, V. **Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras.** *Quim. Nova*, v. 28, 6, 947-95, 2005.

KARTHICK, S.; VINOTH, R.; SHANMUGASUNDARAM, V. **Activated bentonite clay-based dry-wash purification of waste cooking oil biodiesel in comparison with a wet washing process.** *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 12, p. 1-13, 2022.

KHERROUB, D. E.; BELBACHIR, M.; LAMOURI, S. **Activated bentonite (Maghnite-H⁺) as green catalyst for ring-opening polymerization of 1,3,5,7-tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane.** *Research on Chemical Intermediates*, v. 43, p. 5841-5856, 2017.

KRUPSKAYA, V. V. et al. **Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions.** *Minerals*, v. 7, n. 4, 2017.

KUMAR, S.; SINGH, R.; MEHROTRA, A. **Production and optimization of soybean biodiesel at fixed 50 °C using RSM and ANN.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 32, p. 11245-11257, 2025.

KUMARASAMY, K. et al. **Analytical approach on Indian bentonites from Rajasthan: Structural and physical characterization.** *Materials Today: Proceedings*, v. 64, p. 549–553, 2022.

LEHNINGER, Albert L.; NELSON, David L.; COX, Michael M.: **Princípios de bioquímica.** 4ª Ed. Sarvier: São Paulo, 2006.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.** *Cerâmica*, v.53, p. 303–308, 2008.

LI, X.; WANG, L.; ZHANG, C.; LIU, J. **Bifunctional acid-activated montmorillonite catalyzed biodiesel production with satisfying recyclability.** *Fuel Processing Technology*, v. 243, 107981, 2023.

LIMA, E. R.; GARCIA, A. F.; FERNANDES, L. R. **Reuse of Magnesol® for purification of biodiesel.** *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (REGETA)*, v. 28, n. 3, p. e65590, 2024.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R.; CASTAÑEDA-AYARZA, J. A. **Municipal solid waste treatment in Brazil: a comprehensive review.** *Energy Nexus*, v. 11, p. 100232, 2023.



- LÔBO I., FERREIRA S., CRUZ R. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1596 –1608, 2009.
- MARQUES, E. C.; MARQUES, R. C. **Controle da qualidade de óleos para fritura em serviços de alimentação**. Higiene Alimentar, v.31, p.55-59, 2017.
- MEDJAHED, L. et al. **Integrated valorization of waste cooking oil into biodiesel: optimizing upstream processes and blend performance for sustainable energy**. Modeling Earth Systems and Environment, v. 11, art. 389, 2025.
- MU, Z. et al. **A comparatively experimental study on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with tung oil-based biodiesel blends (B10, B20, B50)**. Energies, v. 16, n. 14, p. 5577, 2023.
- MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2007.
- NOYAN, H. et al. **The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite**. Food Chem. 105 (2007) 156.
- ODOBAŠIĆ, A.; BEGOVIĆ, E.; HODŽIĆ, M. **The influence of acid activation on surface characteristics of natural bentonite**. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, v. 25, n. 3, p. 1-10, 2024.
- ÖZÇELİK, A. E. **The effect of different washing processes on fuel properties in camelina methyl ester**. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 38, n. 5, p. 717–722, 3 mar. 2016.
- PATRÍCIO, J.S. et al. **Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais**. Cerâmica 60 (2014) 171-178.
- PEREIRA, P. M.; LEMOS, V. P.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. C. F. **Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia**. Cerâmica, São Paulo, v. 59, n. 349, p. 170-180, jan./mar. 2013.
- RAMESHAIAH, G. N. et al. **Activated bentonite clay-based dry-wash purification of waste cooking oil biodiesel in comparison with a wet washing process**. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022.
- RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, S. M. Z.; HOSSAIN, M. M. **Cleaner biodiesel production from waste oils (cooking/vegetable/frying): advances in catalytic strategies**. Fuel, v. 393, p. 134901, 2025.
- RECICLA SAMPA. **Brasil descarta incorretamente 1 bilhão de litros de óleo por ano**. São Paulo, 21 set. 2021. Disponível em: <<https://www.reciclasampa.com.br/artigo/brasil-descarta-incorretamente-1-bilhao-de-litros-de-oleo-por-ano>>. Acesso em: 22 nov. 2025.
- SABUDAK, T. & YILDIZ, M. **Biodiesel production from waste frying oils and its quality control**. Waste Management, v. 30, n. 5, p. 799–803, 2010.
- SANTOS, C. P. F. et al. **Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução**. Cerâmica, v. 48, n.308, p.178 – 182, 2002.
- SELVIN, R. et al. **Preparation of acid-modified bentonite for selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone**. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 100, n. 1, p. 197–204, 2010.
- SHWAN, D.; REZAEI GOMARI, S.; PAK, T.; HUGHES, D.; ABDALQADIR, M. **A comparative study of acid-activated non-expandable kaolinite and expandable montmorillonite for their CO₂ sequestration capacity**. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 139, p. 123-138, 2023.
- SILVA, A. L. **Caracterização Mineralógicas por Difração De Raios X e Determinação de Terras Raras Por ICP-MS De Rochas da Região Sul da Bahia**. Tese (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.114 ,2013.



SILVA, A.R.V; FERREIRA, HC. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos 3, 2 (2008) 26-35.

SILVA J., SILVA ALMEIDA L., DOMINGOS D., CONCEIÇÃO M., SOUZA A. **Otimização da síntese do biodiesel de girassol utilizando misturas de metanol e etanol.** Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2010

SINTON, C. **Raw materials for Glass and Ceramics: Sources, Process and Quality Control.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologias de Argilas, Vol 1.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

STOKJOVIĆ, I. J. et al. **Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification.** Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd, 2014.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S. B.; TONGURAI, C. **Production of ethyl ester from esterified crude palm oil by microwave with dry washing by bleaching earth.** Applied Energy, v. 87, n. 7, p. 2356–2359, 2010.

SURIAINI, N. et al. **Purification of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Bentonite as Dry Washing Agent.** Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan, v. 14, n. 2, p. 155–162, 1 dez. 2019

TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, AA. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Química Nova 32, 3 (2009) 809.

TIMOFEEVA, M. N. et al. **Synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol over acid modified montmorillonite clays: Effect of acidity on the Prins cyclization.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 398, p. 26–34, 2015.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. **Methanolysis of used frying oil.** Fuel Processing Technology, v. 81 (2003), n. 1, p. 1–6.

TOOR, M. et al. **Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, p. 653–661, 25 jan. 2015.

VALENZUELA DÍAZ, F.R; SOUZA SANTOS, P. **Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays.** Química Nova 24, 3 (2001) 345-353.

VAN GERPEN, J; CANAKCI, M. **Biodiesel Production Via Acid Catalysis.** Am Soc Agric Eng. 42 (1999) 1203–10.

VERMA, T. N. et al. **A comprehensive review of the influence of physicochemical properties of biodiesel on combustion characteristics, engine performance and emissions.** Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), v. 8, n. 4, p. 510-533, 2021.

WOUNFO, D. et al. **Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays.** Appl. Clay Sci. 37 (2007) 149.

WU, J.C et al. **Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification.** Energy Fuels 24,3(2010) 2016–2019.

ZHANG, W. et al. **Efficient and economic transesterification of waste cooking soybean oil to biodiesel catalyzed by outer surface of ZSM-22 supported different Mo catalyst.** Biomass and Bioenergy, v. 160, p. 106646, 2022.

ZHAO, Q.; LI, H.; ZHANG, Y.; WANG, T. **Intensified biodiesel production from waste cooking oil in flow using KOH/methanol.** Frontiers in Chemical Engineering, v. 5, 1144009, 2023.

ZHAO, Yong-Hua; MA, Fei; TANG, Ke. **Preparation of acid-activated montmorillonite and its application.** Marine Georesources & Geotechnology, v. 34, p. 741-746, 2016.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

ZHU, R. et al. **Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review.**
Applied Clay Science, v. 123 (2016), p. 239–258, 20.