

Purificação do óleo de fritura e aplicação do óleo refinado na Síntese de Factis

LENISE GUIMARÃES DE OLIVEIRA¹

MAURÍCIO DE ALMEIDA SCHMITT²

MARIA MADALENA DE CAMARGO FORTE³

CARLOS RODOLFO WOLF⁴

DIONE SILVA CORREA⁵

MARCELO GOSMANN⁵

SHIROCHI ITAMI⁶

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de purificar óleo/gordura provenientes do processo de fritura (OGF) para reaproveitamento na obtenção de factis, um aditivo usado na indústria da borracha. Este processo agrega valor ao material e evita o descarte do OGF com conseqüente poluição ambiental. Diferentes procedimentos de purificação foram avaliados e foi possível concluir que com 8% de terra natural e sem vácuo obtém-se OGF purificado com propriedades físicas e químicas semelhantes ao óleo vegetal refinado comercial (OVR). Também foi possível estabelecer condições das reações de polimerização e vulcanização para obtenção de factis a partir do OVR. O material apresentou especificações semelhantes a um produto atualmente comercializado.

Palavras-chave: óleo, gordura, fritura, factis, borracha.

¹ Acadêmico do curso de Química/ULBRA - Bolsista FAPERGS

Materiais/UFRGS

² Aluno de Pós-Graduação do PPGEM/UFRGS e Químico da Progomme Ind. e Com. Ltda

⁴ Professor - Orientador do Curso de Química/ULBRA (crwolf@getecnet.com.br)

³ Professora pesquisadora - Orientadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e

⁵ Professores do Curso de Química/ULBRA

⁶ Diretor e pesquisador da Progomme Ind e Com Ltda.

ABSTRACT

The aim of this work was purify oil and fat used in frying process (OGF) and to re-use it in the production of factice, an additive employed in the rubber industry. The purification process values the material and prevents the discarding of the OGF and consequently environmental pollution. Different purification procedures were carried out and it was possible to conclude that natural land (8%) and without vacuum OGF purified presented similar physical and chemical properties to the commercial refined vegetable oil (OVR). Factice was obtained by polymerization and vulcanization of the OVR. The factice with OVR presented similar specifications to a product currently commercialized.

Key words: oil, fat, frying, factis, rubber.

INTRODUÇÃO

Poucos anos após Charles Goodyear patentear o processo de vulcanização da borracha foram descobertos certos óleos vegetais que quando aquecidos com enxofre produziam sólidos elásticos, invento este considerado como a criação da “borracha artificial” (STERN, 1967).

A vulcanização de óleos vegetais foi muito valorizada no século XIX, devido à falta de borracha no mercado, ocasionada pela baixa produção de látex natural proveniente das seringueiras e a possibilidade de sanar a falta de borracha natural. Porém, com os avanços científico-tecnológicos no século XX, o homem passou a sintetizar a borracha com semelhança e vantagens com relação à borracha natural. Contudo, os óleos vulcanizados continuaram sendo introduzidos em algumas formulações de artefatos de borracha por agregarem características específicas, sendo assim chamados de *factis*, palavra de origem francesa ou *factice*, que significa tornar factível (BRAS, 1960).

Comumente os óleos utilizados na produção de factis são o de colza ou mamona tratada e, mais recentemente, soja degomado. Devido ao

fato do óleo de soja, refinado ou bruto, ter baixo custo e ser abundante, a sua utilização como monômero em reações de polimerização, com ou sem o uso de outros óleos e agentes, tornou-se uma alternativa viável na síntese de factis (SWERN, 1964; STERN, 1967).

Dentre as alternativas como fonte de matéria prima, além do óleo de soja, encontra-se os óleos/gorduras de fritura (OGF) que aparentemente por não ter valor agregado e ser descartado no esgoto, tem sido um dos grandes poluidores das fontes hídricas (ELKINGTON et al., 1935; FETT & MORENO, 1989; CELLA et al., 2002).

Para que OGF possa ser polimerizado se faz necessária sua purificação por meio de tratamentos químicos e físicos e obtenção do OGF purificado (OGF-P) de composição conhecida.

Assim, o primeiro objetivo deste trabalho foi o de avaliar diferentes processos de purificação do OGF visando o seu reaproveitamento, ou seja, um procedimento que visa evitar o descarte do OGF, o que contribui para a preservação do meio ambiente.

Visando um futuro aproveitamento do OGF na síntese de *factis*, paralelamente avaliou-se as

condições de polimerização e vulcanização de óleo de soja refinado (OVR) para obtenção de *factis*. Destaca-se que a polimerização antes da vulcanização é uma etapa importante, pois facilita a redução do tempo de reação de vulcanização e da quantidade de enxofre ou de qualquer outro agente de reticulação usada no processo. Desta maneira obtém-se *factis* com um bom balanço em termos de ação plastificante e auxiliar de processabilidade da borracha natural e sintética (ELKINGTON et al., 1935; PARAFITT, 1935; CELLA et al., 2002).

MATERIAL E MÉTODOS

No trabalho empregou-se, sem tratamento adicional, as seguintes matérias-primas: OVR, óleo vegetal bruto e gordura vegetal hidrogenada da Rede Nacional de Supermercados, OGF recolhido do restaurante dos funcionários da ULBRA no Campus Canoas e óleo polimerizado da Progomme Ind e Com. Ltda.

Utilizou-se também os adsorventes carvão ativado, terras clarificantes ácida e natural e Celite 545, além de enxofre, sendo que todas amostras foram fornecidas pela Progomme Ind. e Com. Ltda.

A purificação do OGF consistiu no aquecimento controlado do OGF sob pressão ambiente ou vácuo, com o adsorvente, seguido de filtragem a vácuo.

A polimerização do OVR foi feita através do aquecimento controlado do óleo a uma temperatura entre 280°C e 350°C, sob agitação e atmosfera inerte.

A vulcanização do OVR polimerizado para obtenção do *factis* consistiu no aquecimento do

polímero sob agitação, adição de enxofre e sal básico, com posterior elevação da temperatura entre 150 e 190°C.

A avaliação físico-química dos materiais obtidos foi realizada seguindo principalmente normas ASTM e AOCS, incluindo viscosidade Gardner-Holdt, cor Gardner-Holdt, índice de iodo, índice de acidez, índice de saponificação, teor de peróxido, teor de éster, extrato acetônico, enxofre livre, avaliação de aparência-visual e cinzas. (ASTM, 1963a, 1963b, 1966, 1968, 1987, 1988).

A composição de ácidos graxos constituintes foi determinada após transesterificação das amostras com metanol em meio ácido para obtenção dos ésteres metílicos, os quais foram analisados por cromatografia em fase gasosa com programação de temperatura partindo de 150°C, coluna capilar polar (DB-WAX) de comprimento 30m, diâmetro interno 0,32mm e espessura interna do filme 0,25mm. As análises foram realizadas no cromatógrafo gasoso Varian 3400CX com detector FID.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos tratamentos de purificação do OGF podem ser verificados na Tabela 1.

Verificou-se que não usando adsorvente obtém-se uma OGF com boa aparência, mas que somente é útil em aplicações onde a cor não é importante.

Com terra acidificada (1 a 12%), observou-se perda de rendimento ao longo do processo, mas uma otimização da cor.

Não foram observadas diferenças significativas entre as terras acidificada e natural, mas constatou-se que não é possível o uso de carvão

ativado como adsorvente devido ao problema de aparência do OGF purificado, mesmo que considerado seu baixo custo como adsorvente.

Tabela 1 - Condições de Purificação do OGF

Amostras		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
		OGF	OGF tratado													ól.veg.bruto	ól.veg.ref.	gord.veg.hidr.			
Tratamento do óleo		Nenhum			Com adsorvente													Nenhum			
Adsorvente	Terra Acidificada	%	0	0	1	4	8	12	0	0	0	0	4	0	0	-	-	-			
	Terra Natural	%	0	0	0	0	0	0	1	8	0	0	4	8	8	-	-	-			
	Carvão Ativo	%	0	0	0	0	0	0	0	0	1	8	0	0	0	-	-	-			
Vácuo	mmHg	0	-760	-760	-760	-760	-760	-760	-760	-760	-760	-760	-400	0	-	-	-	-			
Rendimento	%	100	88	91	88	86	82	91	85	90	81	87	86	89	-	-	-	-			
Aparência	-	Turvo	Limpido													Turvo	Limpido		Limpido	Limpido	sólido
Cor Gardner	-	10/11	10/11	9/10	6/7	5/6	3/4	9/10	5/6	9/10	8/9	5/6	6/7	6/7	10/11	4/5	branco				
Viscosidade Gardner	s	1,66	1,49	1,58	1,61	1,53	1,72	1,75	1,65	1,61	1,70	1,72	1,52	1,49	0,90	1,57	-				
	letra	B	A	A	B	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	-				
Índice de Acidez (IA)	mgKOH/g	1,5	1,8	-	-	1,7	-	-	1,3	-	-	-	-	1,6	1,8	0,4	0,4				
Índice de Iodo (II)	mgI ₂ /g	122	121	-	-	119	-	-	121	-	-	-	-	120	127	127	30				
Índice de Saponificação (IS)	mgKOH/g	182	185	-	-	187	-	-	186	-	-	-	-	190	185	183	180				
Índice de Peróxido (IP)	meqPerox/kg	22,2	97,6	-	-	43,4	-	-	32,6	-	-	-	-	55,6	32,4	12,0	6,3				
Índice de éster (IE)	mgKOH/g	181	183	-	-	185	-	-	184	-	-	-	-	188	183	183	179				
ácido palmítico	%	12	14	-	-	14	-	-	13	-	-	-	-	13	11	12	15				
ácido esteárico	%	5	6	-	-	6	-	-	5	-	-	-	-	5	4	5	8				
ácido oléico	%	28	28	-	-	27	-	-	27	-	-	-	-	28	21	24	46				
ácido linoléico	%	50	48	-	-	49	-	-	50	-	-	-	-	50	54	54	29				
ácido linolênico	%	5	4	-	-	5	-	-	5	-	-	-	-	5	10	5	2				

Também não foi observado sinergismo quando usado os dois tipos de terra clarificantes e constatou-se que com alto vácuo se obtém a máxima eficiência dos adsorventes.

Levando em conta a melhor relação custo/benefício e, visando a aplicação do OGF purificado (OGF-P) na etapa de polimerização, concluiu-se que as melhores condições são aquelas empregadas na obtenção dos OGF-P 5, 8 e 13. Destaca-se que esses não apresentam diferença significativa nos resultados apresentados, mas concluiu-se que o tratamento 13 resulta em um maior rendimento e seu processo é mais barato, pois não envolve vácuo. Apresenta como vantagem maior teor de peróxido, já que sua

cor não é consideravelmente superior.

Comparativamente ao OVR, verifica-se que o OGF sofre oxidação. O processo oxidativo resulta muitas vezes em aumento no índice de peróxidos e em decréscimo na quantidade de insaturações. Outra observação é quanto ao aumento de acidez que é causada, principalmente, pela pirólise e em menor parcela pela hidrólise, sem contar que todos estes fenômenos contribuem para a intensificação da cor.

Em paralelo ao trabalho de purificação do OGF, foram testadas as condições de polimerização do OVR. Os resultados são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - OVR polimerizado em duplicata versus padrão

Amostra		OVR		PADRÃO
Rendimento	(%)	76	78	-
Visc. Gardner-Holdt	(s)	225(Z6)	194(Z5+)	180(Z5+)
Índice Acidez(IA)	(mgKOH/g)	8,4	10,0	5,1
Cor Gardner-Holdt	-	9+	9+	6+
Índice Iodo(II)	Mgl2/g	83,1	83,2	91,2

Devido a variáveis intervenientes tais como vazão do gás inerte, oscilações no vácuo e temperatura, interação entre triglicerídeos etc, não se obtém uma excelente repetibilidade, mas verifica-se uma grande proximidade entre as propriedades dos produtos finais.

Comparando o polímero com o OVR de partida, condição 15 da Tabela 1, é visível o aumento de viscosidade, cor e acidez, com diminuição do grau de insaturação.

Durante o processo observou-se a perda de rendimento, caracterizado pela pirólise do

triglicerídeo. As substâncias de menor massa molecular volatilizadas foram condensadas e separadas e apresentaram forte odor ácido (irritante) e, segundo a literatura, tratam-se de ácidos graxos (ERHAN, HWANG & SHENG, 2003).

Comparando ambos óleos polimerizados o maior problema identificado é a cor elevada do OVR polimerizado, que é uma consequência da sua elevada acidez. De qualquer maneira, os diferentes OVR foram empregados na síntese de *factis* (Tabela 3).

Tabela 3 - Avaliação dos *factis* em duplicata a partir de OVR polimerizado e óleo polimerizado padrão.

Amostra	<i>Factis</i> a partir do OVR polimerizado				<i>Factis</i> a partir de OVR padrão	
	1 ^A	1B	2A	2B		
Rendimento (%)	98	99	99	98	98	99
Extrato acetônico (%)	28,5	36,6	31,2	32,3	33,0	29,0
Enxofre livre (%)	4,6	1,2	0,9	0,9	1,0	0,8
Cinzas (%)	1,8	2,0	1,7	1,8	1,7	1,8
Aparência	-	Moido amarelo	Moido amarelo	moido amarelo	moido amarelo	moido amarelo

Verifica-se que o *factis* resultante da vulcanização do OVR polimerizado equivale ao *factis* do óleo polimerizado padrão em termos de extrato cetônico, enxofre livre (excetuando condição 1A), cinzas e aparência.

Na próxima etapa do trabalho pretende-se aplicar a metodologia desenvolvida na obtenção de *factis* a partir da polimerização do OGF purificado com 8% de terra natural e sem vácuo.

CONCLUSÕES

A metodologia de purificação de óleos/gorduras de fritura desenvolvida permitiu definir as condições ótimas da clarificação do produto, ou seja, com 8% de terra natural e sem vácuo.

As condições de polimerização do óleo vegetal refinado estabelecidas indicou que é possível obter um produto com propriedades similares ao óleo vegetal polimerizado padrão. Após a vulcanização verificou-se também que partindo de óleo vegetal refinado e polimerizado é possível obter *factis* com propriedades similares a de uma amostra de *factis* comercial.

Na próxima etapa do trabalho visa-se obtenção de *factis* com óleos/gorduras de fritura purificado e avaliação do *factis* em formulação de borracha.

AGRADECIMENTOS

A FAPERGS pelo apoio dado a pesquisa através da disponibilização de uma bolsista de iniciação científica e a Progomme Ind. e Com. pelas amostras e incentivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS Cd 8-53. USA: AOCS, 1988.

ASTM D 1544-63. USA: ASTM, 1963.

ASTM D 1545-63. USA: ASTM, 1963.

ASTM D 1980-87. USA: ASTM, 1987.

ASTM D 297-68. USA: ASTM, 1968.

BRAS, J. **Fundamentos de ciencia y tecnologia del Caucho**. Barcelona: Editorial Gustavo Gili S.A., 1960.

CELLA, R. et al. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. **Ciência Tecnologia Alimentar**, v. 22, p. 111-116, 2002.

COCKS, L.V.; REDE C. V. **Laboratory handbook for oil and fat analysts**. New York: Academic Press London, 1966.

ELKINGTON, H. et al. **A process for the production of polymerised oils**. GB, n. 444,440, 1935.

ERHAN, S.Z.; HWANG, H.S.; SHENG, Q. Volatile By-products During Heat Polymerization of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, p. 177-180, 2003.

FETT, R.; MORETTO, E. **Óleos e Gorduras Vegetais: processamento e análises**. Florianópolis: Editora da UFSC, 1989.

PARFITT, A.W. **Improvements in and relating to method of and apparatus for treating liquids capable of polymerisation**. GB, n. 448,956, 1935.

STERN, H.J. **Rubber: natural and synthetic**. London: Maclaren and Sons Ltd., 1967.

SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: Interscience Publishers, 1964.