

Artigo original

UTILIZAÇÃO DE ARGILA RESIDUAL RECUPERADA COMO MEIO ADSORVENTE DE ÓLEO DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Souza BFB*

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
<https://orcid.org/0000-0002-4095-519X>

Baqueta MR†

Universidade Estadual de Campinas
<https://orcid.org/0000-0002-3626-3481>

Circunvis BC‡

Instituição/Afiliação
<https://orcid.org/0000-0002-8519-4216>

Março PH§

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
<https://orcid.org/0000-0002-8953-066X>

Tanamati AAC¶

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
<https://orcid.org/0000-0003-0300-1597>

* Graduada em Engenharia de Alimentos; Chef Foods; Rua Antonio Fuji, 164, Vila Esperança, 87020-400, Maringá, Paraná, Brasil; beatrizbonfim@uol.com.br

† Mestre em Tecnologia de Alimentos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná; Graduado em Tecnologia de Alimentos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná; Doutorando em Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas; mbaqueta@alunos.utfpr.edu.br

‡ Mestre em Genética e Melhoramento Vegetal pela Universidade Estadual de Maringá; Graduado em Ciências Biológicas pelo Centro Universitário Ingá (Uningá); Professor no Colégio Paraná; bc.circunvis@gmail.com

§ Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas; Mestre em Química pela Universidade Estadual de Londrina; Professor na Universidade Tecnológica Federal do Paraná; paulohmarco@gmail.com

¶ Doutora em Química pela Universidade Estadual de Maringá; Mestre em Química pela Universidade Estadual de Maringá; Professora na Universidade Tecnológica Federal do Paraná; aileytanamati@gmail.com

Resumo: Para que os óleos atinjam qualidade sensorial desejada, eles passam por etapas de refino. A clarificação é uma dessas etapas, em que são usadas argilas clarificantes as quais aderem pigmentos indesejados naturais do óleo, tornando-o visualmente mais atraente para os consumidores. O problema está no descarte incorreto destinado a essas argilas, que são dispostas em aterros sanitários causando danos ao meio ambiente. Da mesma forma, óleos residuais de fritura trazem problemas quando descartados em pias e ralos, comprometendo os lençóis freáticos. Assim, uma solução para esse inconveniente seria a produção de biodiesel, já que este é produzido mediante óleos e gorduras, mesmo em estado de deterioração desde que atingidos os padrões físico-químicos de qualidade. Os objetivos do trabalho foram ativar termicamente a argila residual, purificar o óleo residual nessa argila recuperada e produzir via transesterificação ácida o biodiesel do óleo residual e do óleo purificado. Todas as análises físico-químicas foram realizadas de acordo com metodologias oficiais, e os espectros obtidos por meio do infravermelho próximo (NIR) foram tratados mediante Análise dos Componentes Principais (PCA). Foram realizadas análises físico-químicas após a ativação térmica da argila, obtendo-se resultados de umidade de 1,07%, acidez de 0,16 g ácido oleico.100g⁻¹ e peróxidos 19,01 meq.kg⁻¹. Para os insolúveis em éter não foram obtidos valores significativos, além de, por meio da técnica de NIR, ficar nítida a diferença existente entre a argila residual recuperada e a argila virgem. De posse dos resultados, os valores de acidez no óleo purificado e no óleo residual se mantiveram dentro dos padrões estipulados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), porém o índice de peróxidos ficou acima dos valores recomendados, evidenciando que o óleo se encontrava em processo de deterioração. Conclui-se que ativar termicamente a argila proveniente do processo industrial com o óleo residual é uma boa alternativa para a sua reutilização, pois contribui para que esse material não seja perdido e possivelmente descartado de forma incorreta, e, ainda, traz vantagens com relação à produção de biocombustível por meio de transesterificação ácida.

Palavras-chave: Argila clarificante. Clarificação. Ativação térmica.

Use of residual clay recovered as adsorbent medium of frying oil for production of biodiesel

Abstract: *In order for the oils to achieve the desired sensory quality, they undergo refining steps. Clarification is one of these steps, where clarifying clays are used in which natural undesired pigments adhere to the oil, making it visually more attractive to consumers. The problem is the incorrect disposal given to these clays which are disposed of in landfills causing damage to the environment. Similarly, waste frying oils cause problems when disposed of in sinks and drains, compromising groundwater. Thus, a solution to this drawback would be the production of biodiesel, since it is produced through oils and fats, even in a state of deterioration provided that the physicochemical quality standards are met. The objectives of this work were to thermally activate the residual clay, to purify the residual oil in this recovered clay*

and to produce via biodegradable residual oil and purified oil biodiesel. All physicochemical analyzes were performed according to official methodologies and the near infrared (NIR) spectra were treated by Principal Component Analysis (PCA). Physicochemical analyzes were performed after thermal activation of the clay. Results were obtained of humidity of 1.07%, acidity of 0.16 g oleic acid.100g⁻¹ and peroxides 19.01 meq.kg⁻¹. For the insoluble in ether, no significant values were obtained, besides the difference between the recovered residual clay and virgin clay by the NIR technique. With the results, the acidity values in the purified oil and residual oil remained within the standards, stipulated by the National Health Surveillance Agency (Anvisa), but the peroxide index above the recommend values, showing that the oil was deteriorating. It is concluded that thermally activating the clay from the industrial process together with the residual oil is a good alternative for its reuse, as it contributes to the fact that this material is not lost and possibly incorrectly discarded and halso has advantages over the production of biofuel by acid transesterification.

Keywords: Clay clarifier. Clarification. Thermal activation.

Recebido 14 de julho de 2019

Aceito em 02 de outubro de 2019

1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Passam, geralmente, por diversas etapas até o produto final para consumo. Essas etapas consistem em: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização. A importância crucial do branqueamento é a sua capacidade de remoção de pigmentos, os quais conferem cor e sabor indesejáveis ao óleo.¹

Esses pigmentos são representados pelas clorofilas, moléculas insolúveis em água, formadas por complexos derivados da porfirina, tendo como átomo central o Mg (Figura 1), coordenado por quatro átomos de azoto, encontradas no cloroplasto das folhas dos vegetais. Esse composto é uma estrutura macrocíclica assimétrica, totalmente insaturada constituída por quatro anéis pirrólicos, ligados por metinas. As cadeias laterais variam em certo nível entre as diferentes formas de clorofila encontradas em diferentes organismos,

mas todas possuem uma longa cadeia apolar, composta de fitol (terpeno) ligada por uma ligação éster a um carboxila do anel IV, o que confere elevado caráter hidrofóbico à sua estrutura, característica responsável pela maior tendência à autoagregação apresentada por esses compostos em solventes polares como, por exemplo, a água.^{2,3,4}

Entre as clorofilas encontradas na natureza, a clorofila *a* é a mais frequente e tem papel fundamental como doadora de elétrons nas reações fotoquímicas de fotossíntese de oxigênio, nas quais há dois tipos de fotossistemas: fotossistema I (FSI) e fotossistema II (PFII), os quais trabalham cooperativamente sobre o fluxo de elétrons da água para NADP⁺. O cofator reduzido, NADPH, é então utilizado para a fixação do CO₂. Ou seja, participam de reações anfóblicas importantes, a fotoquímica (fotofosforilação e fotólise), nas membranas dos tilacoides, e a bioquímica, no estroma do cloroplasto, pela incorporação do CO₂ com uma pentose, dando origem à glicose.^{2,3}

Outras clorofilas também podem ser sintetizadas por meio da substituição do centro metálico Mg²⁺ por Cu²⁺ e Zn²⁺, particularmente, feofitina, em que o íon Mg²⁺ é substituído por dois átomos de hidrogênio. Esse derivado pode ser obtido por meio de uma reação de hidrólise ácida.^{2,3,4}

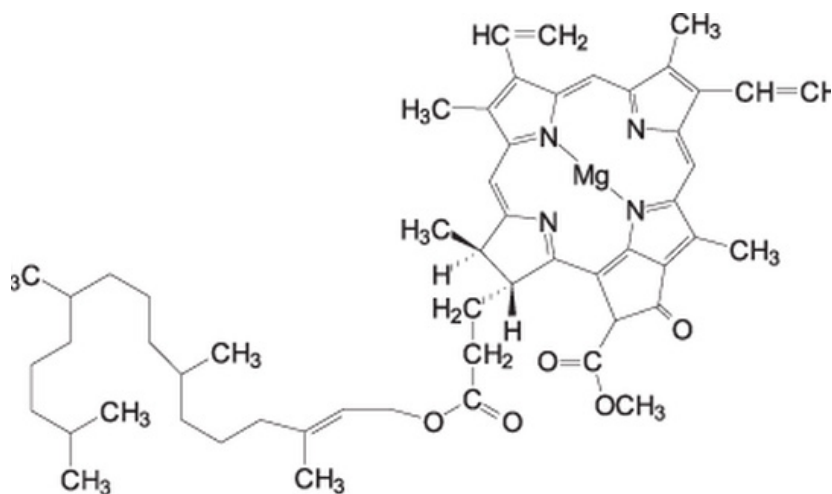


Figura 1 – Estrutura molecular da clorofila

Fonte: Moreira, Rodrigues, Oliveira, Lima, Soares, Batistela, *et al.*³

Tais organelas, além das clorofilas, contêm outros pigmentos chamados acessórios, como os carotenoides, que causam aparentes diferenças na cor do vegetal. Esses

carotenoides podem ser amarelos, vermelhos ou púrpuros. O mais importante das mais de 70 variedades conhecidas é o betacaroteno. Estáveis em álcalis e instáveis aos ácidos, ao calor e à oxidação, os carotenoides são insolúveis em água e solúveis em gorduras e facilmente removíveis na hidrogenação. Pelo fato de extinguirem o oxigênio, os carotenos são os únicos pigmentos naturais não foto-oxidáveis.⁵

As moléculas de clorofila são fotossensíveis, provocam reações de oxidação em óleos vegetais quando estes são expostos à luz. Tais reações degradam características do óleo, tornando-o impróprio para o consumo. Isso ocorre em razão de as moléculas de clorofila possuírem uma longa cadeia de duplas ligações conjugadas, as quais reagem facilmente com ácido, base, oxigênio e luz.⁶

Essas moléculas reagem facilmente com O₂ sob luz formando espécies de oxigênio ativas (foto-oxidação), que oxidam outras moléculas, incluindo lipídios e proteínas, e, por essa razão, devem ser monitoradas durante a extração e análises. Os produtos de oxidação são produzidos em alimentos que contenham gordura, podendo levar a produtos com sabores indesejáveis. O hexanal e o pentanal ou pentano são considerados analiticamente indicadores de oxidação de lipídios. Com o advento das embalagens transparentes (PET, intensificaram-se os esforços para remover esses compostos.⁶

Enquanto a necessidade de remoção da clorofila envolve aspectos relacionados à qualidade final do óleo (características sensoriais), a remoção de betacaroteno é um aspecto mais comercial do que técnico. Remove-se o betacaroteno com o objetivo de tornar o óleo claro, sem a cor vermelho-laranja proporcionada pela presença desse composto, atingindo, assim, o padrão de qualidade exigido pelos consumidores, que optam por um óleo mais claro quando comparado a outros por meio de embalagens transparentes no momento da compra.⁶

No processo de branqueamento, o óleo degomado é colocado em contato com uma quantidade de adsorvente predeterminada. Comumente são empregadas argilas naturais e/ou modificadas quimicamente e/ou termicamente, tendo por finalidade propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais, removendo pigmentos, traços de metais, fosfolipídios, sabões e produtos de oxidação sobre a superfície ou no interior das cavidades do material sólido.⁷

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, e um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores (partículas com dimensões menores que 0,002 mm). Ainda, são constituídas também por um ou mais argilominerais, além de impurezas como quartzo, carbonatos e feldspatos.

Tecnologicamente, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas, uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência, e são constituídos por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumínio, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas.

As argilas são amplamente utilizadas em diversos ramos, desde a fabricação de objetos cerâmicos até aplicações tecnológicas, como meio adsorvente em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, além de recuperação de óleos isolantes e automotivos, remoção de fenol e de corantes em efluentes.⁸

Toda argila utilizada na clarificação do óleo é descartada, e esta contém entre 30% e 50% de óleo residual. Esse material é considerado resíduo da indústria e a grande problemática está no seu descarte incorreto, pois é disposto em aterros sanitários, rios e lagos, causando grande impacto ao meio ambiente. Assim, vários estudos têm sido feitos para recuperar a argila, retirando o óleo residual impregnado por meio de extração com solventes e calcinação.⁹

Os óleos insaturados que permanecem retidos na argila são oxidados rapidamente quando expostos ao contato atmosférico, desenvolvendo odor desagradável e podendo sofrer combustão espontânea.¹⁰

Assim como as argilas, os óleos residuais domésticos são descartados incorretamente, contribuindo para o aumento da poluição ambiental. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos, e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água.¹¹

Como o óleo residual é uma matéria-prima abundante e barata advinda de espécies oleaginosas, pode-se produzir biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais

como soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. Além disso, esse biocombustível pode ser produzido a partir de óleos de frituras e de sebo bovino, reduzindo, assim, os riscos de poluição ambiental causados por esses materiais e atraindo a atenção de produtores de biodiesel, um substituto do diesel, constituído de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos. A transesterificação consiste na reação dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais com álcool em presença de catalisador.^{1,2}

O biodiesel é um combustível obtido de fontes limpas e renováveis (ciclo curto do carbono) que não contêm compostos sulfurados (não contribuem para a formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta alto número de cetanos (o correspondente a octanos na gasolina); e é biodegradável. Esse biocombustível, quando comparado ao diesel, oferece vantagens para o meio ambiente, como a redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂, o principal responsável pelo efeito estufa) e de materiais particulados. Essas vantagens são traduzidas em menos custos com a saúde pública, visto o grande consumo de óleo.¹²

A reciclagem do óleo de fritura não somente tiraria um composto poluente do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia renovável e mais limpa. Por isso, o biodiesel tem se tornado uma promissora alternativa, não apenas por ter sua produção oriunda de oleaginosas, mas principalmente pela possibilidade de reaproveitamento de óleos residuais para obtenção de óleo combustível.¹³

Por meio do presente trabalho objetivou-se ativar termicamente a argila residual, analisar em infravermelho próximo às argilas virgem, residual e ativada, purificar o óleo residual nessa argila recuperada, e, posteriormente, produzir via transesterificação ácida o biodiesel do óleo residual e do óleo purificado.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAGEM

As Argilas Residual (AR) e Virgem (AV) foram adquiridas em uma Cooperativa localizada na região Noroeste do Paraná, e o Óleo Residual (OR) foi coletado em estabelecimento doméstico.

2.2 ATIVAÇÃO TÉRMICA DA ARGILA (AA)

Para esse procedimento pesou-se 5 g de AR devidamente acondicionada em cadinho de porcelana e posteriormente colocada em mufla JUNG (modelo 0112) a 500 °C durante 60 minutos. Posteriormente, esse material foi armazenado em dessecador de forma a não absorver umidade do ambiente.

2.3 ANÁLISE DAS ARGILAS NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

As três amostras Argila Virgem (AV), Argila Residual (AR) e Argila Ativada (AA) foram analisadas em espectrômetro de infravermelho próximo JDSU MicroNIR, em que os espectros das amostras foram obtidos em triplicata por meio da esfera de integração com resolução de 6 nanômetros, e, em seguida, tratados com base na Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando o programa MATLAB versão 2007b.

2.4 PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL (OR)

Realizou-se esse procedimento para AV e AA. Foram aquecidos 50 mL de OR com 10% de argila, por 10 minutos sob agitação magnética em temperatura constante de 50 °C. Em seguida, esse óleo foi filtrado em bomba a vácuo e utilizado para síntese do biodiesel e realização das análises físico-químicas.

2.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO RESIDUAL (OR)

Todas as análises físico-químicas descritas neste trabalho foram realizadas em triplicata para o OR antes e após a purificação com a AA, de acordo com as metodologias descritas no Instituto Adolfo Lutz¹⁴ e American Oil Chemists Society.¹⁵

2.5.1 Umidade

A determinação de umidade foi realizada por dessecação de perdas em estufa a 105 °C durante 3 horas, e posteriormente a amostra foi resfriada em dessecador até temperatura ambiente. O material foi pesado e a operação de aquecimento e resfriamento foi medida até peso constante. Por meio da Equação (1) realizaram-se os cálculos:

$$\% \textit{umidade} = \frac{P1 - P2 \times 100}{P} \quad (1)$$

Em que:

P1 = massa inicial do cadinho + amostra em gramas;

P2 = massa inicial do cadinho + amostra após sair da estufa em gramas;

P = massa da amostra em gramas.

2.5.2 Acidez

A acidez é definida como o número de miligramas de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ necessário para neutralizar um grama de amostra de óleo. A Equação (2) representa a acidez titulável em g de ácido oleico.100 g⁻¹ de óleo:

$$IA = \frac{V \times f \times 0,0282}{P} \quad (2)$$

Em que:

V = Volume de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ gastos na titulação;

F = Fator de correção da solução;

P = Massa da amostra;

IA = Índice de acidez titulável em g de ácido oleico.100 g⁻¹ de óleo.

2.5.3 Índice de peróxidos

O índice de peróxidos (IP) determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas respectivas condições da análise, e é calculado conforme a Equação (3):

$$IP = \frac{(A-B) \times M \times f \times 1000}{P} \quad (3)$$

Em que:

A = Volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ gasto na titulação da amostra em litros;

B = Volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ gasto na titulação do branco em litros;

M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio em mol.L⁻¹;

F = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

P = Massa da amostra em gramas.

2.5.4 Insolúveis em éter

Foi utilizado o resíduo da análise de determinação da umidade. Adicionaram-se 50 mL de éter de petróleo nesse resíduo, sendo este aquecido em banho-maria para dissolver a gordura. Posteriormente foi filtrado em cadinho de Gooch e lavado cinco vezes com 10 mL de éter de petróleo a quente. O cadinho foi seco até peso constante em estufa a (101 ± 1)°C, esfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. O resultado foi expresso em porcentagem, como mostra a Equação (4):

$$\% IE = \frac{p \times 100}{P} \quad (4)$$

Em que:

P = Massa das impurezas insolúveis em éter de petróleo em gramas;

P = Massa da amostra seca em gramas.

2.6 SÍNTESE DO BIODIESEL

Realizou-se uma reação de transesterificação metílica via catálise ácida empregando a razão de 1:6 de óleo, tendo o ácido sulfúrico concentrado a 2% como catalisador de reação tanto para o OR quanto para o OR purificado em AA. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética durante 3 horas a 60 °C, em refluxo. Posteriormente, esse material foi transferido para um funil de separação e mantido em repouso por 12 horas. Assim, a parte inferior do funil (glicerina) foi retirada e foram feitas 4 lavagens com água destilada a 50 °C. O biodiesel (parte superior) foi armazenado para a realização do índice de saponificação e acidez.

2.6.1 Índice de saponificação do biodiesel

Pesaram-se 5 g de biodiesel obtido tanto do OR purificado em AA quanto do OR sem purificar. Em seguida, adicionaram-se 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio em um balão de fundo chato. O condensador foi conectado até início da fervura suave para completa saponificação das amostras por uma hora. Com as amostras frias, adicionou-se 1 mL de fenolftaleína e procedeu-se à titulação com solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹ até completo desaparecimento da coloração rósea.

O índice de saponificação (IS) foi calculado mediante a Equação (5):

$$IS = \frac{28,06 \times f \times (B-A)}{P} \quad (5)$$

Em que:

A = Volume gasto na titulação da amostra;

B = Volume gasto na titulação do branco;

F = Fator de correção da solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹;

P = Massa da amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DAS ARGILAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Aplicou-se a técnica de NIR a fim de se obterem resultados que comprovassem a viabilidade da reutilização das argilas provenientes do refino de óleo.

A partir dos espectros obtidos foram feitos tratamentos matemáticos para extrair informações com maior eficiência, por meio de uma técnica multivariada para análise de dados espectrais. Assim, foi determinada a primeira derivada dos espectros brutos das Argilas Ativada (AA), Residual (AR) e Virgem (AV), conforme destacado na Figura 2. Pode-se observar a formação de picos próximos às regiões de 900 a 1000 nm, 1400 nm e 1600 nm:

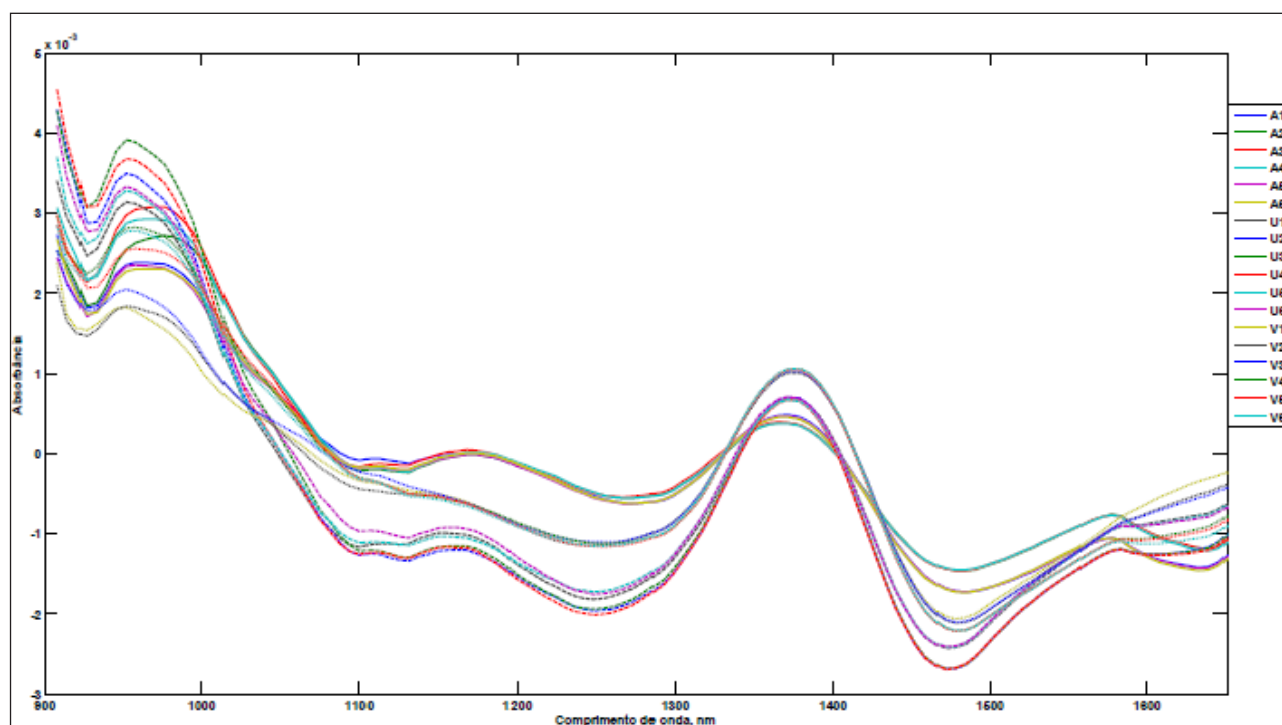


Figura 2 – Primeira derivada dos espectros na região do infravermelho próximo às argilas virgem, ativada e purificada. Em que: A representa a Argila Ativada termicamente, V a Argila Virgem e U a Argila Residual sem tratamento

Há dois problemas ao trabalhar com dados da espectroscopia NIR: o processamento e a interpretação das informações. Como os espectros contêm um grande número de

variáveis, que seriam difíceis de serem analisadas, é preciso uma ferramenta para se aplicar e retirar as informações necessárias para a análise.¹⁶ Dessa forma, a aplicação de tratamentos quimiométricos pode ser uma solução viável para interpretação de dados.

A utilização de *Principal Component Analysis (PCA)* diminui a dimensão dos dados sem perder informações relevantes, facilitando a verificação de semelhança e diferença entre amostras. Na Figura 3 observa-se o uso desse tratamento para as amostras de argilas:

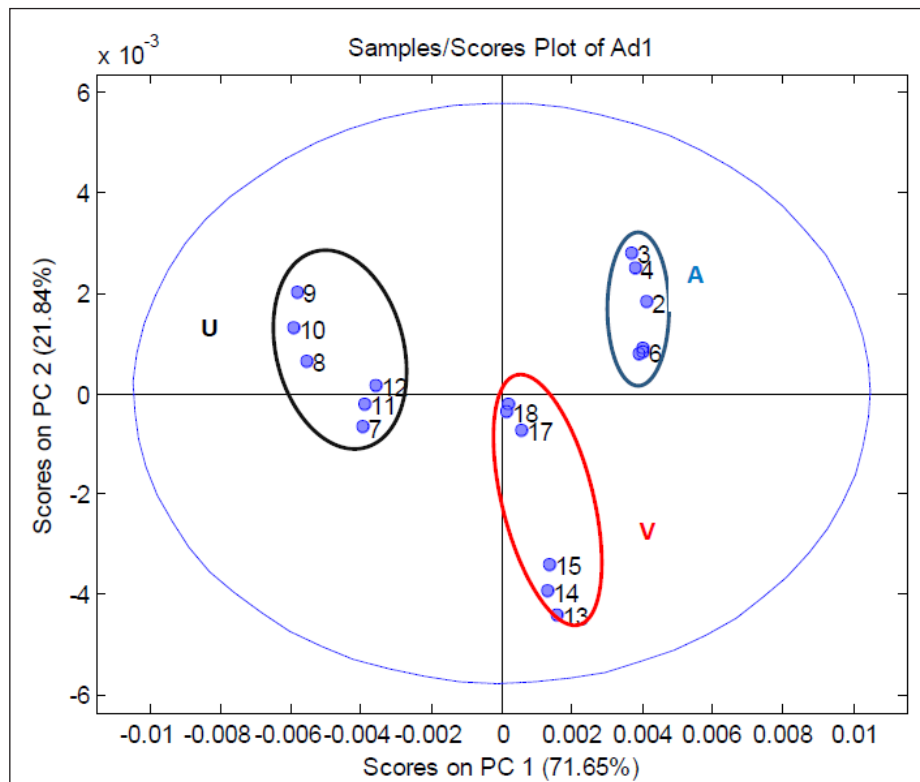


Figura 3 – Gráfico dos scores PC 1 versus PC 2 das Argilas Virgem (V), Residual (U) e Ativada (A) utilizando JDSU MicroNIR

Na Figura 3 observa-se a formação de três grupos distintos: Argila Virgem (V), Residual (U) e Ativada (A), sendo que cada grupamento está localizado em um quadrante distinto, indicando que devem existir diferenças entre os grupos.

Observando os valores dos grupamentos com relação a PC 1, verifica-se que esse componente representa 71,65% da variância dos dados, demonstrando então um padrão de semelhança entre as Argilas Virgem (V) e Ativada (A), pois ambas apresentam valores

positivos em PC 1 e diferenças com a Argila Residual (U). Já os grupamentos analisados em PC 2, a porcentagem de variância é de 21,84%.

3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS RESIDUAL E RECUPERADO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas de umidade, acidez, índice de peróxidos e insolúveis em éter de petróleo para o óleo residual não purificado, e a Tabela 2 apresenta os valores para o óleo residual purificado na Argila Ativada (AA) termicamente.

Tabela 1 – Resultados das análises físico-químicas do óleo residual não purificado em argila ativada

Amostra	Umidade (%)	Acidez (g ácido oleico.100g ⁻¹)	Peróxidos (Meq.kg ⁻¹)	Insolúveis em éter (%)
1	1,11	0,15	15,03	0
2	0,94	0,15	15,07	0
3	1,09	0,15	15,25	0
Média	1,05±0,093	0,15±0,001	15,12±0,117	0

De acordo com a RDC nº 270 da Anvisa,¹⁷ o óleo refinado deve conter 0,3 g de ácido oleico.100 g⁻¹ de óleo e peróxidos iguais ou inferiores a 10 meq.kg⁻¹. Entretanto, no Brasil não há legislação específica para óleos residuais. Mesmo assim, o valor encontrado de acidez está abaixo do estipulado para óleos refinados, conforme se pode observar na Tabela 1. Já o índice de peróxidos obtido de 15,12 meq.kg⁻¹ demonstra que o óleo já se encontrava em processo de oxidação lipídica.

A acidez e o índice de peróxidos não são análises recomendadas para a avaliação da deterioração de óleos e gorduras de fritura, mas são os únicos parâmetros químicos escolhidos pela norma brasileira para regulamentar a adequação de óleo para o consumo no País.¹⁸

Várias são as reações que degradam e afetam a qualidade dos óleos vegetais quando estes são submetidos a processos de frituras, alterando, dessa forma, suas propriedades físico-químicas. A mudança química mais relevante no processo é a rancificação, que pode ser hidrolítica ou oxidativa. Na rancidez hidrolítica, tem-se a hidrólise

de óleos e gorduras, da qual se originam os ácidos graxos livres. Esse tipo de deterioração pode ser provocado por enzimas, agentes químicos (ácidos ou bases), umidade e altas temperaturas. Na rancificação oxidativa tem-se a auto-oxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do ar, formando-se hidroperóxidos e peróxidos. Estes, por sua vez, originam compostos voláteis, como aldeídos e cetonas,^{19,20} que podem ser observados na Figura 4:

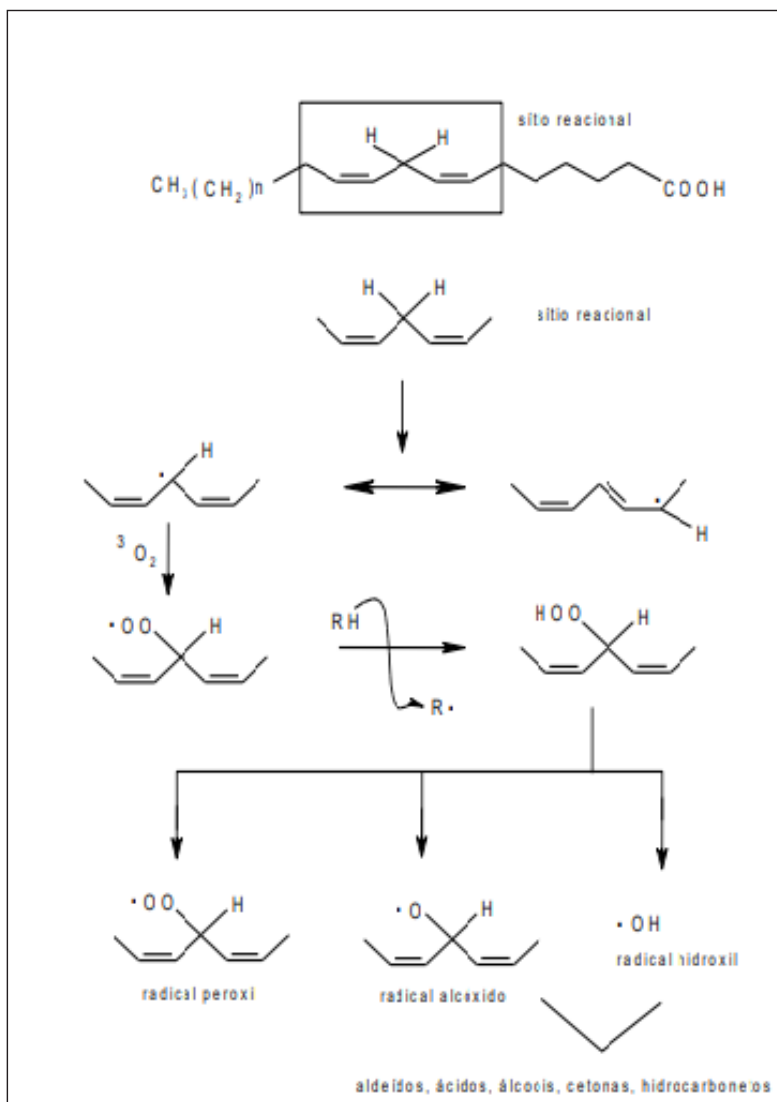


Figura 4 – Degradação oxidativa de óleos²¹

Não se sabe qual a composição do óleo residual utilizado, porém como este foi obtido em ambiente doméstico, deve haver uma grande mistura de óleos vegetais, com

gorduras animais derivadas da fritura de carnes, justificando o valor de acidez encontrado. Já o mau armazenamento do óleo, deixando-o exposto ao oxigênio e à luz, pode ter contribuído para que o índice de peróxidos fosse mais elevado.

A umidade elevada do óleo pode favorecer a quebra das ligações éster glicérido, formando, entre outros produtos, ácidos graxos livres que contribuem para alta acidez.²² Na Tabela 1 pode-se observar que o óleo apresentou teor médio relativamente baixo de umidade 1,05%, o que pode ter colaborado para que não apresentasse acidez tão elevada mesmo se tratando de um material em elevada degradação.

Na Tabela 2 encontram-se os resultados do óleo residual purificado em argila ativada:

Tabela 2 – Análises físico-químicas do óleo residual purificado em argila ativada

Triplicata	Umidade (%)	Acidez (g ácido oleico.100g⁻¹)	Peróxidos (Meq.kg⁻¹)	Insolúveis em éter (%)
1	0,99	0,16	19,45	0
2	1,09	0,16	18,61	0
3	1,14	0,16	18,98	0
Média	1,07±0,076	0,16±0,001	19,01±0,421	0

Os valores de acidez e peróxidos apresentaram um pequeno aumento com relação ao óleo residual que não foi purificado, conforme se pode-se verificar comparando as Tabelas 1 e 2. Porém, a acidez manteve-se dentro dos padrões estabelecidos pela Anvisa.¹⁷ Já o índice de peróxidos de 19,01 meq.kg⁻¹ pode ser justificado pelo aquecimento usado para purificação. Durante o aquecimento convencional e por micro-ondas, o óleo sofre diversas reações químicas com formação de: monoacilgliceróis e diacilgliceróis, peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas.²³

Tanto para o Óleo Purificado (OP) quanto para o Óleo Residual (OR) não foram encontrados valores expressivos para os insolúveis em éter, ou seja, ausência de sujidades e impurezas que são insolúveis no éter de petróleo. Esse fato pode ser explicado pelas alíquotas retiradas durante as análises, sempre da parte superior do Óleo Residual (OR) e não da parte inferior decantada.

3.3 ANÁLISES DO CONTROLE DE QUALIDADE DO BIODIESEL

Na Tabela 3 encontra-se o valor de acidez do biodiesel. O índice de saponificação e acidez são parâmetros empregados para verificar a qualidade do produto obtido.

Tabela 3 – Resultados de acidez do biodiesel obtido do Óleo Residual (OR) e Óleo Purificado (OP) em argila ativada

Triplicata	% Acidez OR	% Acidez OP
1	0,03	0,05
2	0,04	0,05
3	0,03	0,04
Média	0,03±0,0003	0,05±0,0006

Embora a reação de transesterificação ácida necessite de um maior tempo e temperaturas mais elevadas do que a reação catalisada por base, os catalisadores ácidos fornecem uma vantagem com relação aos básicos. O desempenho dos catalisadores ácidos não é afetado tão fortemente pela presença de ácidos graxos livres, sendo mais eficientes do que os alcalinos quando a porcentagem de ácidos graxos livres excede 1%.²⁴

Segundo a Portaria nº 255, de 15 de setembro de 2003 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP),²⁵ o índice de acidez aceitável é de 0,80% para o biodiesel. Os valores de acidez nas amostras de biodiesel obtidos do OR e OP (Tabela 3) estão abaixo do estipulado, demonstrando que apesar de feita a transesterificação ácida, as lavagens com água destilada a 50 °C conseguiram eliminar o ácido sulfúrico residual que poderia aumentar o índice de acidez desse biocombustível, tornando-o impróprio para o uso, visto que uma alta acidez danifica e corrói os motores.

O índice de saponificação foi calculado mediante a Equação 5, para o biodiesel do Óleo Residual (OR) e do Óleo Purificado (OP) em argila ativada, obtendo 343,69 mg KOH.g⁻¹ e 331,39 mg KOH.g⁻¹, respectivamente. Tais valores se aproximam ao encontrado em estudo²⁶ que obteve valor médio de 322,97 mg KOH.g⁻¹, mas diferem expressivamente do mencionado em outro trabalho,²⁷ ou seja, 220,3 mg KOH.g⁻¹.

4 CONCLUSÃO

Ativar termicamente a argila proveniente do processo industrial de refino de óleo é uma boa alternativa para a sua reutilização, pois contribui para que esse material não seja perdido e descartado de forma incorreta.

A ação dessa argila recuperada como meio purificante de óleo de fritura ainda precisa ser mais estudada para ser utilizada como adsorvente de compostos provenientes desse óleo residual. Outra variável que precisa ser considerada é a composição de tal óleo residual, já que apresenta características complexas e distintas em razão da temperatura em que foi submetido, ou seja, o reuso e os alimentos que nele foram fritos, entre outros fatores, os quais o diferenciam do óleo refinado virgem.

Há muitas vantagens em se produzir biodiesel a partir desse óleo residual de fritura, nos âmbitos tecnológico, ambiental, econômico e social, já que se trata de um biocombustível de fonte renovável provindo de uma matéria-prima barata. Nesse sentido, é importante ressaltar a necessidade de estudos mais detalhados tanto do uso dessas argilas como meio adsorvente quanto também das reações empregadas para se produzir o biodiesel, visto que muitas usinas não utilizam a transesterificação ácida em decorrência do tempo empregado.

REFERÊNCIAS

1. Amaral L, Jaigobind SJ, Jaigobind AGA. Dossiê técnico-óleo de soja. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná; 2006.
2. Nelson DL, Cox MM. Princípios de bioquímica de Lehninger. 6a ed. Porto Alegre: Artmed; 2014. 1328 p.
3. Moreira ML, Rodrigues RM, Oliveira MPH, Lima A, Soares SRR, Batistela RV, *et al.* Influência de diferentes sistemas de solvente água-etanol sobre as propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos compostos macrocíclicos feofitina e clorofila. *Quim. Nova.* 2010;44(2):258-62.

4. Patricio JS, Hotza D, Noni Junior A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. *Cerâmica*. 2014;60(354):171-78. doi:10.1590/S0366-69132014000200002
5. Streit MN, Canterle LP, Canto MW, Heckthruer LHH. As Clorofilas. *Ciênc. Rural*. 2005;35(3):748-55.
6. Oliveira CG. Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo industrial [dissertação]. Florianópolis: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina; 2001.
7. Baraúna OS. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectitas ácido-ativadas [tese]. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas; 2006.
8. Cavalcanti JVFL, Abreu CAM, Sobrinho MAM, Baraúna OS, Portela LAP. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. *Quím. Nova*. 2009;32(8):2051-57.
9. Garofalo MN. Regeneração de argilas clarificantes da indústria de refino de óleos vegetais [dissertação]. Florianópolis: Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina; 2011.
10. Foletto EL, Alves CCA, Porto LM. Regeneração e reutilização de uma argila comercial utilizada na clarificação de óleo vegetal. *Cerâm. Ind.* 2003;8(1):43-45.
11. Dabdoub MJ. Biodiesel em casa e nas Escolas: programa coleta de óleos de fritura. Ribeirão Preto: Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas, Universidade de São Paulo; 2006.
12. Santos AP, Pinto AC. Biodiesel: uma Alternativa de Combustível Limpo. *Quím. Nova Escola*. 2009;31(1):58-62.
13. Dib FH. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motogerador [dissertação]. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; 2010.

14. Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3a ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz; 2005.
15. American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA: AOCS; 2003.
16. Ferrarini H. Determinação de teores nutricionais do milho por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada [dissertação]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2004.
17. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde. Resolução de Diretoria Colegiada RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal". Diário Oficial [da] União. 2005 set 23 [Acesso em 2019 jul 14]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>
18. Sanibal EAA, Mancini Filho J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de alimentos submetidos ao processo de fritura. *Food Ingr South Am.* 2002;1(3):64-71.
19. Costa Neto PR, Rossi LFS, Zagonel GF, Ramos LP. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quim. Nova.* 2000;23(4):531-37.
20. Moretto E, Fett R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela; 1998.
21. Veloso MCC. Compostos orgânicos voláteis e ácidos graxos em peixes marinhos [tese]. Salvador: Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia; 2005.
22. Lima Lobato AKC, Souza DRQA, Moraes VCML, Costa TSM, Carneiro Júnior JAM, Almeida DF, *et al.* Caracterização de misturas de óleos de mamona e soja visando à produção de biodiesel. In: Anais do Sexto Congresso de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Outubro 9-13, 2011. Florianópolis; 2011.

23. Del Ré P, Jorge N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 2006;56-63.
24. Zheng S, Kates M, Dubé MA, Mclean DD. *Biomass Bioenergy.* 2006;267-72.
25. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria nº 255, de 15 de setembro de 2003. *Estabelece a especificação do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.* Diário Oficial [da] União. 2003 set [Acesso em 2019 jul 12]. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>
26. Rossitto CN, Nascimento RB, Jermolovicius LA. Cálculo do rendimento na preparação do biodiesel. São Caetano do Sul: Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia; 2009.
27. Silva CN. Obtenção de biocombustível a partir da reutilização de óleo vegetal de uso culinário. Santo André: Centro Universitário Fundação Santo André; 2012.

