

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGEM

**Reaproveitamento de Óleo/Gordura de Fritura na Fabricação de
Factis Utilizados em Compostos de Borracha**

MAURÍCIO DE ALMEIDA SCHMITT

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -

PPGEM

**Reaproveitamento de Óleo/Gordura de Fritura na Fabricação de
Factis Utilizados em Compostos de Borracha**

MAURÍCIO DE ALMEIDA SCHMITT

LICENCIADO EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do DEMAT da Escola de Engenharia da UFRGS, Laboratório de Pesquisa em Química da ULBRA e Laboratório de P&D da PROGOMME INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da Escola de Engenharia da UFRGS, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf – Ipiranga Petroquímica/Triunfo e ULBRA

Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall – IQ/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana – EE/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha esposa Viviane, pois foi paciente e compreensiva. Ao meu filho, Fernando, que com tenra idade sentiu a ausência de seu pai, mas fica aqui registrada a certeza de que com vocês venho aprendendo valores mais relevantes que a Química. Aos meus pais, Luiz e Iracema, por terem me possibilitado o privilégio de ter acesso à educação. A minha querida irmã Guta para que a incentive ao estudo. Ao Marcelo Gosmann amigo, pai profissional, criador e mentor da idéia sobre o reuso de óleo de fritura. Ao Shiroshi Itami amigo que acreditou, incentivou e motivou a realização desta dissertação, me permitindo valorizar ainda mais a importância do conhecimento aplicado. Ao grande amigo e mestre Carlos R. Wolf que com sua paciência, humildade e dedicação me auxiliou no rumo deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde e energia concedida, me permitindo cumprir mais esta etapa da vida.

A Dra. Maria Madalena C. Forte pela orientação, paciência e tolerância. Levo comigo o exemplo de sua postura profissional.

Ao amigo e colaborador Dr. Carlos R. Wolf que embora não oficialmente meu co-orientador, também me orientou neste trabalho, sendo exemplo de profissional, ajudando-me a compreender melhor criaturas e criadores.

A FAPERGS por disponibilizar um bolsista de IC, Lenise Oliveira, estudante da ULBRA que muito auxiliou no desenvolvimento do trabalho.

Ao grupo de colaboradores da Progomme, onde tive oportunidade de desenvolver e aplicar este trabalho, aqui podendo melhor compreender sobre a importância do desenvolvimento educacional, científico e tecnológico, princípios tão valorizados nesta empresa. Então, cumpre agradecer a equipe que colaborou no desenvolvimento deste trabalho: Samuel Brizola, Daniel Franco, Teresinha Cruz, Shirochi Itami, Valdomira Kunyioschi.

Faço um agradecimento especial ao amigo Samuel Brizola pela compreensão, apoio, amizade e receptividade nas várias oportunidades as quais foram imprescindíveis sua participação e avaliação.

A Shiroshi Itami expressei minha gratidão pela compreensão, apoio, amizade e receptividade. Muitos foram os ensinamentos sobre o segmento da borracha.

A Dione Corrêa e Tânia Prochnow, meus sinceros agradecimentos por acreditarem neste trabalho e disponibilizarem a realização de uma parte deste na ULBRA.

A Dra. Sônia Nachtigall e a colega do PPGEM Maria Helena Polgatti, receptivas, pacientes e atenciosas, que participaram ativamente das análises realizadas no Haake na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, onde literalmente meteram a mão na massa.

A FREIOS CONTROL representada pelo gerente Diogo Hahn, receptivo e atencioso, a Fernanda M. da Silva e Tatiane F. da Silva, pela aplicação deste trabalho à indústria.

Agradeço também aos professores da banca por terem aceitado participar da avaliação desta dissertação, contribuindo para meu crescimento profissional e intelectual.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho e acreditam em um mundo onde reciclar é preciso.

PUBLICAÇÕES

Seminários do Curso de Química da ULBRA Campus Canoas/2004 - SÍNTESE DE FACTIS COM ÓLEOS VEGETAIS DE DIFERENTES ORIGENS PARA INDÚSTRIA DE BORRACHA;

Salão de Iniciação Científica da ULBRA Campus Canoas/2004 - ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA, APÓS O SEU USO EM INDÚSTRIAS, VISANDO A DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE REAPROVEITAMENTO DO MESMO;

Salão de Iniciação Científica da ULBRA Campus Canoas/2005 - PURIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA E APLICAÇÃO DO ÓLEO REFINADO NA SÍNTESE DE FACTIS;

Salão de Iniciação Científica da ULBRA Campus Canoas/2006 - PURIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA E APLICAÇÃO DO ÓLEO REFINADO NA SÍNTESE DE FACTIS;

17º CBECIMAT/2006 - REAPROVEITAMENTO DE ÓLEO/GORDURA DE FRITURA NA FABRICAÇÃO DE FACTIS PARA UTILIZAÇÃO EM INDÚSTRIA DE BORRACHA;

IX Jornadas Latino Americanas de Tecnologia da Borracha, VII Jornadas Ibero-Americanas de Tecnologia da Borracha e XII Seminário de Atualidades Tecnológicas/2007 - REAPROVEITAMENTO DE ÓLEO/GORDURA DE FRITURA NA FABRICAÇÃO DE FACTIS PARA UTILIZAÇÃO EM INDÚSTRIA DE BORRACHA.

RESUMO

Schmitt, Maurício de Almeida; Oliveira, Lenise Guimarães de; Wolf, Carlos Rodolfo & Forte, Maria Madalena de C.

O reaproveitamento e reciclagem de materiais, visando a preservação do meio-ambiente, tornou-se hoje uma realidade. A indústria alimentícia utiliza grandes volumes de óleos vegetais em frituras, as quais durante anos têm sido descartados sem reaproveitamento ou usados na “queima” para geração de energia. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi purificar óleo/gordura provenientes do processo de fritura (OGF) para reaproveitamento na obtenção de factis, um aditivo usado na indústria da borracha. Diferentes procedimentos de purificação dos OGF's foram avaliados, sendo que aquele com terra clarificante “natural” a pressão ambiente (na ausência de vácuo) foi o que apresentou melhor relação custo/benefício. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas e os OGF's purificados apresentaram propriedades físicas e químicas semelhantes ao óleo vegetal refinado (OVR). As condições de polimerização dos óleos e vulcanização destes para obtenção de factices foram otimizadas obtendo-se um produto com potencial de aplicação comercial. Os óleos polimerizados e os factices produzidos apresentaram características semelhantes às daquelas da especificação de produtos atualmente comercializados, onde estas características foram confirmadas através de ensaios em formulação de borracha para recobrimento de cilindros de impressão.

ABSTRACT

Schmitt, Maurício de Almeida; Oliveira, Lenise Guimarães de; Wolf, Carlos Rodolfo & Forte, Maria Madalena de C.

The recycling of materials for reutilization seeks the protection of environmental. The provision industry utilizes large volume of vegetable oil in fry, and for years it has been discharged in environmental or burned for generate energy. The aim of this work was recycling oil/fat fry (OGF) for reutilization in the production of factice, an additives used in the rubber industry. Different procedures were evaluated in order to purify or clear the oil/fat, and that with natural clarifying land, without vacuum, resulted in the best relationship cost/benefaction. The materials were characterized through different techniques and the clean OGF's show physical and chemistry proprieties like the refined vegetable oil (OVR). It was established the best oil polymerization conditions and vulcanization for factice production. The factices and polymeric oils obtained in this work present the same characteristics of the commercial product, analysed through of a rubber formulation used in the cylinder impress.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de síntese do triglicerídeo.	24
Figura 2 – Estrutura da molécula de triglicerídeo e a relação de massa existente.	24
Figura 3 – Reação da hidrólise e sua reversibilidade.	26
Figura 4 – Esquema simplificado de polimerização na ausência de oxigênio de um óleo vegetal	29
Figura 5 – Reação de isomerização de ácidos não conjugados a conjugados.	31
Figura 6 – Mecanismo da formação de dímero (2 monômeros) e trimero (3 monômeros) a partir de ácidos graxos conjugados.	31
Figura 7 – Reação de polimerização do éster de metil linoleato (N = metil-cis, cis-octadeca-9,12-dienoato; C = isômero conjugado; e D = dímero).	32
Figura 8 - Sistema de Purificação do OGF (com vácuo).	40
Figura 9 - Sistema de vulcanização para obtenção dos factices.	43
Figura 10 – Etapas relativas à obtenção de factis a partir de OGF.	46
Figura 11 – Cromatograma do óleo vegetal refinado -OVR (coluna14) material de referência/padrão interno (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).	51
Figura 12 – Cromatograma da gordura vegetal hidrogenada -GVH (coluna 15) material de referência (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).	52
Figura 13 – Cromatograma OGF-P experimento 13, maior rendimento e baixo custo de purificação (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).	53
Figura 14 – Cromatograma do OGF (coluna 1) (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).	54
Figura 15 – Espectro de FTIR do OGF-P Pil obtido em escala piloto	55
Figura 16 – Espectro de FTIR do material de referência OVR.	56
Figura 17 – Termograma de TGA do OGF.	57
Figura 18 – Termograma de TGA do OGF-P.	57
Figura 19 – Termograma de TGA do OVR.	58
Figura 20 – Espectro no FTIR do OVP Pil.	61
Figura 21 – Espectro no FTIR do OGF-PP Pil.	62
Figura 22 – Espectro no FTIR do OPP polímero de referência.	63
Figura 23 – Termograma de DSC da composição do OVP Pil mais enxofre e sal inorgânico básico.	64
Figura 24 – Termograma de DSC da composição do OGF-PP Pil mais enxofre e sal inorgânico básico.	64

Figura 25 – Termograma de DSC da composição do OPP mais enxofre e sal inorgânico básico.	65
Figura 26 – Espectro de FTIR do Factis OVP.	70
Figura 27 – Espectro de FTIR do Factis OGF-PP.	71
Figura 28 – Espectro de FTIR do Factis OPP.	72
Figura 29 – Espectro de FTIR do Factis P-30.	73
Figura 30 – Espectros de FTIR dos factices: em amarelo Factis OGF-PP, em azul Factis P-30, em cinza Factis OVP e em vermelho o Factis OPP.	74
Figura 31 – Termograma de TGA do Factis OVP.	75
Figura 32 – Termograma de TGA do Factis OGF-PP.	75
Figura 33 – Termograma de TGA do Factis OPP.	76
Figura 34 – Termograma de TGA do Factis P-30 (comercial).	76
Figura 35 – Processabilidade da NBR avaliado em reômetro Haake.	78
Figura 36 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis OVP avaliado em reômetro Haake	79
Figura 37 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis OGF-PP avaliado em reômetro Haake	79
Figura 38 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis OPP avaliado em reômetro Haake	80
Figura 39 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis P-30 avaliado em reômetro Haake	80
Figura 40 – Reprocessabilidade da “blenda” de NBR e Factis OVP avaliado em reômetro Haake	82
Figura 41 – Reprocessabilidade da “blenda” de NBR e Factis OGF-PP avaliado em reômetro Haake	82
Figura 42 – Reprocessabilidade da “blenda” de NBR e Factis OPP avaliado em reômetro Haake	83
Figura 43 – Reprocessabilidade da “blenda” de NBR e Factis P-30 avaliado em reômetro Haake	83
Figura 44 – Curva reométrica do composto de Factis P-30.	86
Figura 45 – Curva reométrica do composto de Factis OPP.	86
Figura 46 – Curva reométrica do composto de Factis OVP.	87
Figura 47– Curva reométrica do composto de Factis OGF-PP.	87
Figura 48 – Curvas reométricas comparativa dos compostos preparados com os diferentes tipos de factices.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições para análise de Ácidos Graxos Constituintes via Cromatografia Gasosa.	38
Tabela 2: Condições gerais do processo de purificação do OGF.	40
Tabela 3 – Composições avaliadas no equipamento Haake.	44
Tabela 4 – Formulação padrão para composto de borracha.	45
Tabela 5 – Quadro comparativo entre os diferentes procedimentos de purificação para obtenção dos OGF-P's (experimentos de 2 a 13), o OGF (coluna 1) e os materiais de referência (colunas 14 e 15).	48
Tabela 6 – Temperaturas e percentuais de perda de massa dos óleos OGF, OVR e OGF-P por TGA.	58
Tabela 7 – Óleos Polimerizados OVP e OGF-PP, em duplicata, na escala de laboratório e o OPP.	59
Tabela 8 – Óleos polimerizados OVP Pil e OGF-PP Pil obtidos em escala piloto e o OPP.	60
Tabela 9 – Rendimento e características dos Factis obtidos em duplicata em escala do laboratório, a partir dos Óleos Polimerizados OVP 1 e 2, OGF-PP 1 e 2, obtidos também em duplicata em escala de laboratório e do OPP.	67
Tabela 10 – Rendimento e características dos factices obtidos em escala piloto a partir dos óleos polimerizados em escala piloto OVP Pil(OVP) e OGF-PP Pil(OGF-PP) e do OPP.	69
Tabela 11 – Temperatura de decomposição e perda de massa dos factices obtidos a partir de óleo vegetal (Factis OVP), de óleo/gordura de fritura purificado (Factis OGF-PP) e óleo polimerizado padrão (Factis OPP) versus o factis comercial (Factis P-30).	77
Tabela 12 – Avaliação em reômetro Haake da Processabilidade da NBR e de NBR sob influência dos diferentes tipos de Factis.	81
Tabela 13 – Avaliação em reômetro Haake da Reprocessabilidade da NBR e de NBR sob influência dos diferentes tipos de Factis.	84
Tabela 14 – Avaliação em Reômetro dos compostos de factices: Factis P-30, Factis OPP, Factis OVP e Factis OGF-PP, com dados de tempo e torque.	85
Tabela 15 – Avaliação da dureza “shore A” dos compostos já vulcanizados preparados com os diferentes tipos de factices.	88

LISTA DE ABREVIATURAS

OGF – óleo/gordura de fritura

SBR – copolímero de butadieno e estireno

phr – partes do material por cem partes de borracha/elastômero

UV – radiação Ultravioleta

NBR – borracha nitrílica

CR – policloropreno

NR – borracha natural

EPDM – borracha de poli(etileno-propileno-dieno)

OVR – óleo vegetal refinado

GVH – gordura vegetal hidrogenada

OPP – óleo polimerizado padrão

DOP – dioctilftalato

MBTS – dissulfeto de dimercaptobenzotiazol

ASTM – American Society for Testing and Materials

CG – comatografia gsosa

FTIR – espectrometria na região do Infravermelho com transformada de Fourier

TGA – análise termogravimétrica

DSC – calorimetria diferencial exploratória

OGF-P – óleo/gordura de fritura purificado

RPM – rotações por minuto

OGF-P Pil – óleo/gordura de fritura purificado em escala piloto

OVP – óleo vegetal refinado polimerizado

OVP Pil – óleo vegetal refinado polimerizado em escala piloto

OGF-PP – óleo/gordura de fritura purificado e polimerizado

OGF-PP Pil – óleo/gordura de fritura purificado em escala piloto e polimerizado em
escala piloto

F OVP – factis a quente de óleo vegetal refinado polimerizado

F OGF-PP - factis a quente de óleo/gordura de fritura purificado e polimerizado

F OPP – factis a quente de óleo polimerizado padrão

Factis P-30 – factis a quente comercial da Progomme Indústria e Comércio Ltda.

F OVP Pil – factis a quente em escala piloto de óleo vegetal refinado polimerizado
em escala piloto (Factis OVP)

F OGF-PP Pil – factis a quente em escala piloto de óleo/gordura de fritura purificado
em escala piloto e polimerizado em escala piloto (Factis OGF-PP)

F OPP Pil – factis a quente em escala piloto de óleo polimerizado padrão (Factis
OPP)

SUMÁRIO

PUBLICAÇÕES.....	8
RESUMO	10
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
SUMÁRIO	17
1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. FACTIS	21
2.2. ÓLEOS E GORDURAS PARA PRODUÇÃO DE FACTIS.....	23
2.3. POLIMERIZAÇÃO DE ÓLEOS	28
2.4. APLICAÇÃO DE FACTIS EM BORRACHAS.....	33
3. OBJETIVO	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1. MATÉRIAS-PRIMAS:.....	36
4.2. EQUIPAMENTOS:	36
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
4.4. PURIFICAÇÃO DO OGF.....	39
4.5. POLIMERIZAÇÃO DOS ÓLEOS.....	41

4.6. OBTENÇÃO DE FACTIS	42
4.7. AVALIAÇÃO REOLÓGICA EM EQUIPAMENTO HAAKE	43
4.8. PREPARO DE COMPOSTOS DE BORRACHA	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1. AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO OGF	47
5.2. AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS POLIMERIZADOS OBTIDOS POR REAÇÃO DE ADIÇÃO	59
5.3. AVALIAÇÃO DOS FACTICES OBTIDOS POR REAÇÃO A QUENTE	65
5.4. AVALIAÇÃO DOS FACTICES EM COMPOSTOS DE BORRACHA NITRÍLICA.....	78
6. CONCLUSÕES	89
7. TRABALHOS FUTUROS	91
8. REFERÊNCIAS:.....	92

1. INTRODUÇÃO

Poucos anos após Charles Goodyear descobrir o processo de vulcanização da borracha, foram observados que certos óleos vegetais, quando aquecidos com enxofre, produziam sólidos elásticos, descoberta esta considerada como a criação do “artificial caoutchouc”, ou simplesmente, da “borracha artificial”.

A vulcanização de óleos vegetais foi muito valorizada no início do século XX, período de escassez de borracha natural no mercado, ocasionado pela baixa produção de látex natural proveniente da *Hevea Brasiliensis* (“seringueiras”), onde foi tido como substituto da mesma. Porém, com os avanços científico-tecnológicos no século XX, foi sintetizada a borracha, invento notório devido à semelhança e vantagens que apresentava quando relacionada à natural, contudo, os óleos vulcanizados continuaram sendo introduzidos em formulações específicas de artefatos de borracha, pois davam ao artefato características que não se obtinha sem seu uso. Estes óleos vulcanizados receberam o nome de factis (palavra de origem francesa – *factice*), que significa tornar factível, ou seja, tornava tipos de peças de borracha possíveis de serem processadas. Comumente os óleos utilizados na produção de factis são o de colza (ou canola), oiticica, tungue, mamona tratada e, mais recentemente, linhaça e soja.

Os artefatos de borracha que apresentam em sua composição *factis* poderão ter em sua formulação maior quantidade de óleos minerais e outros líquidos plastificantes necessários para obtenção de compostos com baixa dureza, o qual garante baixa migração destes líquidos. A utilização de factis em borrachas leva a uma maior maciez e elasticidade, acabamento “aveludado”, maior resistência ao envelhecimento e ozônio, estabilidade dimensional dos artigos extrudados ou perfilados na pré-vulcanização. Durante a cura dos elastômeros, sob pressão

atmosférica, previnem a deformação, melhoram a aparência do vulcanizado, entre outras características.

Devido ao óleo de soja, seja refinado ou bruto, ter baixo custo e ser abundante, a sua utilização como único monômero, ou associado a outros óleos e/ou agentes, tem sido uma alternativa viável na síntese de factis. Outras possibilidades são os óleos/gorduras de fritura (OGF), principalmente, porque “não” apresentam valor agregado e são descartados no esgoto, com conseqüente poluição das fontes hídricas. Com base nestes dados, buscou-se nesta Dissertação a reutilização dos OGF de forma a minimizar ou eliminar o seu descarte, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

Para que o OGF se torne uma matéria-prima viável, este necessita ser purificado para num segundo momento, ser polimerizado por meio de aquecimento controlado a altas temperaturas e sob atmosfera inerte. A polimerização de óleos para posterior aplicação na síntese de factis foi uma inovação tecnológica desenvolvida nesta dissertação. A inovação refere-se ao fato de ser encontrada outra aplicação para o uso dos óleos polimerizados. A etapa de polimerização do óleo é extremamente importante, pois além de diminuir o tempo de reação, a quantidade de enxofre ou outro agente de reticulação no processo de vulcanização, contribuirá para que o factis obtido apresente como função principal ação plastificante e auxilie na processabilidade do composto de borracha natural e/ou sintética.

Factis obtido a partir da vulcanização do OGF polimerizado poderá vir a ser utilizado como os factices comerciais em formulações de borracha numa ampla gama de aplicações, dentre as quais pode-se citar artefatos extrudados, trefilados, moldados, prensados, calandrados, tecidos emborrachados, cilindros para impressão, artigos esponjados, fios, cabos, solados, etc.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os elastômeros são macromoléculas/polímeros saturados ou insaturados, que sofrem reticulação por peróxidos orgânicos ou elementos da família 16, comumente enxofre. A reticulação equivale a “cura” ou *vulcanização* do elastômero, sendo extremamente importante pois corresponde a transformação da borracha de um estado predominantemente plástico a um estado predominantemente elástico. Esta definição faz crer que a elasticidade está associada à vulcanização e não a uma propriedade intrínseca do elastômero, sendo assim, a definição mais satisfatória aponta a vulcanização como uma transformação da borracha na busca da manutenção de sua elasticidade com a diminuição de sua plasticidade. Contudo o emprego de um agente de reticulação não é condição suficiente para se obter às inúmeras propriedades desejáveis em um artefato de borracha. Existem outras substâncias que influenciam na velocidade da reticulação e modificam ou melhoram o composto, tornando-o suscetível à moldagem e fabricação de artefatos cuja forma final será estabelecida pela reação de vulcanização (reticulação). Assim, antes da vulcanização a incorporação de ativadores, aceleradores, retardadores, plastificantes, auxiliares de processo, cargas, etc., faz-se necessária para que se atinja propriedades desejáveis, sendo um destes compostos, o factis, conhecido como plastificante, auxiliar de processo e de fluxo.

2.1. FACTIS

O factis, também conhecido por “*óleo vegetal vulcanizado*”, “*factice*”, “*facticios*” ou “*substituto da borracha*” é um óleo vegetal secativo ou semi-secativo que sofreu a reação de vulcanização. No passado foi muito estudado devido à necessidade de se encontrar um substituto e/ou um complemento à borracha natural, sendo este estudo impulsionado, principalmente, em virtude da suspensão

do fornecimento de borracha natural aos Estados Unidos, durante o início da Segunda Guerra Mundial¹ fato este associado à invasão de áreas produtoras no continente asiático pelo Japão. Porém o uso de factis não foi à única alternativa para a falta de borracha natural, também se buscou a síntese desta borracha, não tardando muito até que fosse produzida a GR-S (sigla inglesa para a Governamental Borracha de Estireno), derivada da borracha alemã Buna-S, hoje ambas identificadas por SBR ou copolímero de butadieno e estireno. Com isto, o factis passou a não ser mais economicamente viável como substituto da borracha e só foi mantido em formulações de borracha onde se objetiva artefatos com propriedades específicas.

Óleos ou gorduras insaturadas, em particular os óleos secativos, são capazes de sofrerem reticulação formando materiais elásticos². Assim, a reação destes óleos com enxofre, cloreto de enxofre, oxigênio ou qualquer outro agente reticulante, é semelhante a que ocorre na borracha, onde estes reticulam as moléculas do triglicerídeo, formando uma rede tridimensional, diminuindo a mobilidade e o movimento entre as moléculas, transformando assim um material líquido em sólido, suscetível a moagem. A reação à quente com enxofre produz o factis amarelo ou marrom e a reação a frio com cloreto de enxofre produz o factis branco¹ tendo cada um deles aplicações específicas. O factis amarelo é o mais usado na indústria de borracha, aplicado a borrachas natural, sintéticas ou blendas, servindo para todos os fins com a vantagem de não retardar a vulcanização, também sendo aplicado em artefatos de cor clara. O factis marrom tem as mesmas características do factis amarelo porém usado principalmente em artigos de cor escura. O factis branco é geralmente usado em artigos de cor clara, como cobertas de borracha para hospitais, calcinhas de bebês, artigos cirúrgicos, adesivos, artigos moldados e trafilados de cor branca, borracha de apagar, etc. Na vulcanização a quente de compostos com factis branco há uma ligeira diminuição do tempo de vulcanização sendo recomendado aumentar a quantidade de aceleradores e a incorporação de sais básicos de cálcio ou magnésio, no lugar de caulim ou outras cargas.

O uso de óleos vegetais refinados ou brutos é comum na fabricação de factis, sendo um critério de seleção a sua característica secativa. Assim o óleo de colza, no Brasil conhecido como óleo de canola secativa, oiticica, mamona e tungue são os óleos mais comumente usados na fabricação do factis, do que os óleos semi-

secativos, como linhaça e soja³, que necessitam de quantidade excessiva de agentes reticulantes originando factis com propriedades mecânicas inferiores aos fabricados com óleos secativos. O factis quando empregado em formulações de borracha assume função de plastificante e de auxiliar de processo, sendo seu emprego diretamente associado quando desejável a redução da dureza e do módulo do vulcanizado. Os factis são adicionados às formulações de borracha em quantidades significativas variando conforme o tipo de artefato. Segundo Boletins Técnicos dos Fabricantes de Factis, chega a ser usado entre 25 e 100 partes por cem partes de borracha (phr) e no caso como o da "borracha de apagar" até 300 phr. O factis confere ao artefato tato "aveludado", além de melhorar sua aparência. Outra vantagem do factis é conferir uma certa rigidez à mistura antes de ser vulcanizada, evitando a sua deformação durante o curso da vulcanização a pressão atmosférica (colapso), particularmente em tubos e outros objetos ocos. Assim o factis é usado em uma infinidade de artigos de borracha, artefatos extrusados e trafilados tais como tubos, guarnições, etc., para automóveis, geladeiras e outros; como artefatos moldados e prensados para uso industrial e doméstico; em artefatos calandrados; tecidos emborrachados; borrachas de apagar; artigos cirúrgicos; cilindros de impressão, têxteis, metalúrgicos e de outros fins; borracha esponjada; solas e saltos; toldos e tapetes; fios e cabos; elásticos; adesivos e colas; e finalmente artigos de látex. Os principais fabricantes de factis no mundo são o Rhein Chemie Group (Lanxess Group), Akrochem Corporation (American Cyanamid Company), Rishiroop Polymers Pvt. Ltd., Puneet Resins Ltd. e Shama Group, sendo destacados na América Latina a Caufit S.R.L., Enro Ind. Ltda e Progomme Ind. e Com. Ltda.

2.2. ÓLEOS E GORDURAS PARA PRODUÇÃO DE FACTIS

Para que se tenha uma compreensão melhor sobre a obtenção de factis^{2,4} é necessário o entendimento da principal matéria-prima, ou seja, óleos e gorduras que são ésteres de massa molecular relativamente elevada, aproximadamente, 880g/mol, normalmente encontrados na forma de triésteres de glicerol, usualmente chamados de triglicerídeos de ácidos graxos. Monoglicerídeos e diglicerídeos não ocorrem naturalmente em apreciável quantidade, exceto em gorduras que tenham sofrido parcial hidrólise. O triglicerídeo é o produto da condensação de uma

insaturação conjugada e seus ésteres são mais reativos e por isto sofrem certas reações, como polimerização térmica². Dentre as reações de interesse que ocorrem em óleos e gorduras estão a hidrólise e a oxidação, ocorridas ao longo do processo de fritura de alimentos, a *polimerização* e a *vulcanização*. A reação de polimerização do óleo como uma reação intermediária para obtenção do factis foi uma inovação tecnológica proposta nesta Dissertação, onde óleos semi-secativos são transformados em óleos secativos (apresentada no item 2.3). Esta etapa é extremamente importante, pois diminui o tempo de reação e a quantidade de enxofre ou outro agente de reticulação no processo de vulcanização. Factis é obtido através da reação de vulcanização entre o agente reticulante e os triglicerídeos insaturados, ligando-os por meio da reticulação. Óleos secativos necessitam de 7 a 15%¹ de agente reticulante e os semi-secativos quantidade maior ou igual a 25%³. Para acelerar o processo de vulcanização é comum o uso de aditivos e aceleradores^{3,6-12} sendo a dosagem equivalente à usada no processo de vulcanização da borracha. Pode-se dizer que a vulcanização dos óleos ocorre tal como nos elastômeros, diferenciando somente a massa molecular inicial e a resistência mecânica do composto reticulado no final. Para o processo de vulcanização a quente quanto maior a temperatura, mais rápida e até violenta será a reação devido ao desprendimento de gases, sendo usual temperaturas entre 110 e 170°C^{3,6,7}. A obtenção do factis branco, ou processo a frio, feito com monocloreto de enxofre (S₂Cl₂)^{2,6} é um processo mais rápido e exotérmico do que o a quente. Devido à dificuldade de troca térmica no processo a frio, este necessita do uso de um solvente volátil para resfriamento do sistema. Na obtenção do factis branco pode ser usada uma blenda de óleos, onde quanto maior a quantidade de óleo secativo menor será a quantidade do agente reticulante e quanto maior a quantidade de solvente orgânico mais claro será o factis obtido.

Dentre as reações ocorridas durante o processo de fritura, a hidrólise do triglicerídeos resulta na reação deste com água, rendendo ácidos graxos e glicerol, sendo esta uma reação reversível. Na Figura 3 é mostrada a reação da hidrólise do triglicerídeo.

o tipo de equipamento usado, a temperatura, o tempo, o método de fritura, etc. Avaliando o prolongado aquecimento destes, em especial óleos devido ao maior grau de insaturações, verifica-se, basicamente, dois problemas:

- triglicerídeos oxidados em temperaturas inferiores a 180°C, formam peróxidos de maior estabilidade, apresentando assim alto teor de peróxidos, sendo classificados como óleos rançosos;
- triglicerídeos expostos ao oxigênio em altas temperaturas, superior a 180°C, formam peróxidos instáveis, que rapidamente se decompõem, apresentando baixo teor de peróxido, porém apresentarão os produtos de sua decomposição e das reações secundárias, tais como: hidroxicetoaldeídos e epóxiácidos, aldeídos e cetonas, ácidos, etc. Os ácidos presentes quando aquecidos formam *oxipolímeros*, os quais resultam de ligações *inter* e *intramoleculares* dos triglicerídeos (polimerização)⁴, além de catalisar a hidrólise do triglicerídeo com a umidade presente nos alimentos²⁷.

É usual que indústrias de alimentos, residências, restaurantes e lanchonetes utilizem a fritura de alimentos por imersão em óleo. A fritura por imersão é um processo que utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais em nível mundial. Em estabelecimentos comerciais, utilizam-se fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros, cuja operação normalmente atinge temperaturas entre 180 e 200°C. Já em indústrias de produção de empanados, salgadinhos e congêneres, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar 1000 litros. O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro e principalmente no Brasil, devido à falta de legislação²⁸, não existe um tempo que defina quando o óleo deve ser trocado.

Estudos com óleos aquecidos por longos períodos, sob temperaturas elevadas (160 e 180°C)²⁹, demonstraram que os produtos resultantes contêm mais de 50% de compostos polares, que são os produtos da degradação dos triglicerídeos polímeros, dímeros, ácidos graxos livres, diglicerídeos e ácidos graxos

oxidados, ou seja, para avaliação destes óleos³⁰ além do teor de compostos polares podem ser realizados testes dos seguintes índices: acidez, peróxidos, iodo, refração e métodos colorimétricos, viscosidade entre outros. O prolongado aquecimento de óleos insaturados³¹ também resulta no aumento do nível de dienos conjugados, sendo observado em alto grau de oxidação, valores dez vezes superiores aos de óleos não oxidado. Os Estados Unidos avalia como inservíveis óleos com índice de acidez maior que 1% e a Espanha óleos com compostos polares maiores que 25%²⁷. Óleos com altos teores de compostos polares e acidez provocam severas irritações do trato gastrointestinal, diarreia, redução no crescimento e, em alguns casos, a morte de animais em laboratório²⁹.

O destino final do óleo vegetal utilizado em fritura é o esgoto, geração de energia ou reuso através da sua reciclagem para fins não alimentícios. No Brasil mais de 90% do esgoto, que também recebe o óleo/gordura de fritura, não é tratado, poluindo inescrupulosamente as fontes hídricas (rios e oceano). O óleo por ser menos denso que a água, fica na superfície das águas, criando uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática, os fitoplânctons³². Além de gerar graves problemas de higiene e mau cheiro, a presença de óleos e gorduras na rede de esgoto, causa o entupimento da mesma, bem como o mau funcionamento das estações de tratamento³². Estudos mostram que diferentes tipos de óleos, quando lançados diretamente na rede coletora de esgoto, chegam a encarecer o tratamento de efluentes em até 45%³³. Para retirar o óleo e desentupir a rede de esgoto³² são empregados produtos químicos altamente tóxicos, o que acaba criando uma cadeia perniciosa. Um litro de óleo contamina, afeta a oxigenação, de cerca de 1 milhão de litros de água, equivale ao consumo de uma pessoa no período de 14 anos^{34,35}.

2.3. POLIMERIZAÇÃO DE ÓLEOS

Ácidos graxos altamente insaturados e seus ésteres² em presença de oxigênio a temperatura ambiente ou na ausência do oxigênio a altas temperaturas sofrem polimerização.

Os triglicerídeos podem sofrer dois tipos de reação de polimerização: a *condensação*, como por exemplo, na síntese de resinas alquídicas³⁶⁻³⁹ e a *adição*, reação *Diels-Alder* e/ou radicalar, tendo o triglicerídeo como único monômero^{5,40-48} ou associado-o a hidrocarbonetos insaturados⁴⁹⁻⁵⁶, neste caso caracterizando uma reação de copolimerização.

A Figura 4 apresenta um esquema da reação de polimerização na ausência de oxigênio de um óleo vegetal.

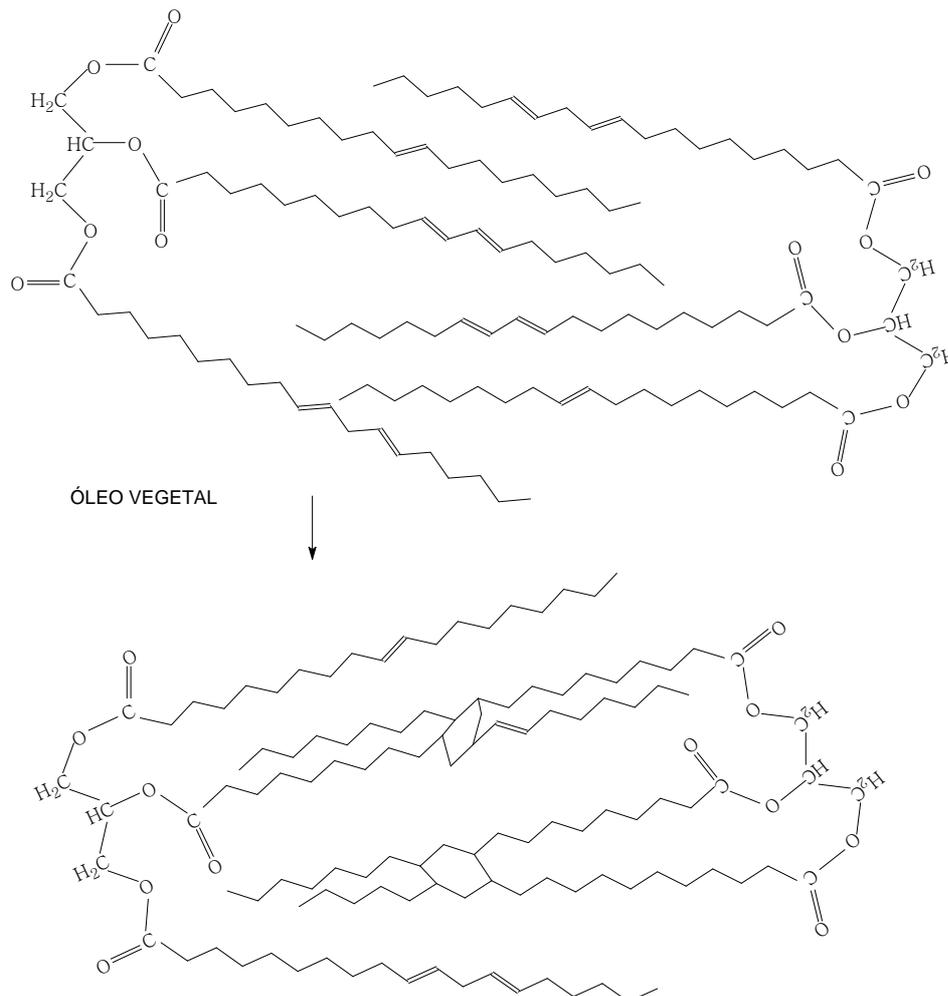


Figura 4 – Esquema simplificado de polimerização na ausência de oxigênio de um óleo vegetal.

A reação com gorduras e seus ácidos graxos derivados são profundamente influenciadas pela natureza dos ácidos graxos e pelas condições da polimerização², sendo maior a polimerização quanto maior o número de insaturações. Óleos de ácidos graxos com insaturações conjugadas, como tungue e oiticica, polimerizam a 300°C mais rapidamente que óleos não conjugados². O óleo de tungue e de linhaça

polimerizam em 12 minutos e 12 horas, respectivamente. Com óleos não conjugados ocorre primeiramente a conjugação destes para daí então ocorrer à polimerização². Fluoreto de Boro, ácido fluorídrico entre outros tipos de catalisadores ácidos, contribuem para polimerização dos ácidos graxos insaturados e seus ésteres⁵⁷, também sendo possível o uso de antraquinona⁵⁸, a fim de acelerar a etapa de conjugação das insaturações. A polimerização de óleos através de catalise *iônica* produz um produto escuro sem grande importância comercial, diferente do obtido pela polimerização térmica. Os ácidos poliinsaturados de óleos secativos reagem com uma variedade de monômeros⁵⁹ como butadieno, estireno e outros compostos vinílicos, ciclopentadieno, resinas fenólicas, anidrido malêico, etc. Com ácidos não conjugados², comumente encontrados em gorduras, não há copolimerização com monômeros vinílicos, pois o sistema 1,4-dieno retarda a polimerização. Ácidos também não conjugados de óleos semi-secativos copolimerizam pouco ou nada com monômeros vinílicos devido à destruição dos radicais livres pelo sistema 1,4-dieno do ácido linolêico e linolênico. Quando estes mesmos óleos semi-secativos são oxidados há uma grande tendência a copolimerização devido ao favorecimento que a oxidação confere a etapa de conjugação das insaturações. A mistura de óleos com ácidos conjugados resulta em reações de copolimerização mais rápida devido ao sistema dieno conjugados e à presença de linoleatos e linolenatos reduzidos².

A importância dos ácidos graxos insaturados conjugados presentes em óleos que sofrem polimerização térmica, se deve a reticulação inicial, que envolve energia necessária para formação de *dímero*, pela ligação de dois ácidos graxos em uma única molécula ou entre moléculas do triglicerídeos. Esta etapa é a de iniciação e quando não há ácido conjugado a energia necessária é maior devido à etapa inicial passar a ser a conjugação das insaturações do(s) ácido(s), via *isomerização*. Na Figura 5 é demonstrada a reação de isomerização de ácido não conjugado a conjugado. A formação dos ácidos conjugados se dá durante o aquecimento, quando se observa um aumento do índice de refração do óleo, fenômeno não observado com o óleo de tungue devido este já ser conjugado. O uso de radiação *ultravioleta* (UV) e de tratamento com álcali em temperatura elevada auxilia a formação de ácidos conjugados durante a isomerização².

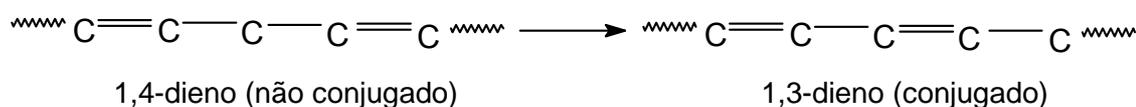


Figura 5 – Reaç\~ao de isomerizaç\~ao de \~acidos n\~ao conjugados a conjugados.

Na polimerizaç\~ao t\~ermica de \~oleos uma das principais reaç\~oes que ocorre \~e do tipo Diels-Alder, que apresenta predom\~inio de ligaç\~oes do tipo carbono-carbono, muito est\~aveis. Durante o processo de polimerizaç\~ao dos \~oleos h\~a formaç\~ao de d\~imeros, sendo estes identificados pela formaç\~ao de “gel” ou filmes pl\~asticos. Em \~oleos de \~acidos poliinsaturados² h\~a tamb\~em a formaç\~ao de estruturas polic\~iclicas chamadas *trimeros*. Na Figura 6 \~e demonstrado o esquema de mecanismo da formaç\~ao de d\~imeros e trimeros a partir de \~acidos graxos conjugados.

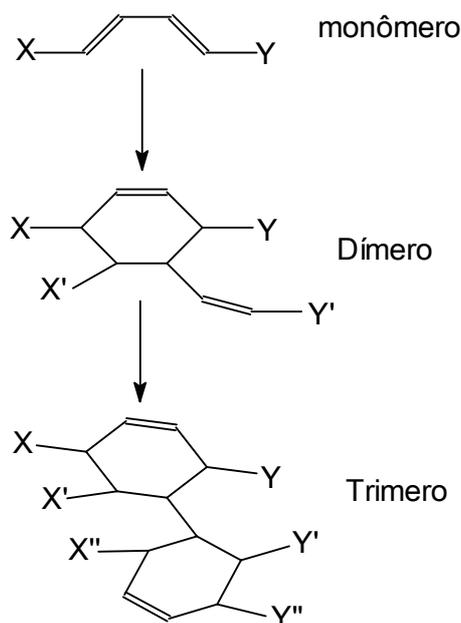
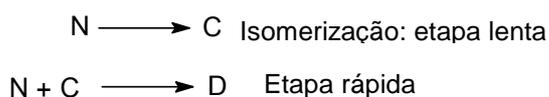


Figura 6 – Mecanismo da formaç\~ao de d\~imero (2 mon\~omeros) e trimero (3 mon\~omeros) a partir de \~acidos graxos conjugados.

Paschke e Wheeler² sugeriram a reaç\~ao de polimerizaç\~ao t\~ermica n\~ao catalisada com o \~ester de metil linoleato (metil *cis,cis*-octadeca-9,12-dienoato), visto na reaç\~ao da Figura 7.

Reação Principal:



Reação Secundária:

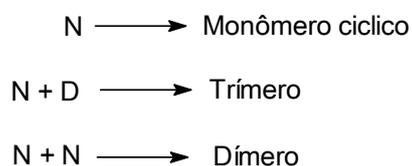


Figura 7 – Reação de polimerização do éster de metil linoleato (N = metil-cis, cis-octadeca-9,12-dienoato; C = isômero conjugado; e D = dímero).

O produto obtido na reação de polimerização em elevadas temperaturas, tendo como único monômero o (tri) glicerídeo, é conhecido como “*Heat-polymerized oils*”, “*bodied oil*” ou “*stand oil*”. O processo foi muito estudado no passado, porém atualmente poucos estudos e inovações têm sido feitos, tendo este óleo polimerizado como principal aplicação à indústria de tintas. O processo de polimerização de óleos consiste em consumir as insaturações do triglicerídeo, conferindo ao produto final aumento de viscosidade e da massa molecular⁶⁰. Óleos secativos com ácidos graxos poliinsaturados^{5,44,47,48,61-63} quando aquecidos, sob agitação, em vaso fechado e atmosfera inerte, em temperatura entre 235 e 350°C sofrem polimerização. Óleos com ácidos conjugados como oiticica, tungue e mamona desidratada, apresentam uma rápida polimerização em baixas temperaturas; por sua vez óleos de linhaça e soja, são pouco reativos e por isto requerem alta temperatura. Os polímeros obtidos a partir da polimerização destes óleos apresentam coloração clara, baixa acidez e boa resistência quando comparado com outros polímeros a base de óleos². A reação de polimerização se dá entre os triglicerídeos poliinsaturado, que sob aquecimento, conjugam seus dienos formando anéis e grandes complexos moleculares. O controle do processo pode ser feito pelo aumento da viscosidade, índice de iodo, massa molar, densidade ou índice de refração^{2,57,64}, onde além da polimerização o triglicerídeo também sofrerá degradação térmica^{2,5,64,65}, havendo liberação de sub-produtos. A polimerização pode ser realizada sob vácuo^{2,40-48,62,63}, numa faixa de -20 a -30mmHg, ou em atmosfera inerte, a fim de evitar a oxidação do óleo. A polimerização dos óleos os torna secativos ou ainda mais secativos.

Segundo teoria de funcionalidade do Bradley⁶⁶, para a ocorrência da formação de polímeros, deve haver um número mínimo de grupos funcionais nas substâncias em reação e, nos casos de polimerização pirolítica dos ácidos graxos, será necessária a presença de dois ou mais grupos funcionais, tais como, ligações insaturadas, grupo hidroxila e grupo carboxílico. Portanto, os ácidos saturados são incapazes de sofrer polimerização pirolítica, por si, devido à sua estrutura molecular, entretanto, se somente as duplas ligações estiverem presentes haverá polimerização por adição e se houver somente grupos hidroxila e carboxila ocorrerá reação de condensação e quando ambos os grupos estiverem presentes ocorrerão os dois tipos de polimerização.

2.4. APLICAÇÃO DE FACTIS EM BORRACHAS

Segundo Boletins Técnicos dos Fabricantes de factis Rhein Chemie Group, Akrochem Corporation, Caufit S.R.L., Enro Ind. Ltda e Progomme Ind. e Com. Ltda estes produtos podem ser usados tanto em borracha natural quanto em sintéticas, como já citado anteriormente, sendo estes compatível com ambas.

Os factis são ingredientes importantes no preparo dos seguintes artefatos: perfis extrudados maciços e esponjosos, guarnições moldadas, blanquetas de “*off set*”, cilindros de impressão e têxteis, tecidos emborrachados, borrachas de apagar, etc. pois dão a estes artigos características específicas e desejadas, não possíveis de serem obtidas sem seu uso.

A quantidade de factis^{67,68}, em phr, utilizada em formulações de borracha⁶⁹ variam conforme o tipo de aplicação e o tipo de borracha usada: em cilindros/rolos de impressão aplica-se 50phr em borracha nitrílica (NBR) ou borracha de policloropreno (CR); perfis extrudados de 20 a 30phr em borracha natural (NR) e 10phr em borracha poli(etileno-propileno-dieno) (EPDM); borracha de apagar 200phr em “*blenda*” de 1:1/NR:borracha de poli(estireno-butadieno) (SBR); mangueiras de 15 a 25phr em NR e 10phr em NBR.

O preparo dos compostos de borracha com factis segue uma ordem de adição típica⁶⁷⁻⁷⁰. Num primeiro momento há o preparo de uma “*blenda*” de borracha e factis, seguido da incorporação dos ativadores e posterior adição das cargas e plastificantes intercalados. A mistura é descarregada do misturador sendo considerada um “*masterbatch*”, devendo ser resfriada e mantida em repouso. Para que a massa possa sofrer vulcanização e, então fixar suas propriedades num formato pré-determinado, é necessário a incorporação dos agentes de reticulação, que normalmente se dá em um cilindro onde num primeiro momento é feita a pré-homogeneização do “*masterbatch*” e posteriormente a adição dos agentes de vulcanização, sendo então a massa descarregada e resfriada. O resfriamento é extremamente importante para que não ocorra a pré-vulcanização da mistura acelerada, a partir do que esta terá um tempo de validade não superior a 15 dias. O procedimento seguinte é o da conformação ou moldagem do composto elastomérico dependendo somente do tipo de artefato que se deseja, seguido da reação de vulcanização em prensa, túnel ou autoclave para obtenção do artefato final.

3. OBJETIVO

Esta Dissertação teve como objetivo geral o reaproveitamento de óleos/gorduras provenientes do processo de fritura de alimentos na obtenção *se factis*, um aditivo utilizado na indústria de artefatos de borracha. Também visa minimizar o descarte de óleos/gorduras no sistema de rede de esgoto, contribuindo desta forma na proteção do meio ambiente. Foram objetivos específicos desta dissertação propor a polimerização de óleos utilizado na síntese de *factis* e a definição de um processo para purificação de óleo/gordura de fritura.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os materiais de partida, sua caracterização e as metodologias utilizadas para a transformação dos mesmos na busca da obtenção de factis. Também foi tratado da aplicação e avaliação destes factices em compostos de borracha.

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS:

Foram utilizados óleo vegetal refinado (OVR) e gordura vegetal hidrogenada (GVH) obtidas na Rede Nacional de Supermercados. Os óleos e gorduras de fritura (OGF) foram recolhidos do restaurante dos funcionários da ULBRA/Campus Canoas no ano de 2004. Óleo polimerizado padrão (OPP) como polímero comercial de referência, adsorventes carvão ativado, terras/argilas de montmorilonitas cálcicas clarificantes ativada (ácida) e “*in natura*” (natural), elemento filtrante celite 545, enxofre em pó, sal inorgânico básico em pó, borracha nitrílica (NBR-3350 Petroflex), ácido esteárico em pó, óxido de zinco em pó, negro de fumo (NF 550), dioctilftalato (DOP), Factis P-30 como factis comercial de referência e dissulfeto de dimercaptobenzotial (MBTS) em pó foram gentilmente doados pela Progomme Indústria e Comércio Ltda.

4.2. EQUIPAMENTOS:

Os equipamentos e acessórios utilizados e citados neste trabalho foram disponibilizados pela Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), pelo Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e pela Progomme Indústria e Comércio Ltda. Os equipamentos para aplicação dos factices

em elastômeros e para avaliação destes compostos elastoméricos foram disponibilizados pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e pelo Laboratório de Controle de Qualidade da FREIOS CONTROL.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Óleos, gorduras e óleos polimerizados foram caracterizados pela viscosidade em viscosímetro de bolha Gardner-Holdt, segundo ASTM D-1545-63⁷¹ e cor em colorímetro Gardner-Holdt, segundo ASTM D-1544-63⁷². Através do índice de iodo⁷³ foi determinado o grau de insaturação; O índice de acidez⁷⁴ determinou a massa de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama de ácido graxo livre; o índice de saponificação⁷³ identificou o teor de material saponificável; o índice de peróxido⁷⁵ caracterizou o teor de peróxidos presente nos materiais, indicador de processo oxidativo; e o índice de éster⁷³ foi obtido pela diferença entre os índices de saponificação e acidez. Todas metodologias aplicadas seguiram etapas conforme descritos na literatura.

Óleos e gordura foram transesterificadas⁷⁶ com ácido sulfúrico para obtenção dos ésteres metílicos, sendo a composição dos ácidos graxos avaliada por cromatografia gasosa comparativamente com óleo de composição conhecida (OVR) e dados da literatura^{2,77}. O equipamento utilizado foi o CG Varian 3400CX com detector FID. Coluna cromatográfica capilar DB-WAX polar, com a fase estacionária líquida de polietilenoglicol, comprimento de 30m, diâmetro interno de 0,32mm e espessura interna do filme de 0,25 μ m (J & W Scientific) de acordo com as condições de análise descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições para análise de Ácidos Graxos Constituintes via Cromatografia Gasosa.

Pressão na cabeça da coluna = 10psi	FID (H ₂): ≈ 30mL/min
Fluxo de gás de arraste (N ₂) ≈ 1mL/min	FID (Ar): ≈ 300 mL/min
Razão do split: 1:80	Make up (N ₂): ≈ 30mL/min
Diluição da amostra (em massa): 1:20	Temperatura Injetor: 250°C
Volume injetado (μL): 0,1	Temperatura Detector: 260°C
Programação de Temperatura:	
<p>150°C 2min 5°C/min 220°C 5min Tempo total: 21 min.</p>	

Óleos, óleos polimerizados e factices foram avaliados na região do espectro de Infravermelho, sendo estes preparados com KBr e prensados para análise em equipamento Nicolet-Magna FTIR 560, configurado para resolução de 4cm⁻¹, 32 coadições (scans), um ganho, velocidade de 0,6329, 100% de abertura, apodização Happ-Genzel e detector DTGS-KBr.

Óleos, óleos polimerizados e factices tiveram avaliado sua decomposição térmica por termogravimetria em instrumento TGA 2050 V5.4A com atmosfera inerte, N₂ na vazão ~ 90mL/min, aquecimento da temperatura ambiente com rampa de 20°C/min até 1000°C e quantidade de amostra entre 6 e 8 mg.

Óleos polimerizados foram avaliados na etapa de vulcanização por calorimetria diferencial exploratória (DSC) em instrumento TA Instruments DSC 2010, sendo simulada a reação de vulcanização por meio da aplicação da formulação de factis: óleo polimerizado, enxofre e sal básico inorgânico, totalizando aproximadamente 4mg amostra. A mistura foi hermeticamente fechada em porta amostra e sob atmosfera inerte de N₂, com vazão de, aproximadamente, 50mL/min, aquecimento da temperatura ambiente em rampa de 10°C/min até 300°C.

Os factices foram caracterizados por extrato acetônico que quantificava o óleo não reticulado extraído por acetona, enxofre livre não reticulado no óleo e teor de cinzas após calcinação, metodologias aplicadas segundo ASTM D297-68⁷⁸ e avaliação da aparência visual. Também tiveram avaliado sua processabilidade (torque em função do tempo) em misturador fechado, Haake 200-P Polylabsystem

Rheocord + Rheomix com rotores tipo Rotor Satz Nockenrotoren Cam Rotors R600, sob temperatura de $90\pm 10^{\circ}\text{C}$ e rotação 50 RPM.

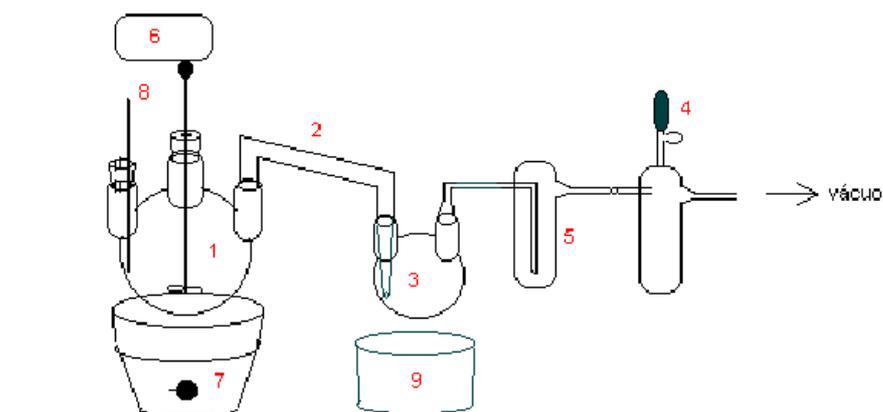
Os compostos de borracha preparados com os factices foram avaliados reométricamente em equipamento Rheometer MDR 2000 Monsanto com temperatura nos platôs de 190°C por período de 3 minutos, segundo ASTM D2084⁷⁹.

Para avaliação da dureza foi realizada a vulcanização dos Compostos de Borracha preparados com os factices em Prensa Hidráulica a Vapor Parabor durante 20 minutos entre 190 e 195°C e com pressão de, aproximadamente, 146kgf/cm^2 . A dureza dos corpos de prova foi avaliada em durômetro com escala “shore A”, segundo ASTM 2240⁸⁰. Foram feitas 5 leituras e a média dos valores foi a dureza do composto

4.4. PURIFICAÇÃO DO OGF

O óleo/gordura de fritura (OGF)⁸¹⁻⁸⁴ foi tratado por meio de processo físico de adsorção, com intuito de remover as impurezas oriundas do aquecimento prolongado de óleos e gorduras em presença de ar. Dentre as impurezas pode-se destacar formação de peróxidos e seus produtos de decomposição, mais produtos de reações secundárias (hidroxicetoaldeídos, epóxiácidos, aldeídos, cetonas, etc.), ácidos graxos da decomposição do glicerídeo^{4,15,21,85} e oxipolímeros, os quais resultam de ligações inter e intramoleculares dos triglicerídeos.

A Figura 8 mostra o sistema em vidraria utilizado para purificação dos OGF's sob vácuo. Este consiste de um balão de vidro de 500mL com três bocas, munido de termômetro (-10 a 150°C) e agitador mecânico, Químis mod. 250.2. Acoplado ao balão sistema de lavagem de gases antes da bomba de alto-vácuo, Edwards SPEEDVAC-2 série 1059. Para aquecimento manta, Fisatom mod. 52E. O sistema para vácuo zero (pressão atmosférica) foi o mesmo exceto o uso da bomba de vácuo e do sistema de lavagem de gases [“trap” (5) e frasco para equalização da pressão (4) vistos na Figura 8].



1. balão de 500mL com 3 bocas;
2. conexão;
3. vaso coletor (condensador) de 500mL;
4. válvula de segurança (equalização de pressão);
5. lavador de gases;
6. agitador mecânico;
7. manta de aquecimento (até 200°C) e
8. termômetro (até 200°C)
9. banho de gelo (bacia)

Figura 8 - Sistema de Purificação do OGF (com vácuo).

O OGF purificado foi filtrado em funil sinterizado com diâmetro de 10cm e com camada de 1cm de espessura de CELITE 545 como elemento filtrante, sob vácuo com bomba de alto-vácuo, Edwards SPEEDVAC-2 série 1059. O Óleo/Gordura de Fritura Purificado (OGF-P) foi recolhido em kitassato de vidro de 500mL.

A Tabela 2 mostra as condições gerais dos 13 experimentos de Purificação do OGF, os quais serão detalhados a seguir. As análises realizadas nos OGF-P's foram às mesmas já mencionadas no item 4.3.

Tabela 2: Condições gerais do processo de purificação do OGF.

Experimento/Amostra	Tratamento	Adsorventes % em peso			Vácuo mmHg
		Terra Acidificada %	Terra Natural %	Carvão Ativo %	
1	nenhum	0	0	0	0
2	s/adsorvente	0	0	0	-760
3	c/adsorvente	1	0	0	-760
4	c/adsorvente	4	0	0	-760
5	c/adsorvente	8	0	0	-760
6	c/adsorvente	12	0	0	-760
7	c/adsorvente	0	1	0	-760
8	c/adsorvente	0	8	0	-760
9	c/adsorvente	0	0	1	-760
10	c/adsorvente	0	0	8	-760
11	c/adsorvente	4	4	0	-760
12	c/adsorvente	0	8	0	-400
13	c/adsorvente	0	8	0	0

Para a purificação foram colocados 300g de OGF no balão de vidro e adsorvente conforme descrito na Tabela 2 e montou-se o sistema conforme Figura 8. Realizou-se o aquecimento a temperatura de $110\pm 20^{\circ}\text{C}$, sob forte agitação mecânica (500RPM) e atmosfera conforme Tabela 2, por um tempo de 35 ± 5 minutos. Após tempo determinado, foi resfriado o óleo até $80\pm 10^{\circ}\text{C}$ e realizou-se a filtragem. Avaliou-se o rendimento e o OGF-P foi caracterizado.

Determinado o processo com melhor relação custo-benefício foi purificado 6kg de OGF para posterior polimerização, sendo o procedimento da escala piloto o mesmo descrito acima, exceto o volume do balão de três bocas (reator aço-inox 316 de, aproximadamente, 8L), o tempo de purificação, as quantidades de OGF (6kg) e adsorvente (conforme dados percentuais da Tabela 2). Este OGF-P obtido em escala piloto foi denominado OGF-P Pil.

4.5. POLIMERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

Como base experimental para o processo de polimerização de óleos partiu-se de um óleo vegetal refinado (OVR) de composição conhecida para aplicação do procedimento padrão na reação de polimerização térmica do tipo Diels-Alder em escala de laboratório, onde num segundo momento foi realizado a polimerização com o OGF-P Pil.

A polimerização dos óleos em escala de laboratório foi feita, basicamente, no mesmo sistema usado para a purificação do OGF (Figura 8). As condições de reação foram 500g de óleo em balão de vidro de 1000mL com três bocas, munido com termômetro (-10 a 360°C), agitador mecânico e sistema de lavagem de gases antes da bomba de vácuo. Aquecimento a temperatura de $300\pm 50^{\circ}\text{C}$, com agitação mecânica em torno de 500RPM, sob atmosfera inerte e vácuo numa bomba de alto-vácuo, por um tempo de 3 a 7h. Após tempo pré-determinado, resfriamento até $100\pm 50^{\circ}\text{C}$, coleta do óleo polimerizado, avaliação do rendimento e caracterização do mesmo segundo item 4.3. O procedimento foi repetido em duplicata (1 e 2). Este óleo polimerizado obtido a partir de OVR foi identificado como OVP 1 e 2, o obtido a partir de OGF-P Pil foi identificado como OGF-PP 1 e 2.

Depois de adotado procedimento padrão em pequena escala, foram preparadas bateladas partindo de, aproximadamente, 5kg de óleo, onde as condições de reação foram às mesmas já descritas acima exceto o volume do balão de três bocas (reator aço-inox 316 de, aproximadamente, 8L) e o tempo de reação. Os óleos polimerizados obtidos nesta escala foram identificados por OVP Pil e OGF-PP Pil, obtidos a partir do OVR e OGF-P Pil, respectivamente. Os óleos polimerizados e o óleo polimerizado padrão (OPP) foram caracterizados.

4.6. OBTENÇÃO DE FACTIS

O factis a quente é um produto resultante da reação de vulcanização de óleo com enxofre sob aquecimento. Para aplicação do procedimento padrão da reação de vulcanização em escala de laboratório, foi utilizado o OPP de composição conhecida, para num segundo momento realizarmos a vulcanização dos óleos polimerizados obtidos em duplicata na escala de laboratório: OVP 1 e 2, OGF-PP 1 e 2.

Na escala de laboratório foi pesado 100g do óleo polimerizado em copo de vidro béquer de 500mL, munido com termômetro (-10 a 360°C) e agitador mecânico (100RPM), Químis mod. 250.2, sendo ao copo acoplado tampa tornando o sistema fechado, ver Figura 9. O sistema fechado contendo o óleo foi colocado em banho de óleo térmico munido com agitador mecânico (500RPM), Químis mod. 250.2, aquecimento com bico de Bunsen e termômetro (-10 a 360°C). O óleo térmico, sob agitação, foi utilizado como meio de transferência de calor para o sistema fechado. Atingida a temperatura de 50°C no sistema fechado o agitador deste sistema foi ligado. Ao atingir a temperatura de 140±30°C, o sistema fechado foi aberto e a ele adicionou-se de 3 a 18%, em massa, de enxofre e de 0 a 15%, em massa, de sal inorgânico, sendo em seguida novamente fechado o sistema. Prosseguiu-se o aquecimento do banho e manteve-se este em 150±30°C. Tendo, a mistura no interior do sistema fechado, atingido o ponto de “gelatinização”, o agitador foi desligado e manteve-se o banho aquecendo o sistema entre 2 e 6 h. Concluído o tempo da reação de vulcanização o factis foi descarregado em recipiente metálico. O factis ainda quente foi moído em almofariz com pistilo e teve avaliado seu

rendimento. O factis foi caracterizado segundo item 4.3 e o procedimento avaliado em duplicata (1 e 2): os factices obtidos foram identificados como F OVP1.1 e 1.2, F OVP2.1 e 2.2 a partir do OVP 1 e 2, respectivamente, F OGF-PP1.1 e 1.2, F OGF-PP2.1 e 2.2 a partir do OGF-PP 1 e 2, respectivamente, F OPP 1 e 2, a partir do OPP.

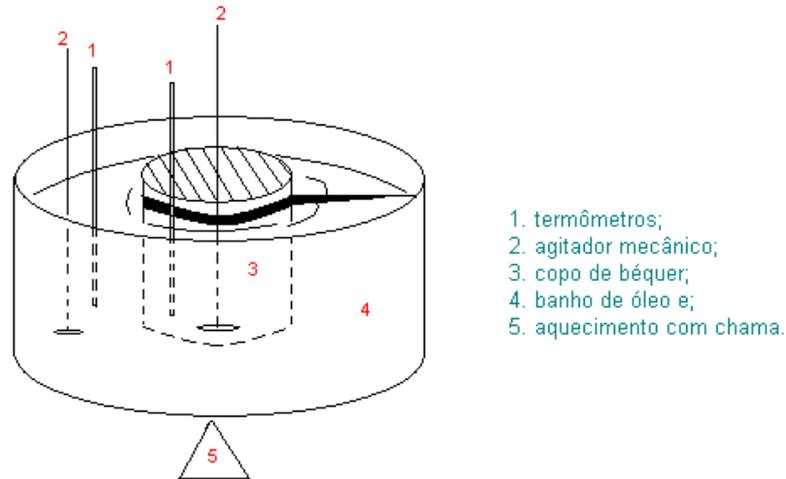


Figura 9 - Sistema de vulcanização para obtenção dos factices.

Depois de adotado procedimento padrão para obtenção de factis em pequena escala, foram preparadas bateladas partindo de, aproximadamente, 4 kg de óleo: OPP, OVP Pil e OGF-PP Pil, sendo obtido os Factis OPP Pil, Factis OVP Pil e Factis OGF-PP Pil, respectivamente. As condições de reação foram às mesmas já descritas acima exceto o volume do sistema (reator aço-inox 316 de, aproximadamente, 10L). Os factices obtidos e o Factis P-30 (comercial) foram caracterizados.

4.7. AVALIAÇÃO REOLÓGICA EM EQUIPAMENTO HAAKE

A borracha nitrílica, os factices obtidos em escala piloto e o comercial foram misturados, individualmente, à borracha nitrílica e tiveram avaliado sua processabilidade em equipamento Haake. A Tabela 3 apresenta a composição avaliada no equipamento Haake.

Tabela 3 – Composições avaliadas no equipamento Haake.

Avaliação	Composição
Processabilidade NBR	49g NBR-3350
Processabilidade NBR + Factis P-30	33,3g NBR-3350 + 15,7g Factis P-30
Processabilidade NBR + Factis OPP	33,3g NBR-3350 + 15,7g Factis OPP
Processabilidade NBR + Factis OVP	33,3g NBR-3350 + 15,7g Factis OVP
Processabilidade NBR + Factis OGF-PP	33,3g NBR-3350 + 15,7g Factis OGF-PP

O procedimento de avaliação da processabilidade consistiu primeiramente em dividir a borracha em pedaços com volume de, aproximadamente, $0,5\text{cm}^3$ e realizar as pesagens desta e dos factices segundo Tabela 3. No Haake as composições foram adicionadas e avaliadas individualmente segundo Tabela 3. A processabilidade da borracha nitrílica (NBR) foi avaliada num total de 4 minutos de mistura, sendo a NBR adicionada pedaço a pedaço em menos de 1 minuto. As composições de factis com NBR foram realizadas em 2 etapas: processabilidade e reprocessabilidade. Processabilidade consistiu no preparo da “blenda”, sendo 2,5 minutos de mastigação da NBR, onde a mesma foi adicionada pedaço a pedaço em menos de 1 minuto, e 1 minutos de mistura com o factis, sendo este adicionado em menos de 30 segundos. Reprocessabilidade foi à divisão da “blenda” em pedaços com volume de, aproximadamente, $0,5\text{cm}^3$ e avaliação em 4 minutos de mistura, sendo a “blenda” adicionada pedaço a pedaço em menos de 1 minuto.

4.8. PREPARO DE COMPOSTOS DE BORRACHA

Segundo estudo de diferentes formulações e conseqüentes aplicações, optou-se pela formulação^{67,68,70} para rolo/cilindro de impressão, devido esta ter em sua composição grande volume de factis quente.

A formulação para rolo/cilindro de impressão adotada para o teste dos factices está descrita em Tabela 4. O factis e a NBR já misturados no item 4.7 foram adicionados à mistura na forma de “blenda”, sendo a mistura final sem os agentes reticulantes considerada “*masterbatch*”.

Tabela 4 – Formulação padrão para composto de borracha.

INSUMOS	QUANTIDADE phr (partes por 100 partes de borracha)
Elastômero – Nitrílica, NBR-3350	100
Factis	50
Ativador – Ácido Esteárico	1
Ativador – Óxido de Zinco	5
Carga – Negro de Fumo, NF 550	30
Plastificante – Éster, DOP	75
Agente Reticulante - Enxofre	2
Acelerador – Dissulfeto de dimercaptobenzotiazol, MBTS	2

A mistura foi preparada em misturador fechado, Haake 200-P Polylabsystem Rheocord + Rheomix com rotores tipo Rotor Satz Nockenrotoren Cam Rotors R600, sob temperatura de $90\pm 10^{\circ}\text{C}$ e rotação 50 RPM. A ordem de adição dos componentes é a mesma expressa na Tabela 4, sendo intercalado à adição do plastificante com a carga. Os agentes de reticulação foram adicionados ao “master batch” em misturador aberto. O misturador aberto utilizado foi um Parabor de capacidade máxima de 5kg, que operou com velocidade de 60 RPM no cilindro traseiro e 40 RPM no dianteiro, mantidos a 35°C . Para a incorporação dos agentes de reticulação o “master batch” preparado no Haake foi pré-homogeneizada por 2 minutos no misturador aberto. A massa homogeneizada recebeu os agentes no seu centro e foi fechada como um “charuto” sendo novamente levada ao misturador aberto para mais 3 minutos de mistura. Os compostos preparados foram avaliados conforme item 4.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nesta Dissertação estão apresentados e discutidos segundo as quatro etapas realizadas no trabalho conforme o esquema mostrado na Figura 10, que foram à etapa de purificação do óleo/gordura de fritura (OGF), polimerização dos óleos, vulcanização dos óleos polimerizados (obtenção de factis) e finalmente a aplicação dos factices obtidos em uma formulação de borracha nitrílica (NBR) para aplicação em revestimento de cilindros de impressão.

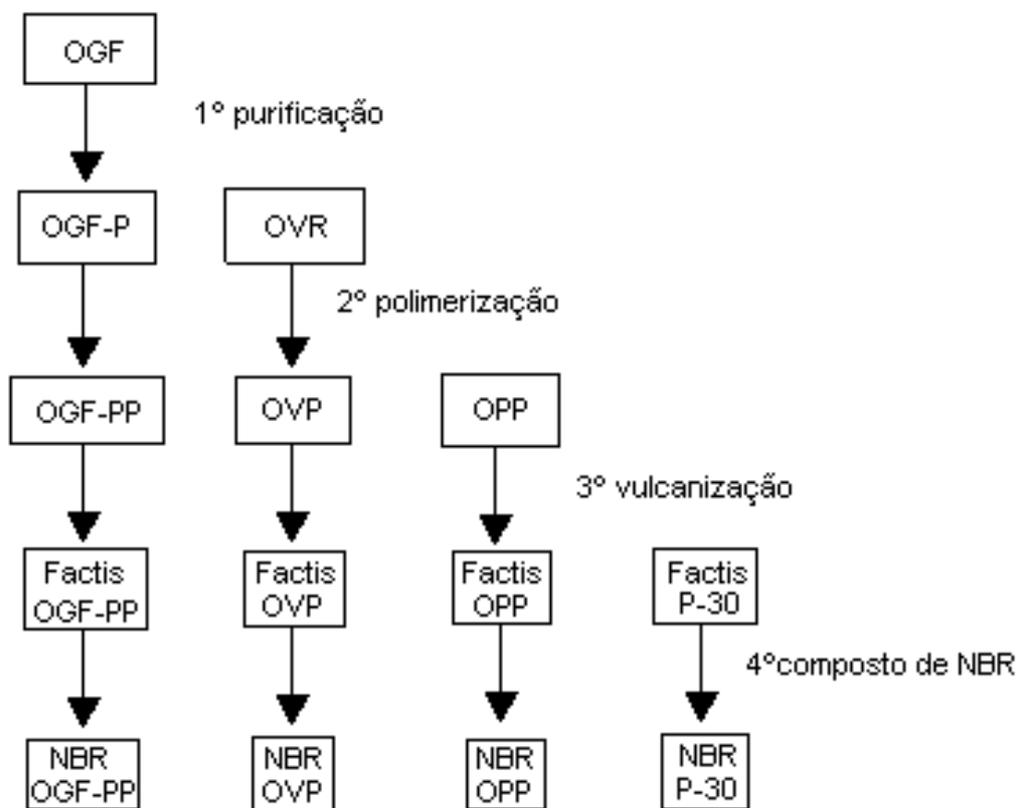


Figura 10 – Etapas relativas à obtenção de factis a partir de OGF.

A primeira etapa deste trabalho consistiu em purificar o OGF e para isto foram desenvolvidos procedimentos para obtenção do óleo/gordura de fritura purificado (OGF-P). O OGF-P de melhor relação custo/benefício foi avaliado comparativamente com os materiais de referência óleo vegetal refinado (OVR) e gordura vegetal hidrogenada (GVH). A segunda etapa relativa à polimerização foi utilizado o OVR para desenvolvimento do procedimento padrão de polimerização via reação por adição, com posterior comparação ao OGF-P. Na terceira etapa os óleos polimerizados, óleo/gordura de fritura purificado e polimerizado (OGF-PP) e óleo vegetal polimerizado (OVP), e um óleo polimerizado padrão (OPP) comercial foram vulcanizados com obtenção dos factices. Na última etapa os factices obtidos foram avaliados em formulação de NBR utilizada no revestimento de cilindros de impressão, comparativamente a uma formulação de referência contendo um factis comercial, Factis P-30. O desempenho dos compostos de NBR contendo os factices foi avaliado através do comportamento reológico destes e da dureza dos compostos após a vulcanização.

5.1. AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO OGF

Visando o desenvolvimento de alternativas viáveis de reaproveitamento do OGF, fez-se necessário inicialmente à purificação/tratamento do OGF via processos físicos, a fim de clarificar o mesmo, e assim eliminar impurezas indesejáveis na futura aplicação do material. Paralelamente, buscou-se especificar o OGF em termos de propriedades físico-químicas. Nesta etapa do trabalho foram estudadas variáveis relacionadas à purificação do OGF, que consistiu em aquecer o mesmo na presença ou ausência de adsorventes, em diferentes concentrações, empregando pressão atmosférica ou vácuo, seguido de filtração. A Tabela 5 mostra um quadro comparativo entre os diferentes procedimentos de purificação (experimentos de 2 a 13) para a obtenção dos OGF-P's em relação à matéria de partida (coluna 1) e os materiais de referência (colunas 14 e 15).

Tabela 5 – Quadro comparativo entre os diferentes procedimentos de purificação para obtenção dos OGF-P's (experimentos de 2 a 13), o OGF (coluna 1) e os materiais de referência (colunas 14 e 15).

		Experimentos														
Análises Físicas	Unidades	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		OGF	OGF - P													OVR
Identificação amostras	-															
Rendimento	%	100	88	91	88	86	82	91	85	90	81	87	88	89	100	100
Aparência	-	Turvo	Limpido										Turvo	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	4/5	branco
Viscosidade Gardner	S	1,7	1,5	1,6	1,6	1,5	1,7	1,8	1,7	1,6	1,7	1,7	1,5	1,5	1,6	-
	letra	B	A	A	B	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A	-
Análises Químicas	Unidades	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Índice de Acidez (A)	mgKOH/g	2	2	-	-	2	-	-	1	-	-	-	-	2	0	0
Índice de Iodo (I)	mgI ₂ /g	122	121	-	-	119	-	-	121	-	-	-	-	120	127	30
Índice de Saponificação (S)	mgKOH/g	182	185	-	-	187	-	-	186	-	-	-	-	190	183	180
Índice de Peróxido (P)	(meqPerox/kg)	22	98	-	-	43	-	-	33	-	-	-	-	56	12	6
Índice de éster (E)	mgKOH/g	181	183	-	-	185	-	-	184	-	-	-	-	188	183	179
Composição dos ácidos graxos	Unidades	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
palmitico - C16		12	14	-	-	14	-	-	13	-	-	-	-	13	12	15
esteárico - C18		5	6	-	-	6	-	-	5	-	-	-	-	5	5	8
oléico - C18:9	%	28	28	-	-	27	-	-	27	-	-	-	-	28	24	46
linoléico - C18:9,12		50	48	-	-	49	-	-	50	-	-	-	-	50	54	29
linolênico - C18:9,12,15		5	4	-	-	5	-	-	5	-	-	-	-	5	5	2

Verificou-se que no experimento sem o uso de adsorvente (experimento 2) obtém-se um OGF-P com boa aparência, ou seja, um óleo límpido sem particulados e ausência de emulsão aquosa. No entanto, o óleo assim purificado é inadequado para polimerização devido à cor ser intensa ou extremamente forte, sendo útil em aplicações onde a cor não seja fator relevante, como por exemplo em biodiesel, massa de vidro, sabão, etc.

No tratamento do OGF com terra clarificante acidificada 1 a 12% (experimentos de 3 a 6), observou-se uma ocorrência gradativa de perda no rendimento ao longo do processo, apesar de haver uma otimização da cor, sendo fixada a concentração do adsorvente em 8%, por permitir a melhor razão entre custo e benefício.

Não foram observadas diferenças significativas nos resultados entre os experimentos nos quais foram usadas as terras clarificantes acidificada (experimentos 3 a 6) e a natural (experimentos 7 e 8). Por outro lado, constatou-se que não é possível o uso de carvão ativado (experimento 9 e 10) como adsorvente devido à aparência final do OGF-P e presença de particulados, mesmo se considerado seu baixo custo. Não houve sinergismo quando utilizado dois tipos de terras clarificantes (experimento 11). Verificou-se que o uso de alto vácuo (experimento 8) no processo de purificação melhora ou permite uma máxima eficiência dos adsorventes (comparativo entre os experimentos 8, 12 e 13) na otimização da cor. O alto vácuo no processo também inibiu a formação de peróxidos e baixou a acidez do OGF-P (comparativo entre experimentos 8 e 13).

Levando-se em conta a melhor relação custo/benefício (com relação ao uso de terra clarificante ou não, sobre a dosagem fixa de 8% terra clarificante acidificada ou natural e sobre o uso de alto vácuo ou não) na purificação dos óleos e visando a aplicação destes na etapa seguinte de polimerização, foram selecionados os OGF-P obtidos nos experimentos 2, 5, 8 e 13. Estes OGF-P's foram melhores caracterizados (mais análises) e comparados com o material de partida OGF (coluna 1) e os materiais de referência OVR (coluna 14) e GVH (coluna 15), cujos valores e resultados estão mostrados na Tabela 5.

Comparando os OGF-P's experimentos 5, 8 e 13, percebeu-se que não apresentaram diferença significativa de cor e nos índices de acidez, iodo, saponificação e éster, porém nota-se que o experimento 13 apresentou maior rendimento e baixo custo, pois não envolveu vácuo e usou terra clarificante natural, contudo apresentou como significativa desvantagem maior índice de peróxido. Complementando o que já foi mencionado sobre o OGF-P experimento 2, este também apresentou outra desvantagem, o maior valor do índice de peróxidos, houve aumento no percentual de ácido graxo saturado e monoinsaturado e a redução no percentual de ácido graxo di e triinsaturado. Com base nestes dados é possível a conclusão de que o uso de terra clarificante natural e alto vácuo (experimento 8) reduzem a formação de peróxidos durante a etapa de purificação.

Relacionado o OGF-P com os materiais de referência, óleo vegetal refinado (OVR) e gordura vegetal hidrogenada (GVH) (colunas 14 e 15, respectivamente), pode-se concluir após avaliação da composição de ácidos graxos que este essencialmente é um OVR que sofreu oxidação e não uma GVH. Na Figura 11 é demonstrado o cromatograma do OVR com destaque para a composição dos ésteres de ácidos graxos constituintes e seus tempos de retenção adotados como dados de referência, sendo isto possível devido ao conhecimento de sua composição frente a dados da literatura. A Figura 12 apresenta o cromatograma do material de referência GVH e a Figura 13 o cromatograma do OGF-P experimento 13.

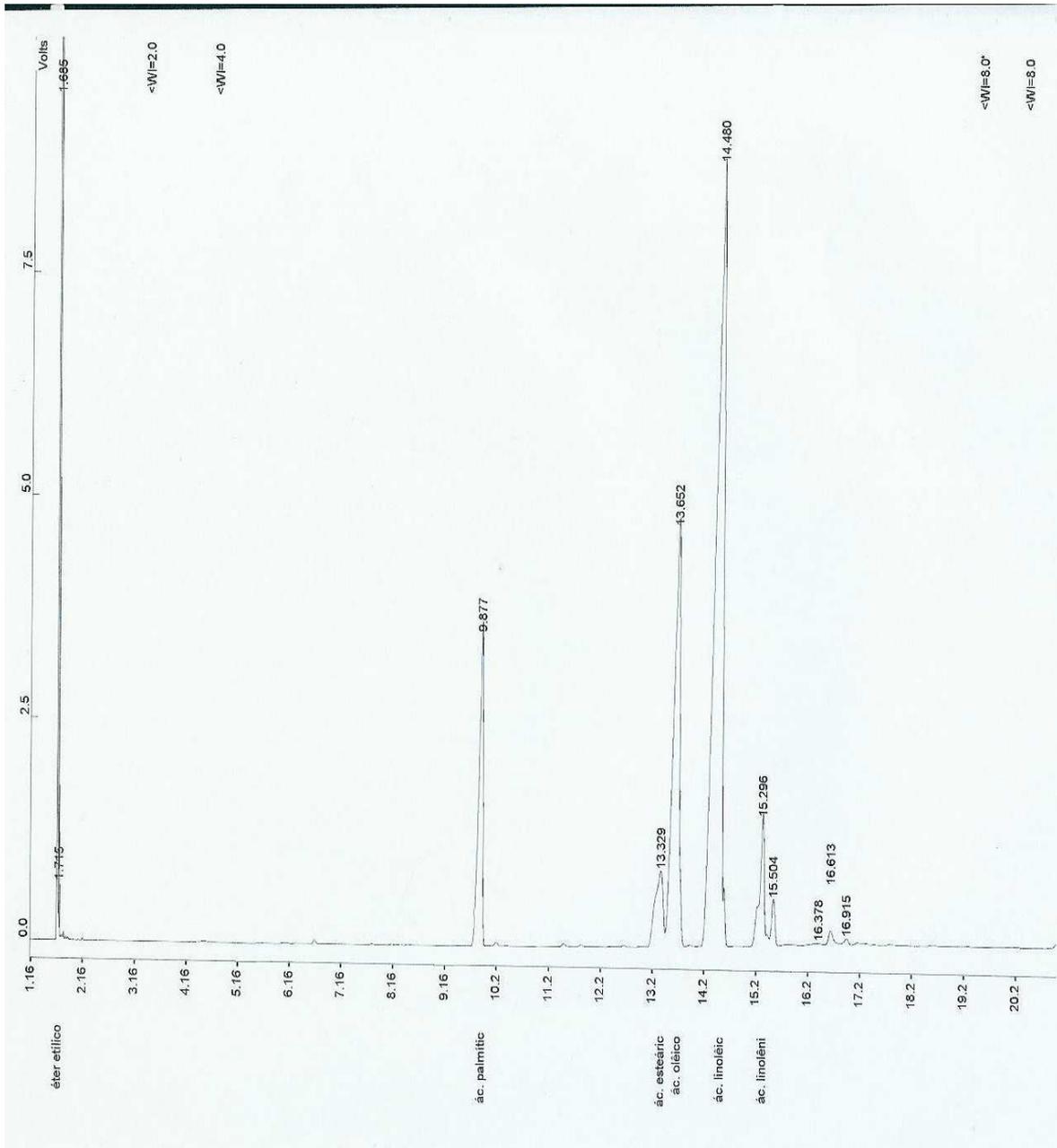


Figura 11 – Cromatograma do óleo vegetal refinado -OVR (coluna14) material de referência/padrão interno (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).

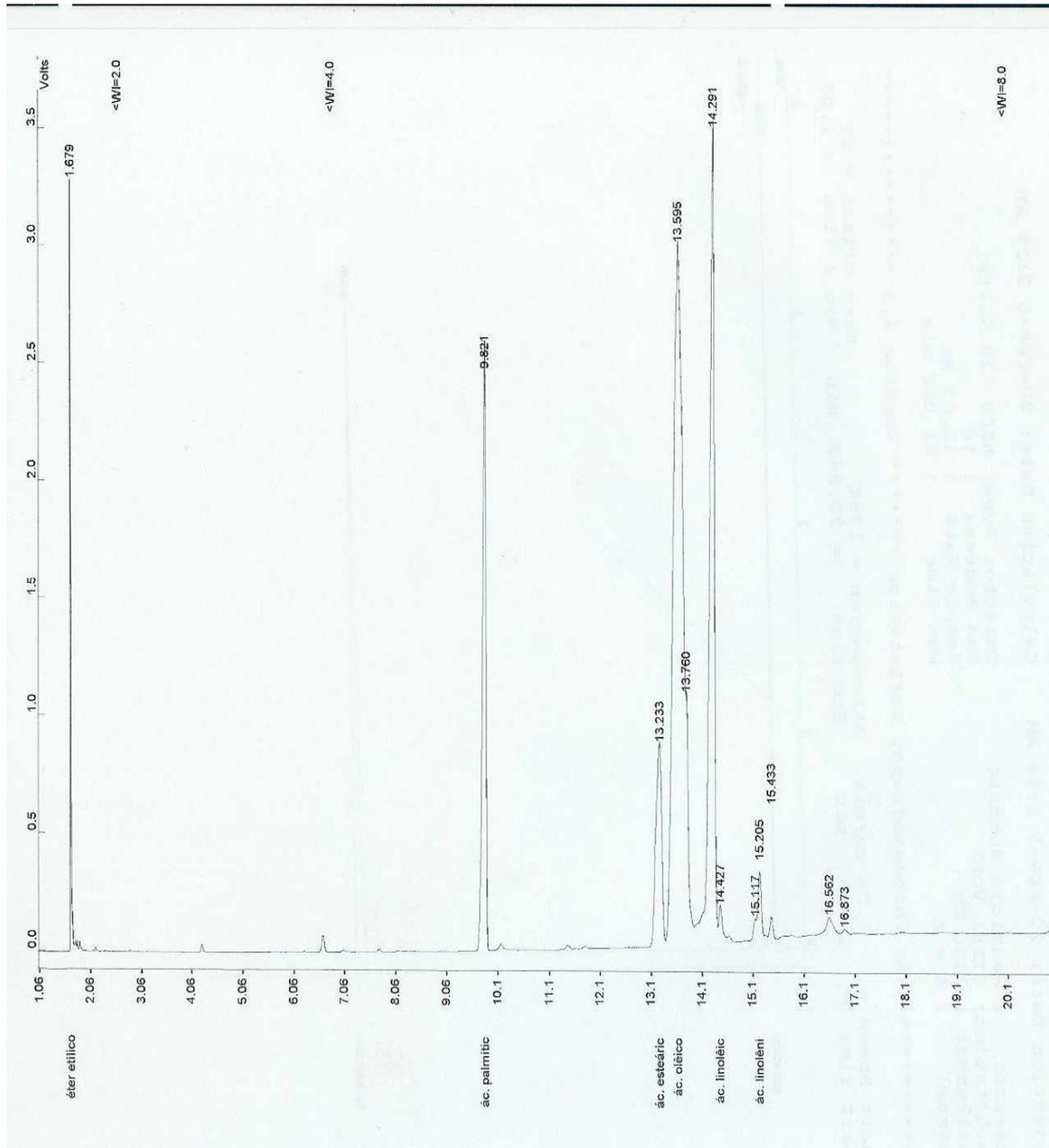


Figura 12 – Cromatograma da gordura vegetal hidrogenada -GVH (coluna 15) material de referência (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).

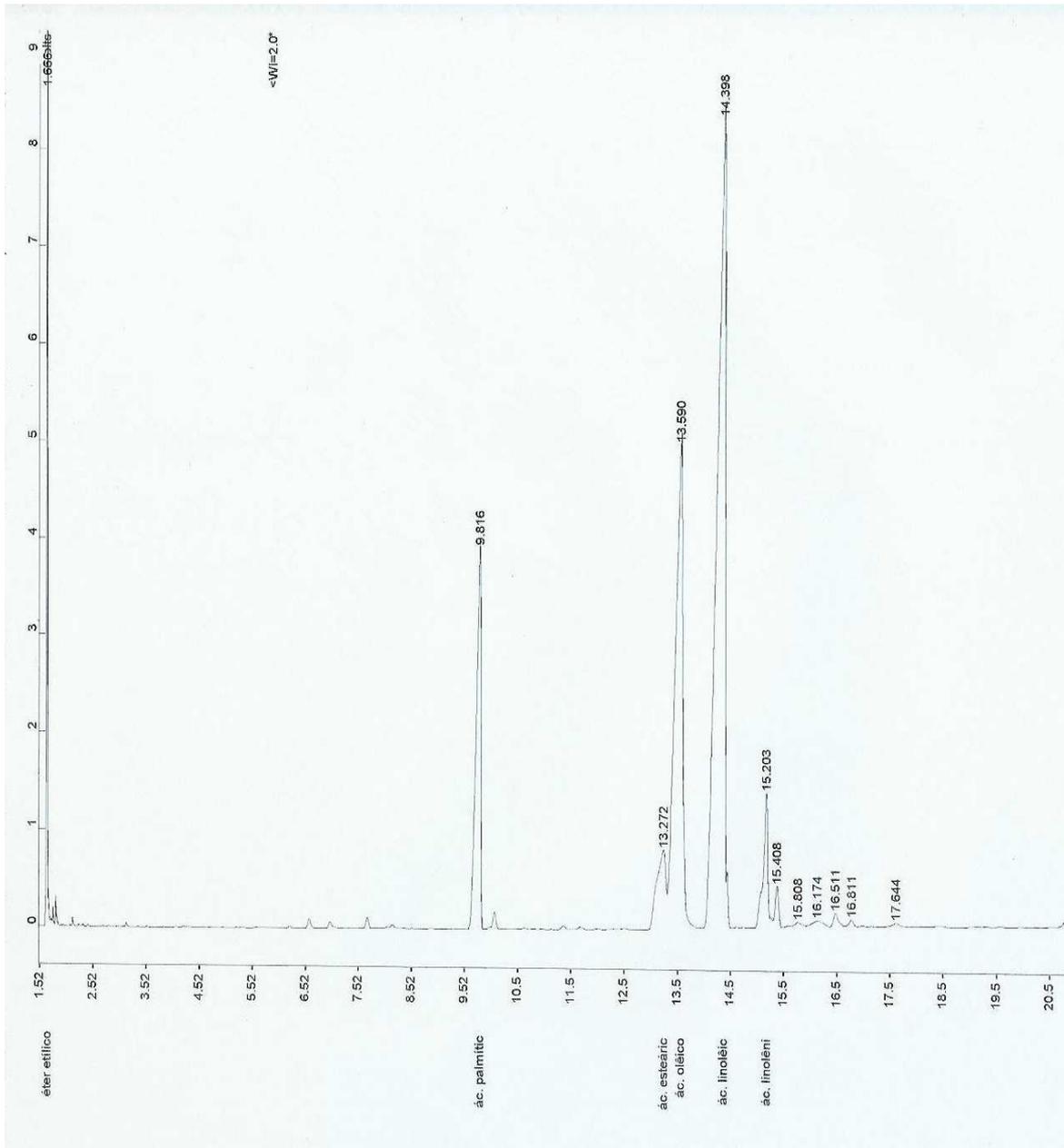


Figura 13 – Cromatograma OGF-P experimento 13, maior rendimento e baixo custo de purificação (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).

Como já convencionalizado, continuou-se chamando de OGF (óleo/gordura de fritura), mesmo já concluída sua composição como sendo um óleo. O processo oxidativo que ocorre durante a fritura dos alimentos resulta em um aumento do índice de peróxidos e um decréscimo na quantidade de insaturações, como pode ser visto pela comparação das características entre o OGF (coluna1) e o OVR (coluna 14). Outra observação a ser notada é o aumento de acidez do óleo devido a pirólise do triglicerídeo e, em menor parcela, devido à sua hidrólise, fenômenos que contribuem para a intensificação da cor. Através da composição percebe-se que há

aumento no percentual de ácido olêico e redução no percentual do linolênico, quando comparados o OGF (coluna 1) e o OVR (coluna 14). Na Figura 14 é mostrado o cromatograma do OGF com destaque para a composição dos ésteres de ácidos graxos constituintes.

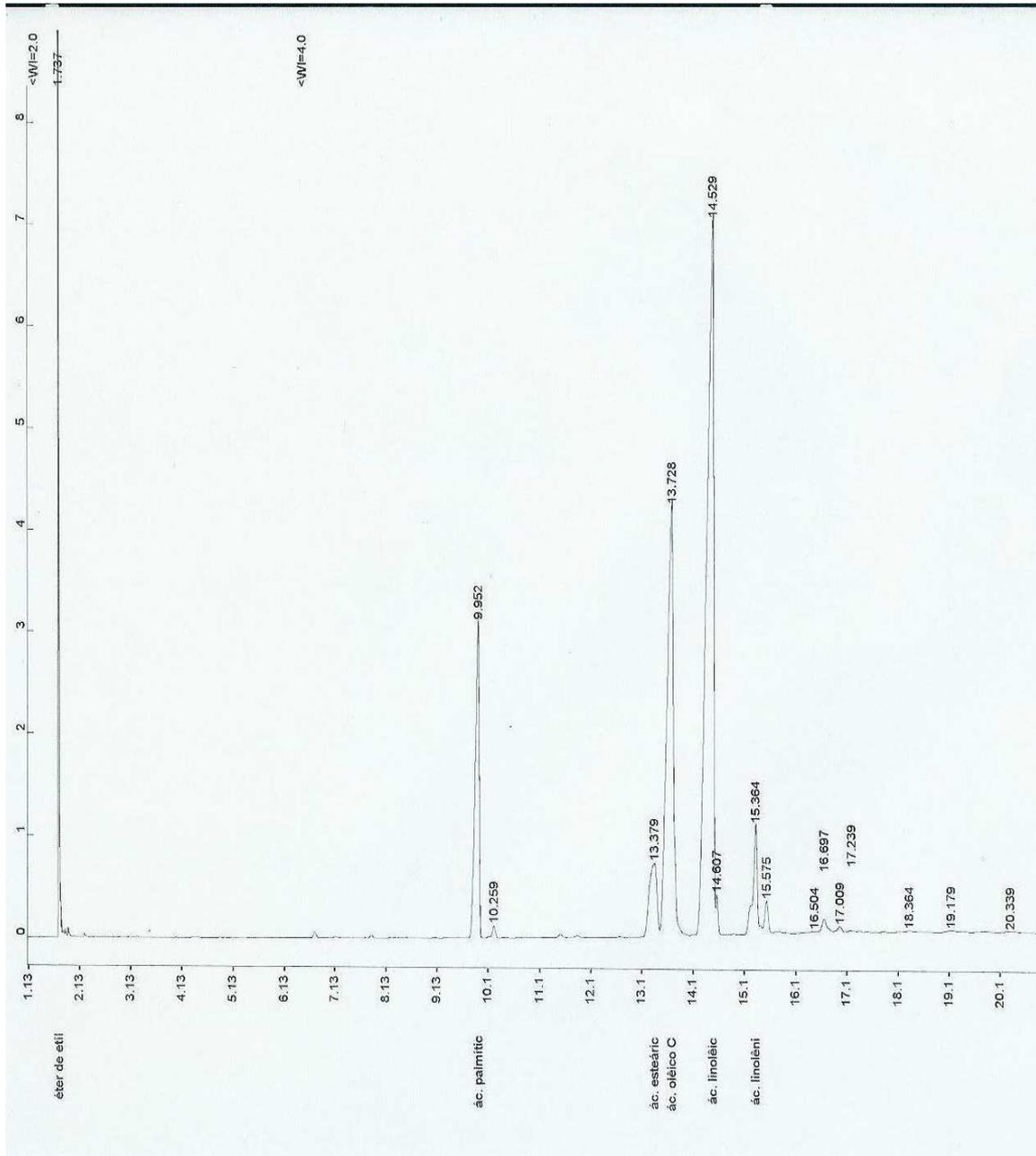


Figura 14 – Cromatograma do OGF (coluna 1) (em destaque a composição de ácidos graxos via ésteres metílicos).

Devido o OGF-P experimento 13 ter apresentado as características desejáveis para ser empregado na etapa de polimerização e posterior etapa de

vulcanização (factis), adotou-se o procedimento do experimento 13 na obtenção de maior massa de material (6kg) em escala piloto, para posteriormente ser usado nas próximas etapas, sendo identificado por OGF-P Pil. O resultado obtido em escala piloto reproduziu aquele obtido em escala de bancada, onde sua caracterização foi à mesma do experimento 13, visto na Tabela 5.

As Figuras 15 e 16 apresentam os espectros de FTIR do OGF-P Pil obtido em escala piloto e do material de referência OVR, respectivamente.

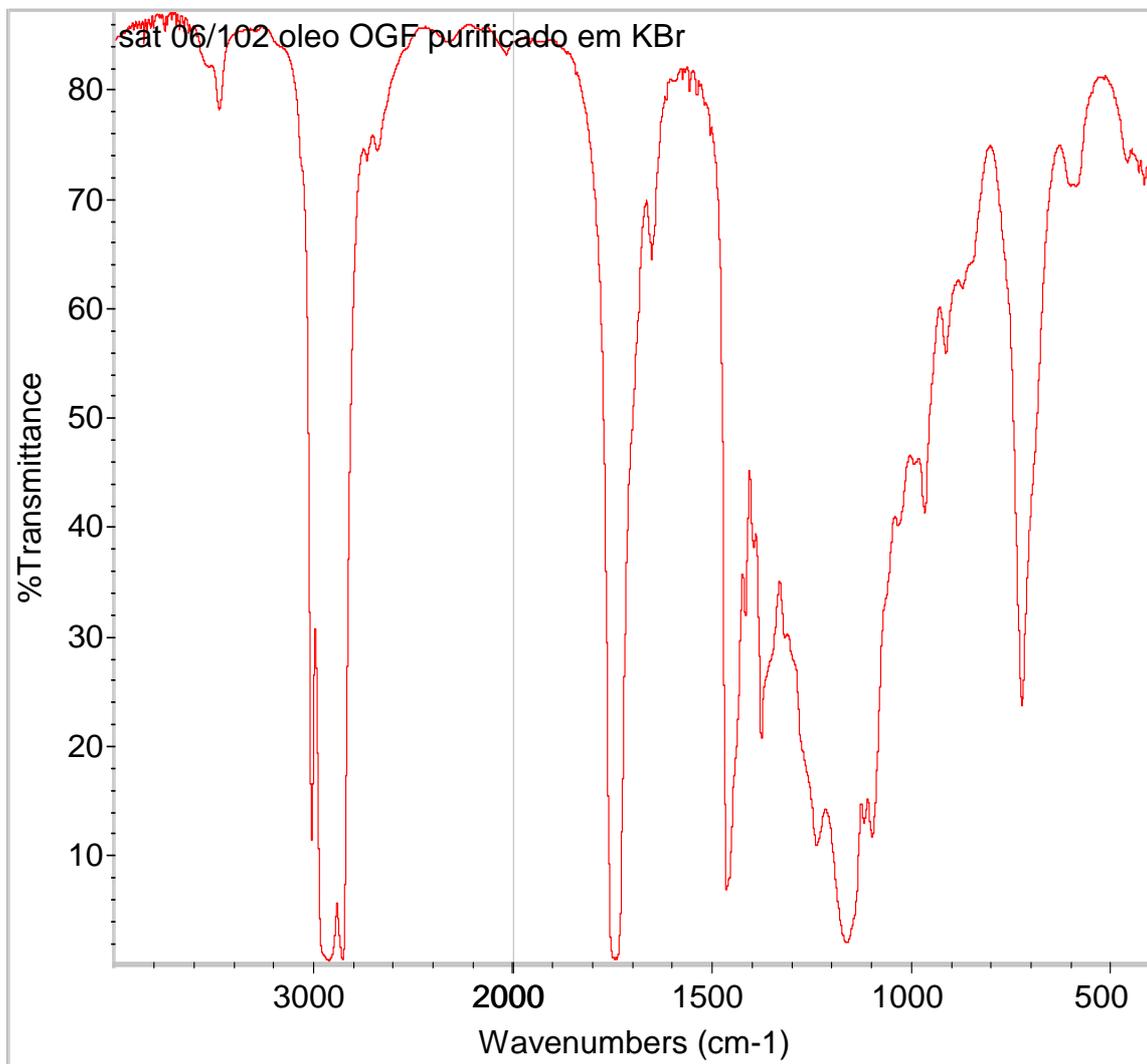


Figura 15 – Espectro de FTIR do OGF-P Pil obtido em escala piloto

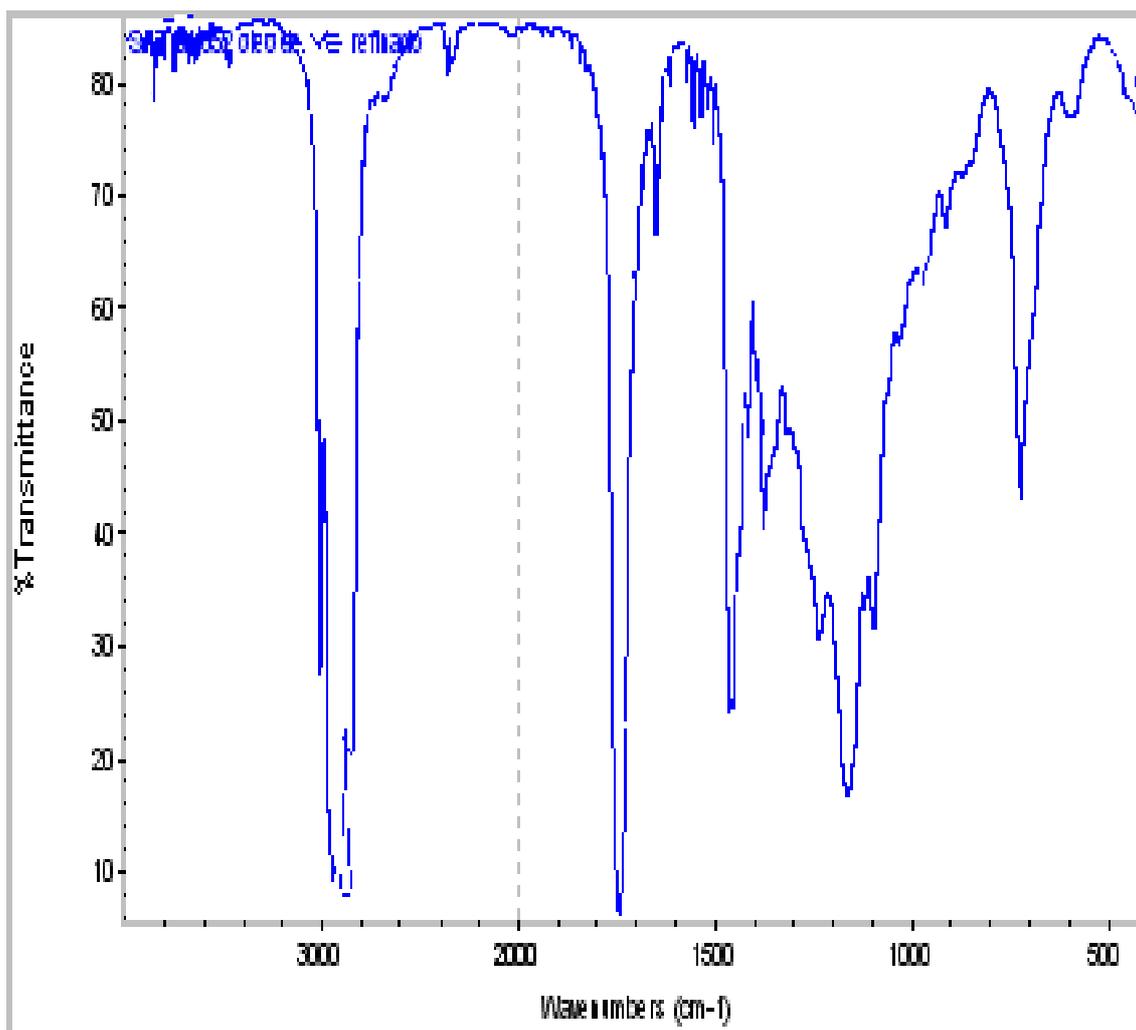


Figura 16 – Espectro de FTIR do material de referência OVR.

Os picos obtidos nos espectros apresentaram valores elevados de transmitância o que provavelmente foi devido à espessura dos filmes de KBr preparados. Verifica-se que para ambas amostras os picos vibracionais no espectro de FTIR ocorrem nas mesmas regiões (principalmente com comprimento de onda entre 2900 e 3000cm^{-1} , em 1730cm^{-1} , 1450cm^{-1} , entre 1100 e 1300cm^{-1} e 700cm^{-1}) confirmando que a composição do OGF-P (OGF-P Pil) trata-se de um OVR. Outro dado importante a ser observado é à eficiência do tratamento físico (adsorção), o qual adsorveu os produtos de oxidação, não sendo observado no espectro de FTIR visível presença de picos vibracionais distintos ao do OVR. Conforme já visto por CG, o OGF após ser purificado, segundo procedimento do experimento 13 (OGF-P Pil), apresenta composição semelhante à do OVR.

As Figuras 17 a 19 mostram os termogramas de TGA do OGF, do OGF-P Pil (OGF-P) e do material de referência OVR, respectivamente. A Tabela 6 mostra os valores da temperatura de decomposição máxima e de perda de massa dos materiais avaliados nos termogramas de TGA.

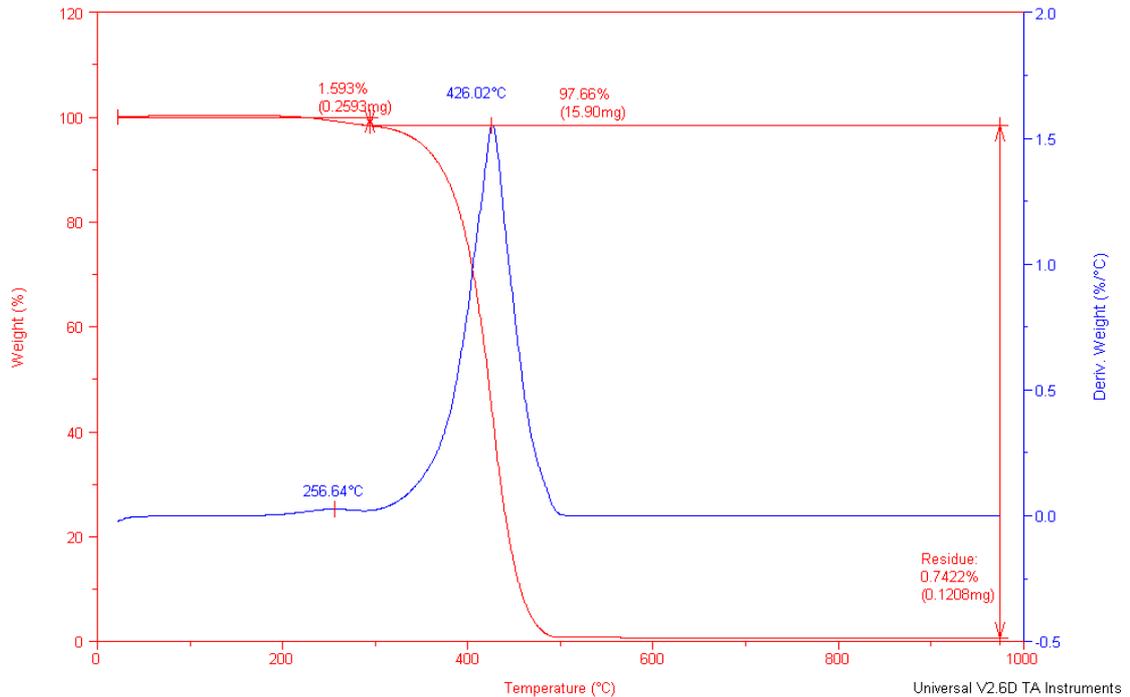


Figura 17 – Termograma de TGA do OGF.

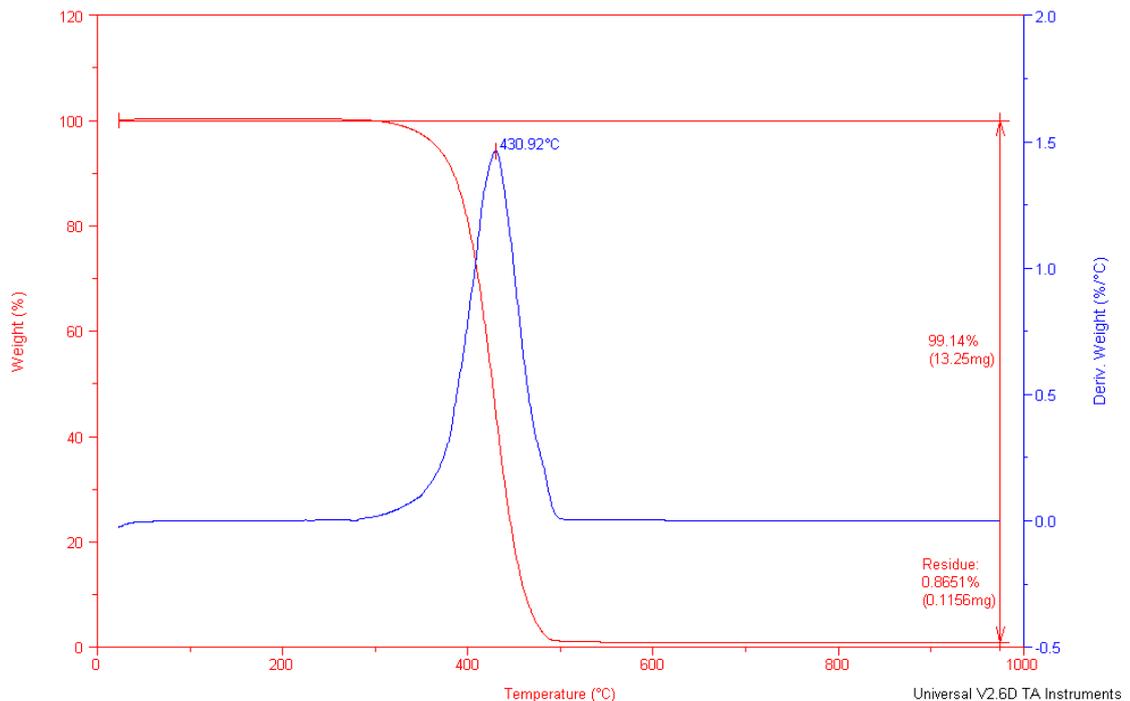


Figura 18 – Termograma de TGA do OGF-P.

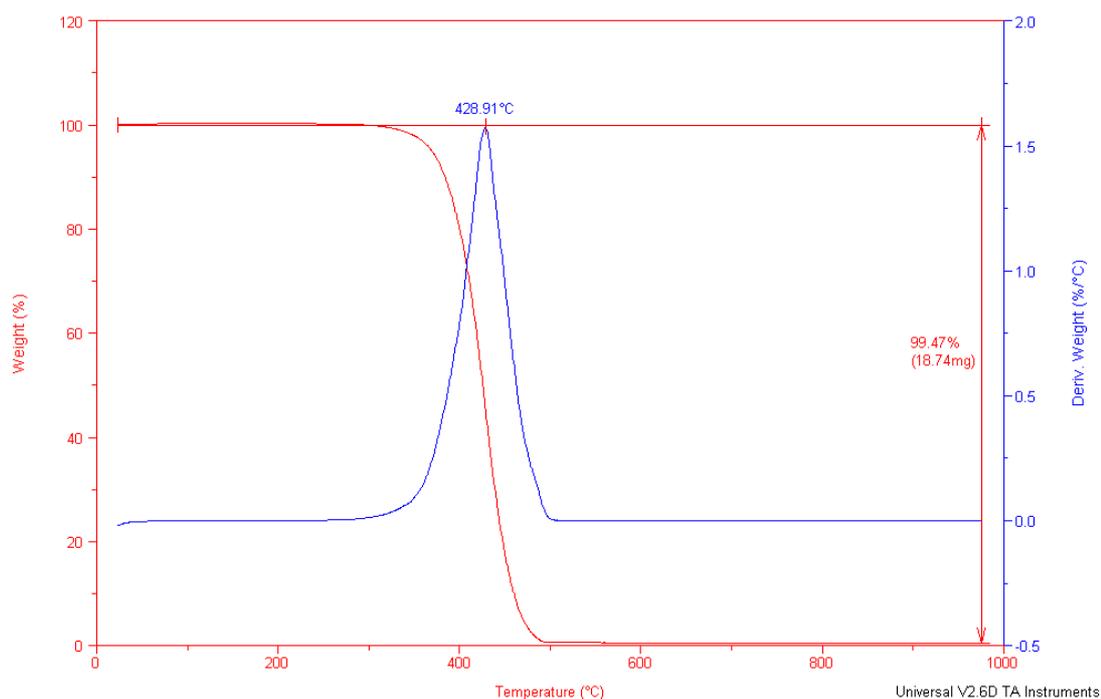


Figura 19 – Termograma de TGA do OVR.

Tabela 6 – Temperatura de decomposição máxima e percentual de perda de massa dos óleos OGF, OVR e OGF-P por TGA

Amostra	Temperatura decomposição máxima (°C)	Perda de massa (%)
OGF	257	1,6
	426	97,7
	1000 (final)	0,7 (resíduo)
OVR	429	99,5
	1000 (final)	0,5 (resíduo)
OGF-P	430	99,1
	1000 (final)	0,9 (resíduo)

Pela avaliação dos termogramas de TGA do OGF, OGF-P e OVR, sendo melhores interpretados através da Tabela 6, constatou-se contaminantes presentes no OGF, cerca de 2%, provavelmente resíduos de alimentos e sub-produtos da oxidação, conseqüência do processo de fritura dos alimentos. Através do tratamento de purificação torna-se visível à remoção destes sub-produtos, uma vez que o termograma do OGF-P é semelhante a do OVR, valores confirmados através da Tabela 6. O OGF-P então pode ser utilizado como matéria prima polimerizável para a obtenção de factis.

5.2. AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS POLIMERIZADOS OBTIDOS POR REAÇÃO DE ADIÇÃO

O rendimento obtido nas polimerizações em duplicata feitas na escala de laboratório e as características destes polímeros podem ser avaliados na Tabela 7. A polimerização em duplicata do óleo vegetal refinado (OVR) e do óleo/gordura de fritura purificado (OGF-P Pil aqui identificado como OGF-P), resultaram no OVP 1 e 2, OGF-PP 1 e 2, respectivamente.

Tabela 7 – Caracterização dos óleos polimerizados OVP e OGF-PP em duplicata na escala de laboratório e do OPP.

Experimento	Unidades	OVP 1	OVP 2	OGF-PP 1	OGF-PP 2	OPP(Padrão)
óleo partida	-	OVR	OVR	OGF-P	OGF-P	-
Rendimento	%	76	78	74	72	-
Visc. Gardner-Holdt	seg(G.-H.)	225(Z6)	194(Z5+)	212(Z5+)	184(Z5+)	180(Z5+)
Índice Acidez(IA)	mgKOH/g	8,4	10,0	12,2	11,5	5,1
Cor Gardner-Holdt	-	9+	9+	12-	10	6+
Índice Iodo(II)	mgI ₂ /g	83,1	83,2	84,3	83,3	91,2

Devido a variáveis intervenientes tais como vazão do gás inerte, oscilações no vácuo e temperatura, interação entre os glicerídeos, etc., a reprodutibilidade do processo é bastante difícil, porém é possível a obtenção de valores ou resultados altamente satisfatórios e bastante próximos.

Comparando-se o óleo vegetal polimerizado (OVP) com o OVR é visível o aumento na viscosidade, cor e índice de acidez, com a redução do grau de insaturação, avaliado pelo índice de iodo. O mesmo pode ser observado no comparativo entre óleo/gordura de fritura purificado e polimerizado (OGF-PP) e o OGF-P.

A elevada acidez resultante da reação de polimerização do OVR e OGF-P contribui para o aumento da cor dos polímeros obtidos, podendo ser observada esta correlação ao compará-los com as características do óleo polimerizado padrão

(OPP). O aumento acentuado da cor também pode estar associado à oxidação do óleo durante a polimerização, pois os óleos polimerizados, OVP 2 e OGF-PP 2, com viscosidade equivalente ao do OPP, apresentaram diferenças significativas quando comparado o índice de iodo destes, sendo possível creditar o menor índice de iodo do OVP 2 e OGF-PP 2, à oxidação das insaturações.

Durante o processo de polimerização foi observado baixo rendimento, caracterizado pela pirólise do triglicerídeo. As substâncias com menor massa molar e por isto volatilizadas foram condensadas e separadas, apresentando forte odor ácido (irritante) e elevada acidez (índice de acidez em torno de 139 mgKOH/g) onde segundo referência⁵⁸, aproximadamente, 90% são ácidos graxos. Observou-se na polimerização do OGF-P que o rendimento da reação foi ainda menor, fato este associado ao maior índice de peróxidos, que sob aquecimento, foram decompostos em subprodutos de baixa massa molecular e volatilizados, podendo estes ainda contribuir para o aumento da intensidade da cor do polímero.

Na polimerização em escala piloto do OVR e OGF-P não foi observado diferença significativa no comportamento dos óleos durante a reação quando comparado a escala de laboratório, verificando-se apenas uma maior dificuldade na remoção dos subprodutos formados durante a reação (principalmente ácidos), por isto maior rendimento, e maior tempo de reação, aproximadamente 25% maior para ambos os óleos OVP Pil e OGF-PP Pil. Os resultados de rendimento e das propriedades dos óleos polimerizados em escala piloto podem ser avaliadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Caracterização dos óleos polimerizados obtidos em escala piloto OVP Pil e OGF-PP Pil, e do OPP.

Amostra		OVP Pil	OGF-PP Pil	OPP (Padrão)
óleo partida	-	OVR	OGF-P	-
Rendimento	%	82	75	-
Visc. Gardner-Holdt	seg(G.-H.)	157 (Z5)	234 (Z6)	180 (Z5+)
Índice Acidez (IA)	mgKOH/g	21,8	14,1	5,1
Cor Gardner-Holdt	-	10	11+	6+
Índice Iodo (II)	mgI₂/g	80,9	83,3	91,2

Os óleos obtidos na polimerização em escala piloto e o polímero de referência OPP, foram avaliados quanto aos seus espectros na região do infravermelho (FTIR) e por DSC. Os espectros de FTIR das amostras OVP Pil, OGF-PP Pil e OPP podem ser vistos nas Figuras 20 a 22, respectivamente.

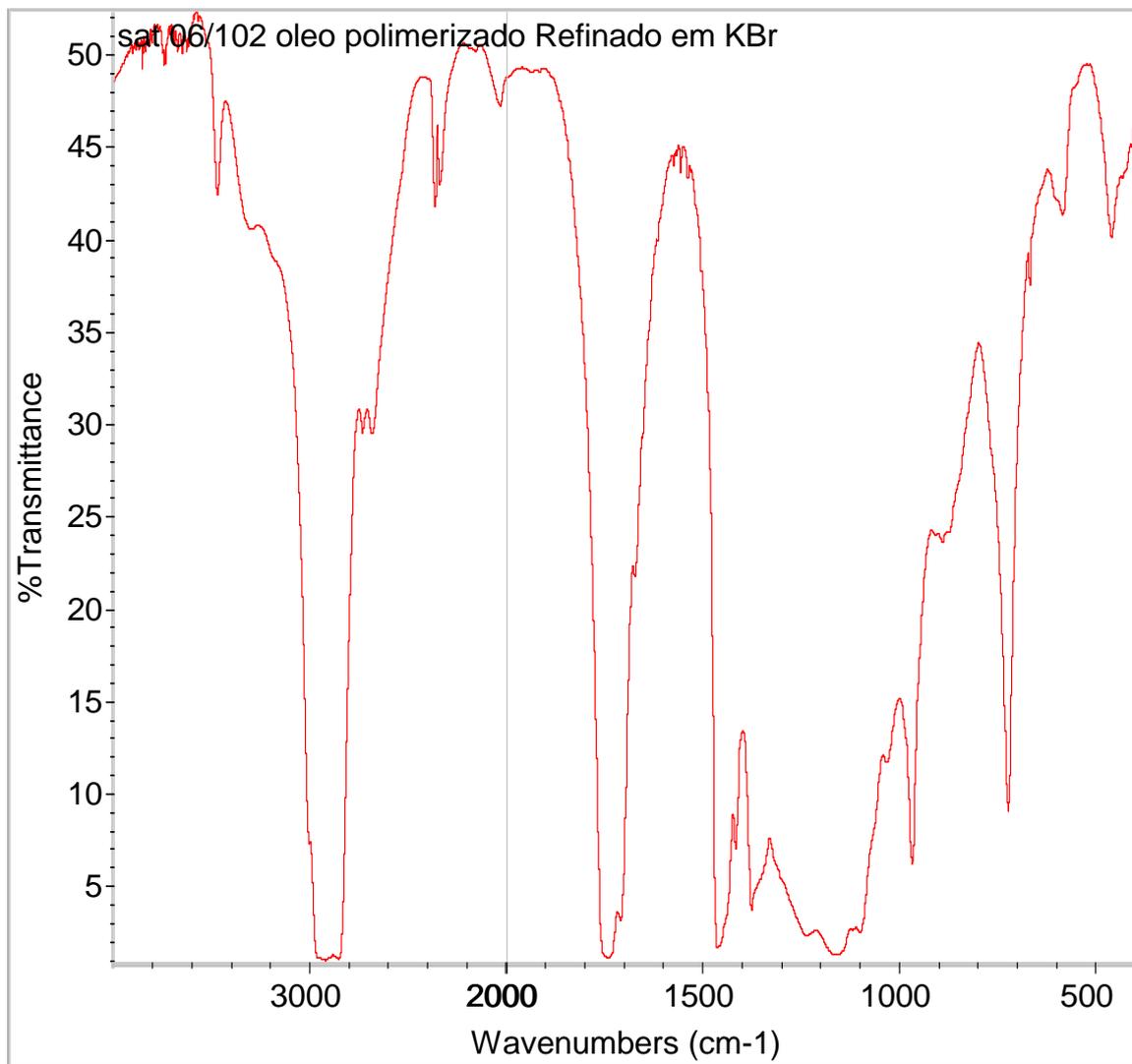


Figura 20 – Espectro no FTIR do OVP Pil.

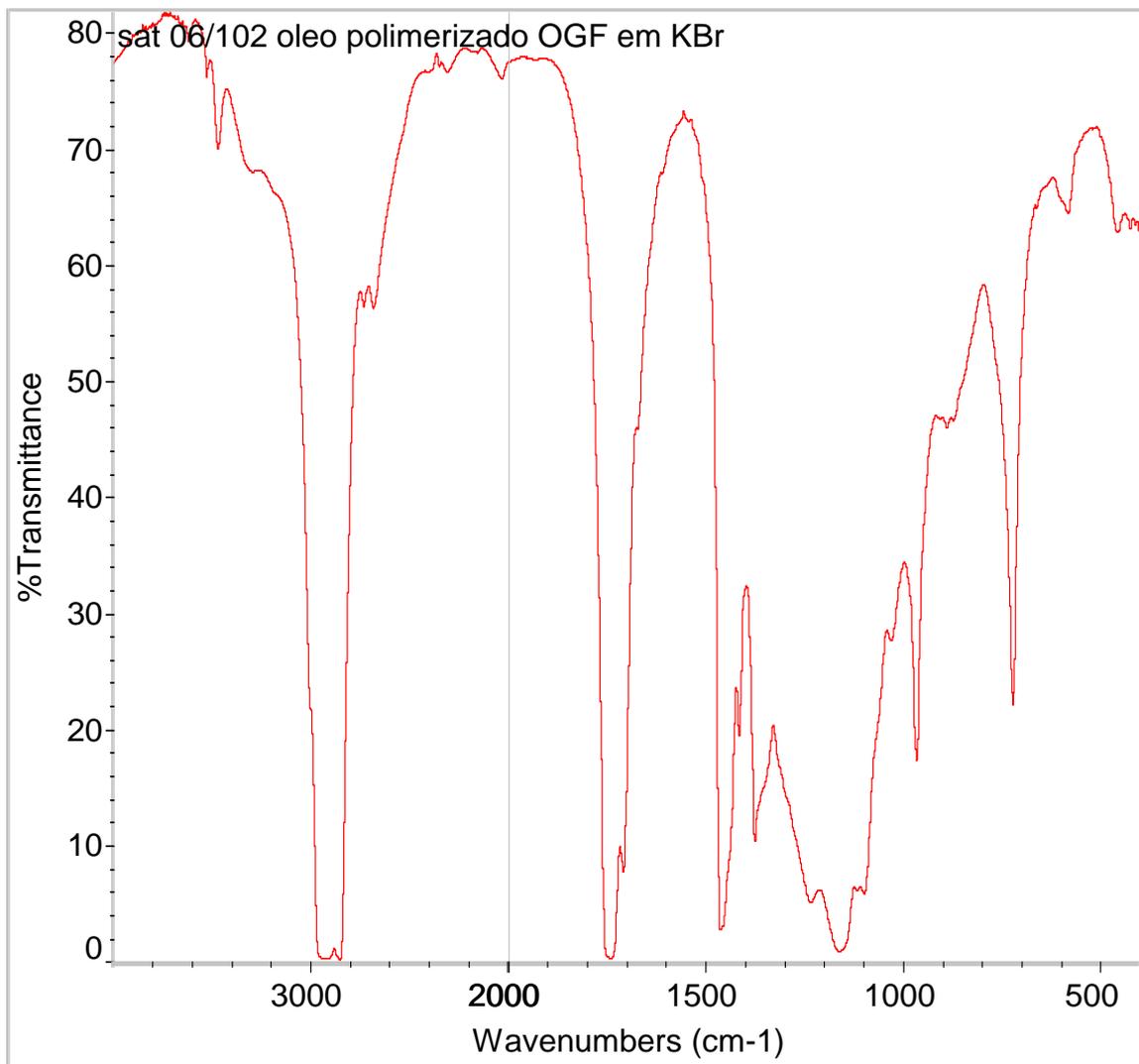


Figura 21 – Espectrograma no FTIR do OGF-PP Pil.

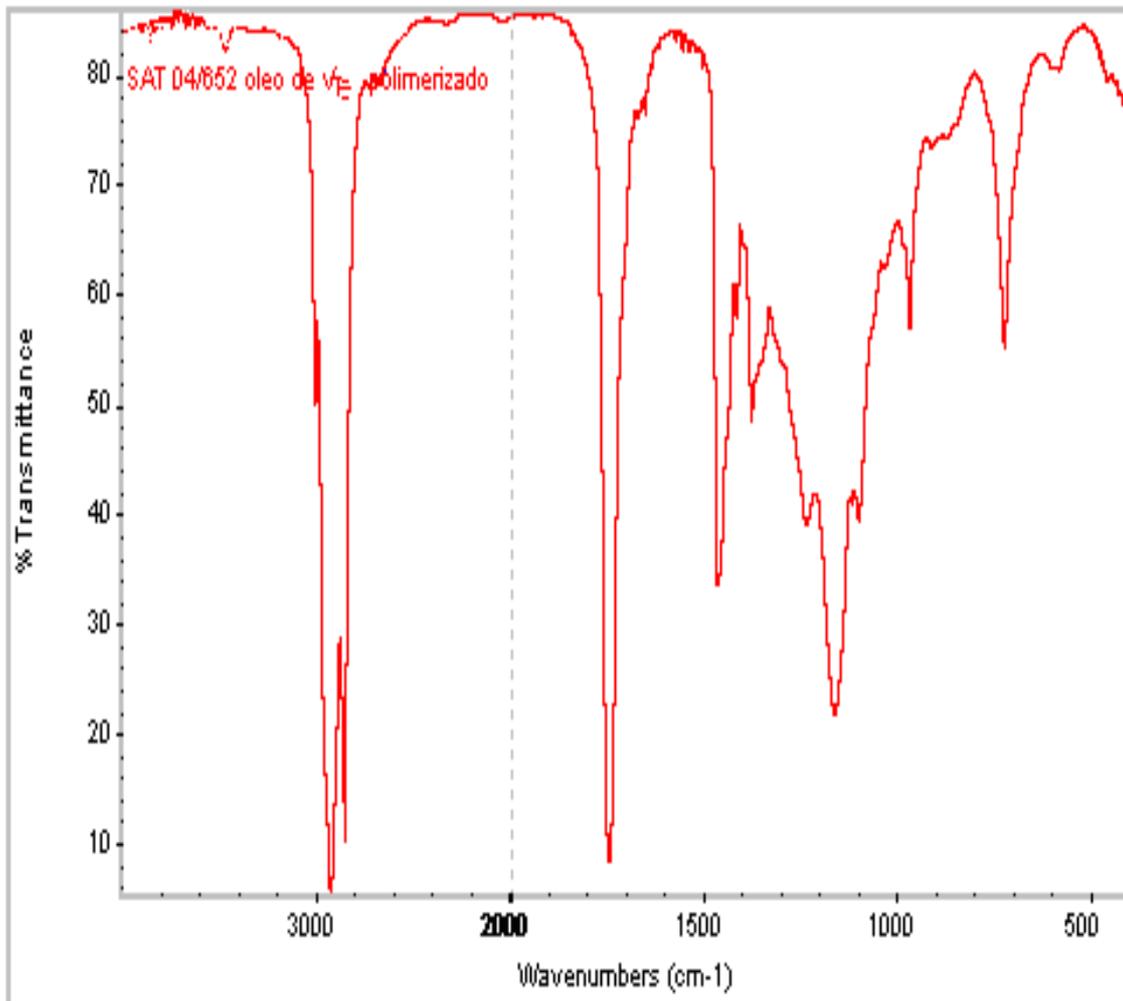


Figura 22 – Espectrograma no FTIR do OPP polímero de referência.

Não foi possível através dos espectros observar diferenças na composição dos polímeros, porém pode-se constatar que no mínimo são semelhantes. Verifica-se que os dados de índice de iodo, viscosidade, acidez, etc., são bastante semelhantes, dentro do que já foi discutido. Na avaliação da composição dos óleos por FTIR os principais problemas são a isomeria cis e trans da dupla ligação o que confere dificuldade na sua quantificação.

Pela análise térmica dos polímeros aditivados com enxofre e sal, pode-se avaliar o comportamento destes na etapa de vulcanização para obtenção de factis. As Figuras 23 a 25 mostram os termogramas de DSC das composições de óleos polimerizados mais enxofre e sal inorgânico básico, utilizado para a obtenção dos factices OVP Pil, OGF-PP Pil e OPP, respectivamente.

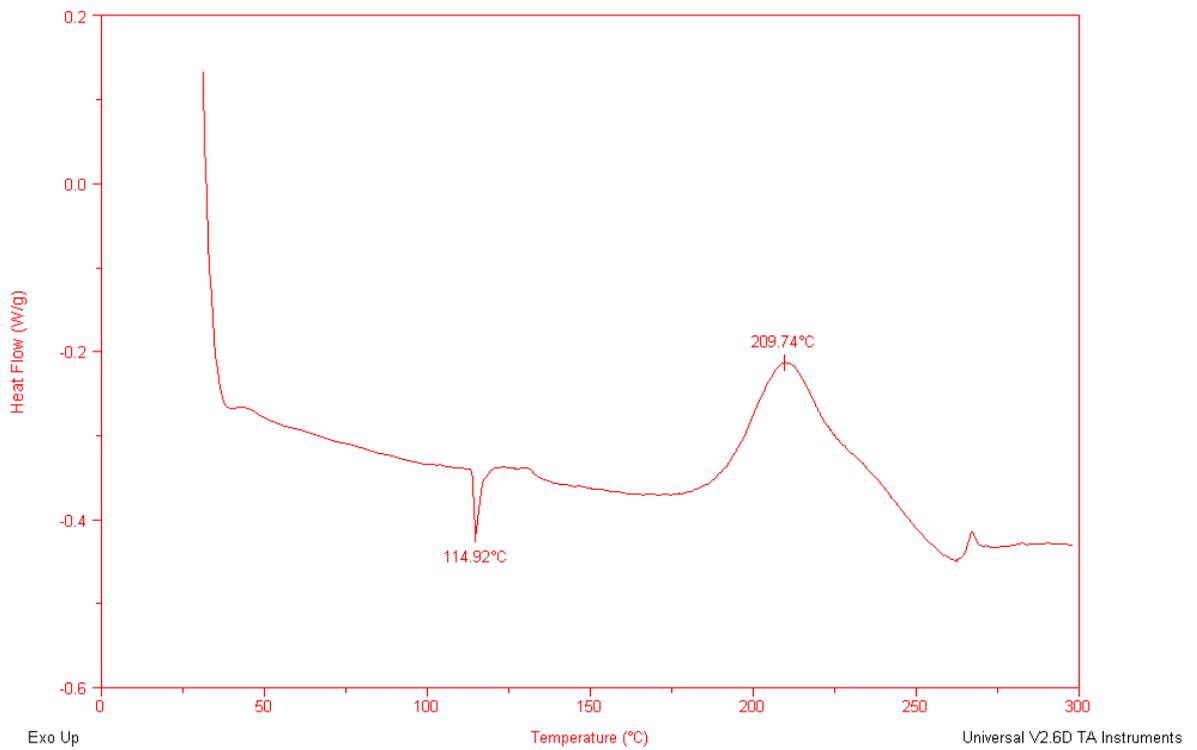


Figura 23 – Termograma de DSC da composição do OVP Pil mais enxofre e sal inorgânico básico.

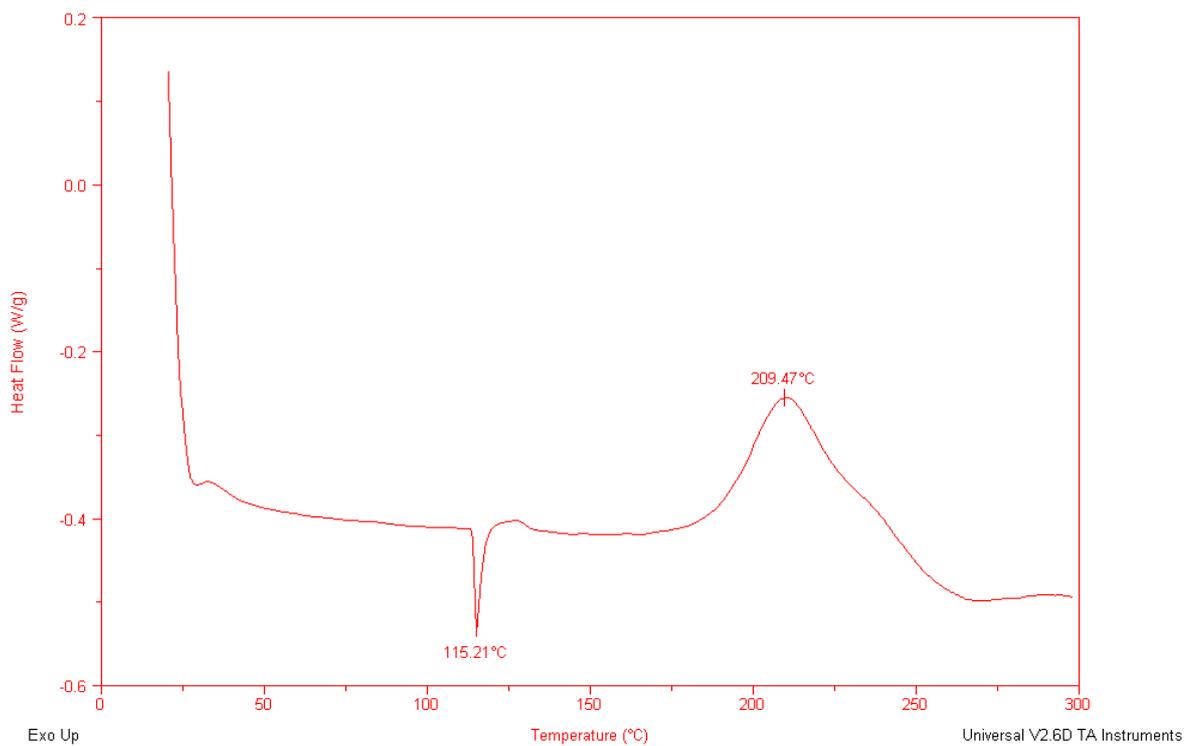


Figura 24 – Termograma de DSC da composição do OGF-PP Pil mais enxofre e sal inorgânico básico.

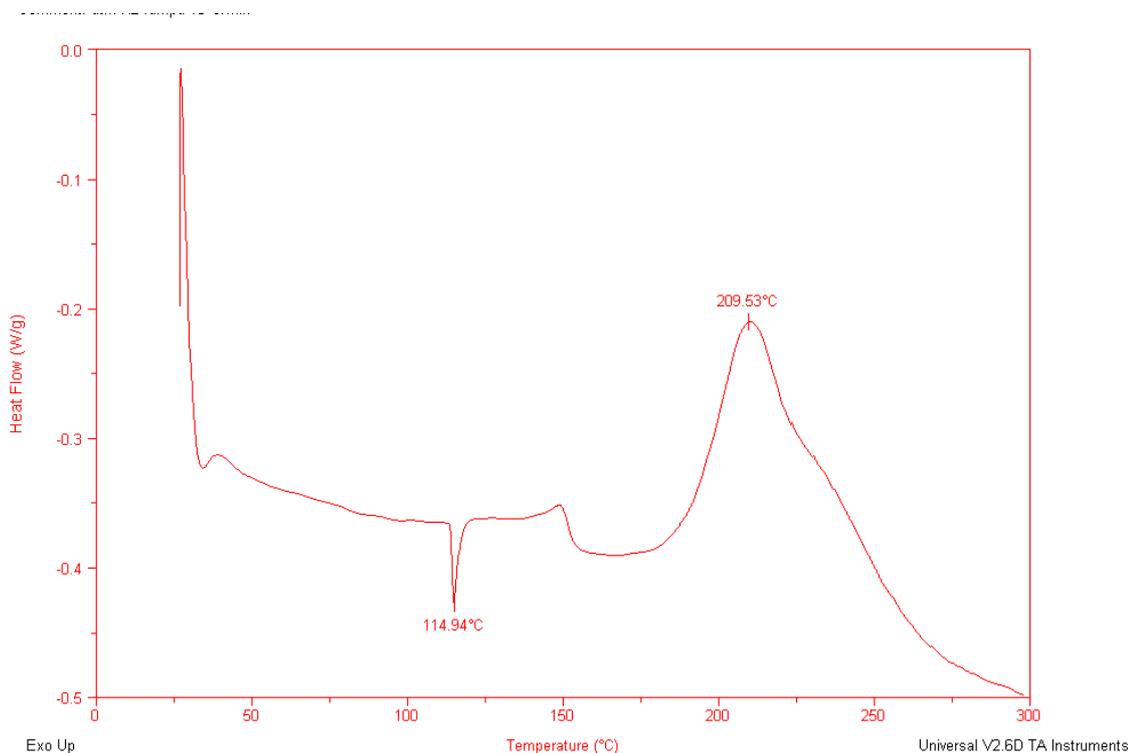


Figura 25 – Termograma de DSC da composição do OPP mais enxofre e sal inorgânico básico.

Pela curva de DSC das composições verifica-se que em torno de 115°C ocorre a fusão do enxofre, um pico endotérmico, e que a vulcanização do óleo polimerizado ocorre na faixa de temperatura de 180 a 250°C, sendo uma reação exotérmica, e a temperatura máxima para esta reação em 209°C. Não se percebeu diferença significativa entre os polímeros na reação de vulcanização via DSC.

5.3. AVALIAÇÃO DOS FACTICES OBTIDOS POR REAÇÃO A QUENTE

A etapa de vulcanização é relativa a obtenção do Factis. Nesta etapa percebe-se que quanto maior a massa molar do óleo polimerizado ou a sua viscosidade, tanto menor será a quantidade do extrato acetônico, ou seja, a quantidade de óleo vegetal livre não reticulado no factis. A ordem de grandeza da massa molecular do óleo também tem influência no teor de enxofre livre residual no

factis. Ocorre uma melhor incorporação ou penetração do enxofre no óleo para a reticulação da insaturação naqueles polímeros com menor massa molar e elevado grau de insaturação, resultando em maior consumo do enxofre. A incorporação do enxofre é uma consequência da presença ou disponibilidade de insaturações diferenciadas ou quantificadas através do índice de iodo, cuja análise do óleo referência e dos óleos polimerizados não permitiu encontrar diferenças significativas entre estes.

A Tabela 9 mostra o rendimento e as características dos factices obtidos em duplicata em escala de laboratório, utilizando-se igualmente os óleos polimerizados obtidos em escala de laboratório na etapa de polimerização: OVP 1 e 2, OGF-PP 1 e 2 e o OPP. Observando-se a fração ou quantidade do extrato acetônico, foi possível constatar-se que cerca de 70% dos polímeros ou óleos polimerizados foram reticulados, visto que o percentual do extrato foi em torno de 30%. Verifica-se que a concentração de enxofre livre residual é ainda elevada, pressupõe-se que a reticulação dos óleos poderia ter sido maior. Uma maior reticulação dos óleos pode ser conseguida ao se alterar a temperatura do processo, que foi de $150 \pm 30^\circ\text{C}$, ou o tempo de cura. Segundo DSC a melhor faixa de temperatura para vulcanização seria de 180 a 250°C , porém literaturas^{3,6,7} apontam faixa entre 110 a 170°C . Alto grau de reticulação torna o óleo vulcanizado menos solúvel, mais duro e com propriedades^{5,57,60,64,66,68} de polímero termofixo.

A reprodutibilidade dos resultados na obtenção dos factices foi semelhantemente a da polimerização, respeitada as variáveis intervenientes tais como uniformidade da transferência de calor do banho para reação, interação do enxofre com o polímero, etc. Ambos os polímeros vulcanizados ou factices, equivaleram ao factis de referência (Factis P-30), não havendo diferença significativa entre eles, salvo “out-lines” visto no experimento F OVP 1.1 referente ao resultado de enxofre livre e extrato acetônico e experimento F OVP 1.2 referente ao extrato acetônico.

A Tabela 10 mostra o rendimento e características do factices obtidos em escala piloto, preparados a partir dos óleos polimerizados também em escala piloto: OVP Pil, OGF-PP Pil e o OPP. O tempo de vulcanização dos óleos polimerizados em escala piloto foi o mesmo utilizado no processo em escala de laboratório, apesar dos tempos de polimerização serem diferentes em ambas escalas. Foi observado um maior grau de reticulação dos óleos na escala piloto, visto que o extrato acetônico e o enxofre livre em ambas amostras foram menores. Os rendimentos das reações foram equivalentes para ambos os óleos polimerizados não se diferenciando da escala de laboratório.

A maior intensidade da cor e menor disponibilidade de insaturações (menor índice de iodo) no OVP (OVP Pil) e OGF-PP (OGF-PP Pil), resultaram em menor grau de reticulação e cor mais intensa nos factices obtidos. Na escala piloto foi possível verificar a influência do índice de iodo dos óleos polimerizados de partida, onde o óleo com maior índice, o OPP, propiciou não só uma maior reticulação com enxofre, como também um menor extrato acetônico, também o que, provavelmente, tenha contribuiu para o menor extrato acetônico tenha sido a reação de polimerização por adição e oxidação, isto porque o óleo vulcanizado é secativo.

Tabela 10 – Rendimento e características dos factices obtidos em escala piloto a partir dos óleos polimerizados em escala piloto OVP Pil(OVP) e OGF-PP Pil(OGF-PP) e do OPP.

Amostras		Factis OVP	Factis OGF-PP	Factis OPP	Comercial
Óleo Polimerizado	-	OVP	OGF-PP	OPP (Padrão)	-
Rendimento	%	100	98	95	-
Extrato Acetônico	%	20,6	19,3	15,9	32,0
Enxofre Livre	%	0,1	0,3	0,1	0,7
Cinzas	%	1,8	1,8	1,8	1,8
Aparência	-	moido amarelo +	moido amarelo+	moido amarelo	moido amarelo

Com relação à temperatura de vulcanização dos óleos polimerizados está foi menor que os valores encontrados no DSC, de 180 a 250°C, sendo possível um considerável grau de reticulação a temperatura de 150±30°C, principalmente na escala piloto. Também não foi necessário maior tempo de reação, visto que o grau de reticulação do piloto foi maior que na escala de laboratório em tempos iguais. Com base nestas constatações é importante lembrar a dificuldade no controle das variáveis intervenientes durante a reação de vulcanização. Comparando os factices obtidos com o comercial, o Factis P-30, constata-se uma diferença significativa entre o extrato acetônico e o enxofre livre de ambos, com uma menor reticulação do produto comercial, onde este material foi mais semelhante aos factices obtidos na escala de laboratório. Não foi possível identificar benefícios ou malefícios do grau de vulcanização, pois somente a avaliação da performance no processamento e as propriedades do artefato de borracha poderão mostrar qual destes atua como um melhor factis.

As Figuras 26 a 29 mostram os espectros de FTIR dos factices obtidos em escala piloto e do comercial: Factis OVP, Factis OGF-PP, Factis OPP e Comercial Factis P-30, respectivamente. A Figura 30 mostra comparativamente as curvas de FTIR dos factices.

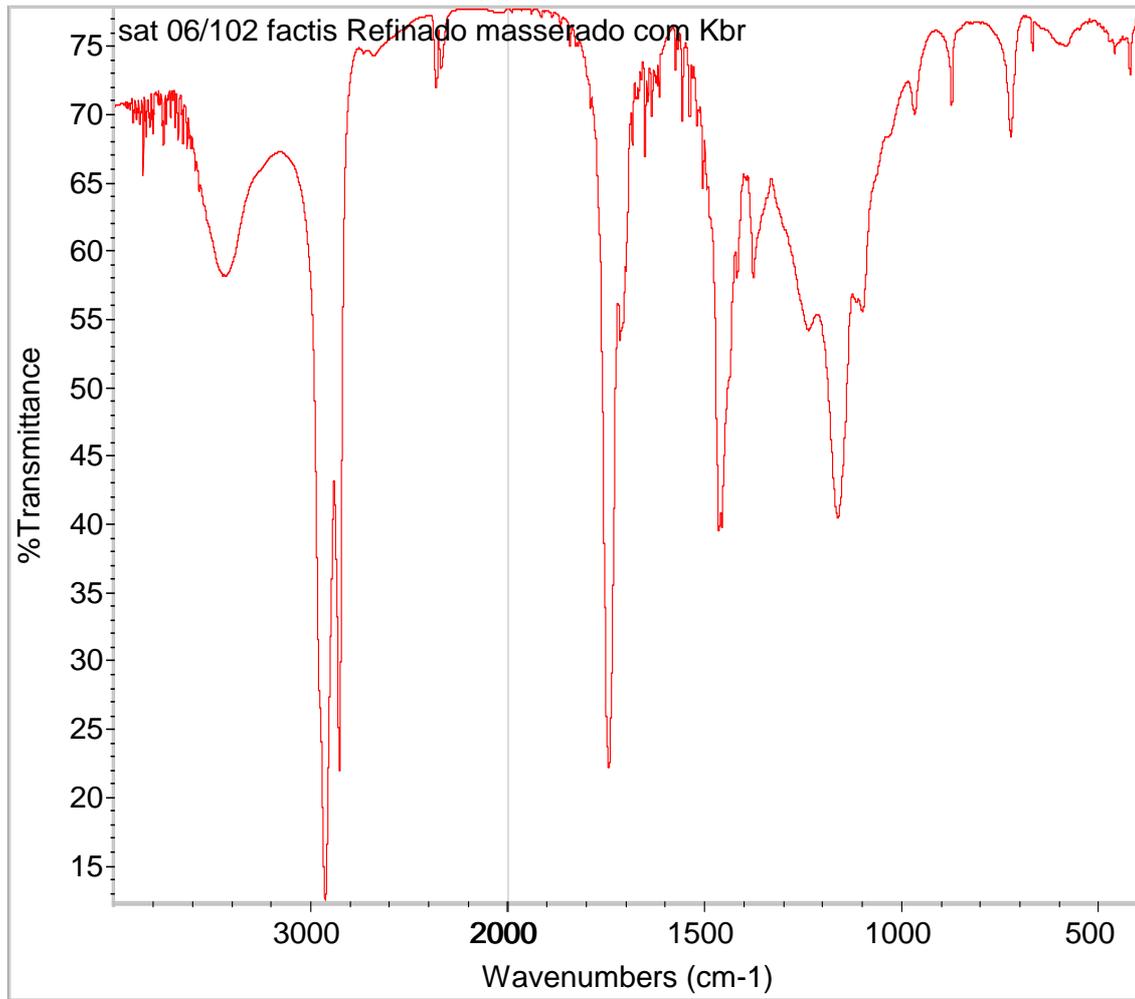


Figura 26 – Espectro de FTIR do Factis OVP.

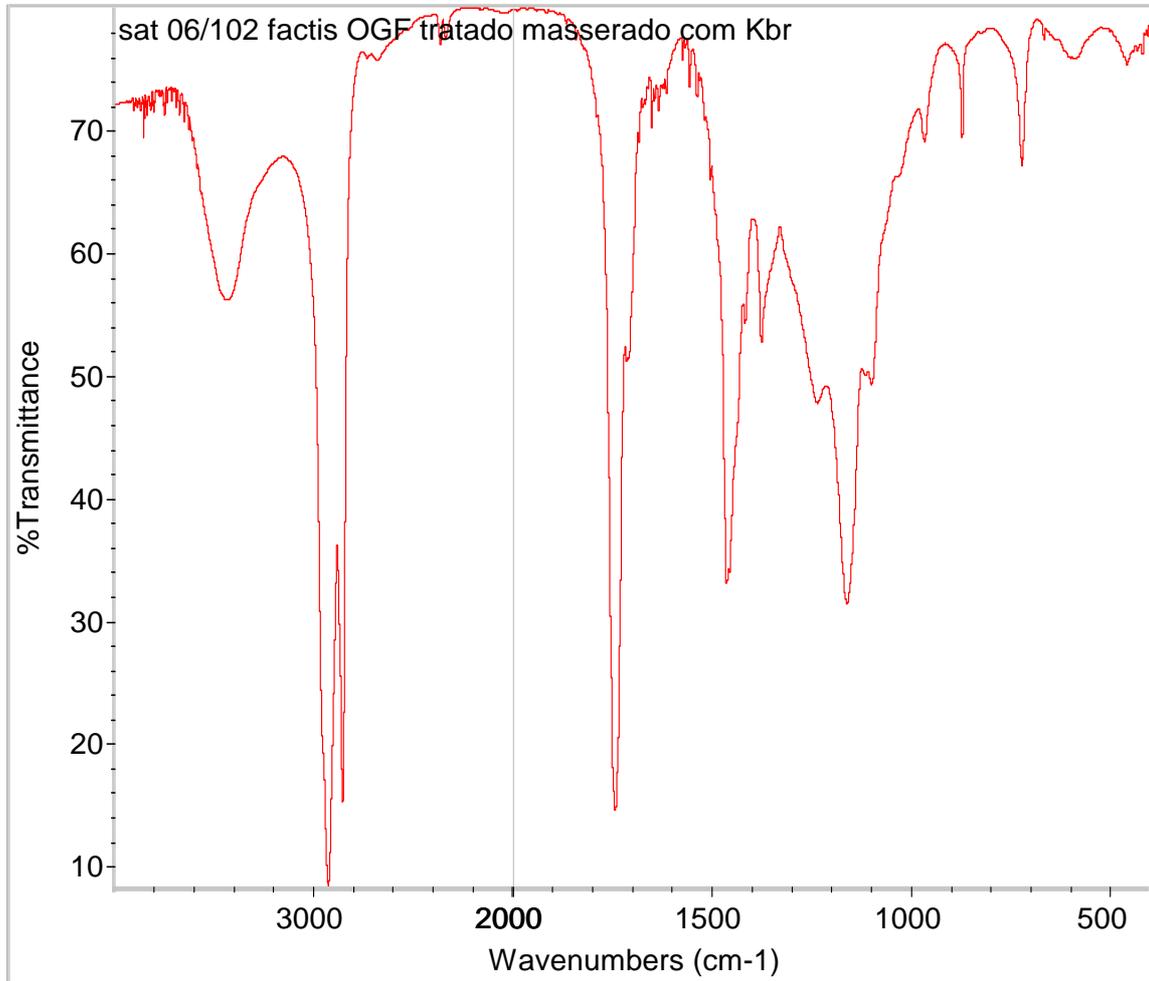


Figura 27 – Espectro de FTIR do Factis OGF-PP.

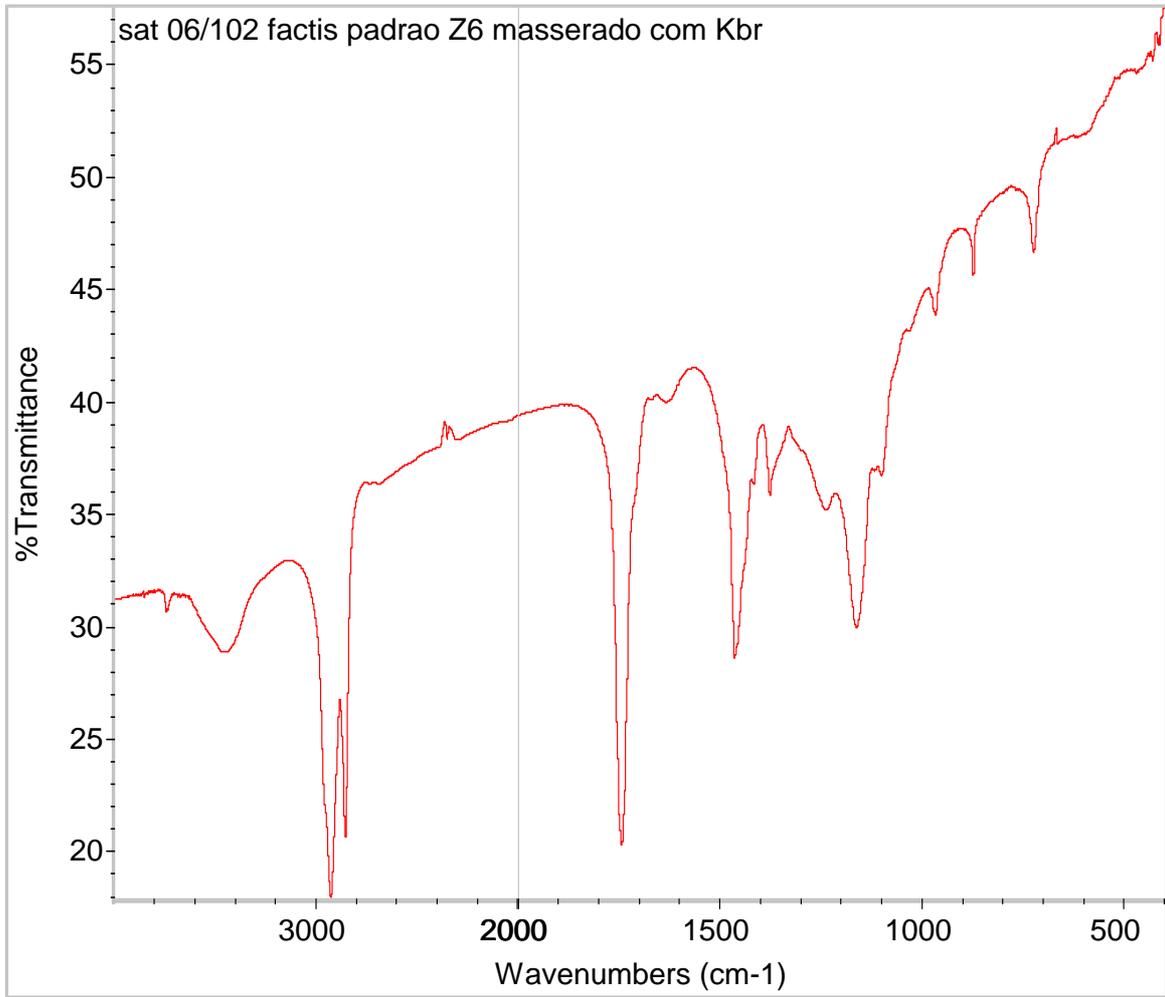


Figura 28 – Espectro de FTIR do Factis OPP.

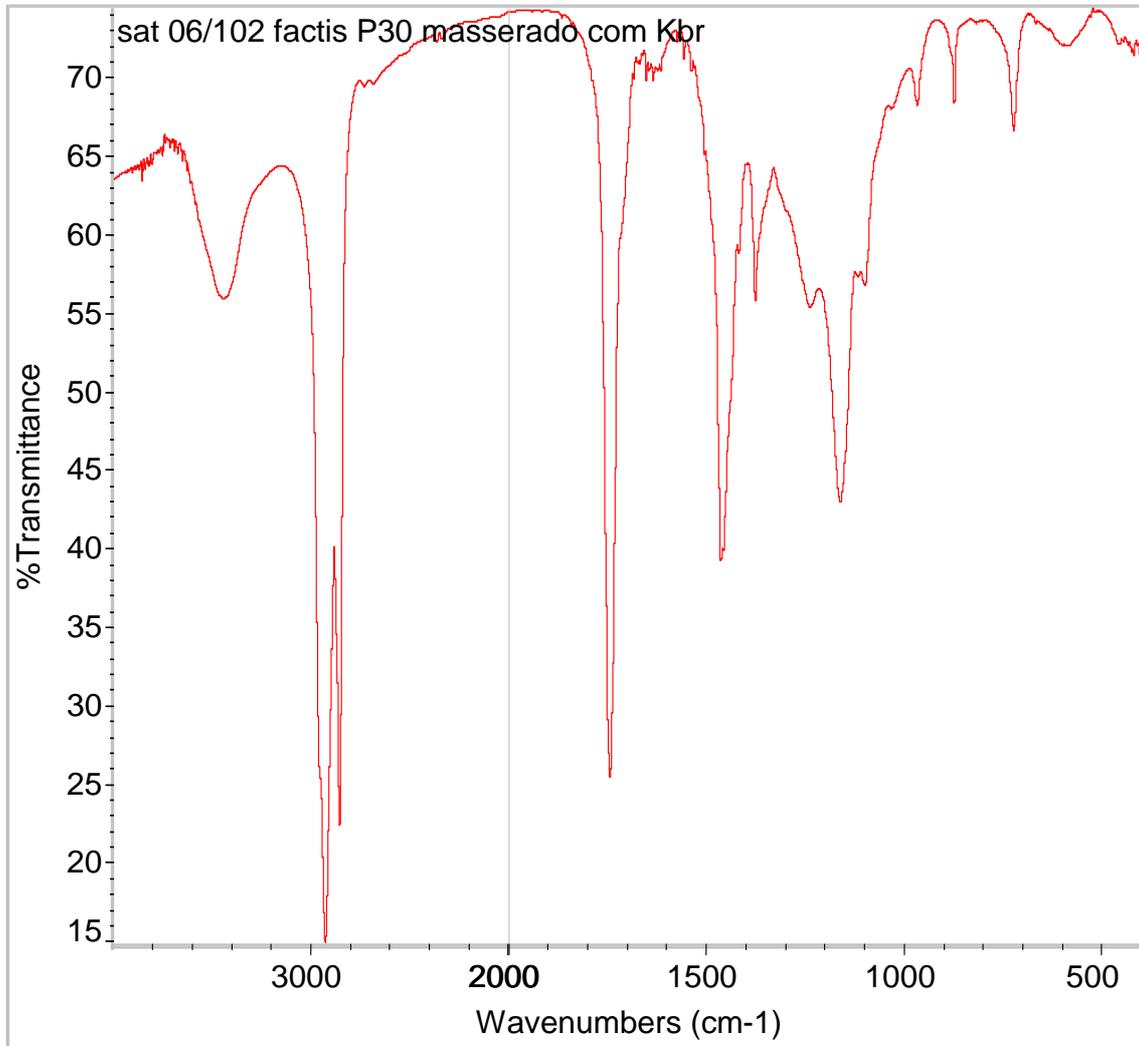


Figura 29 – Espectro de FTIR do Factis P-30.

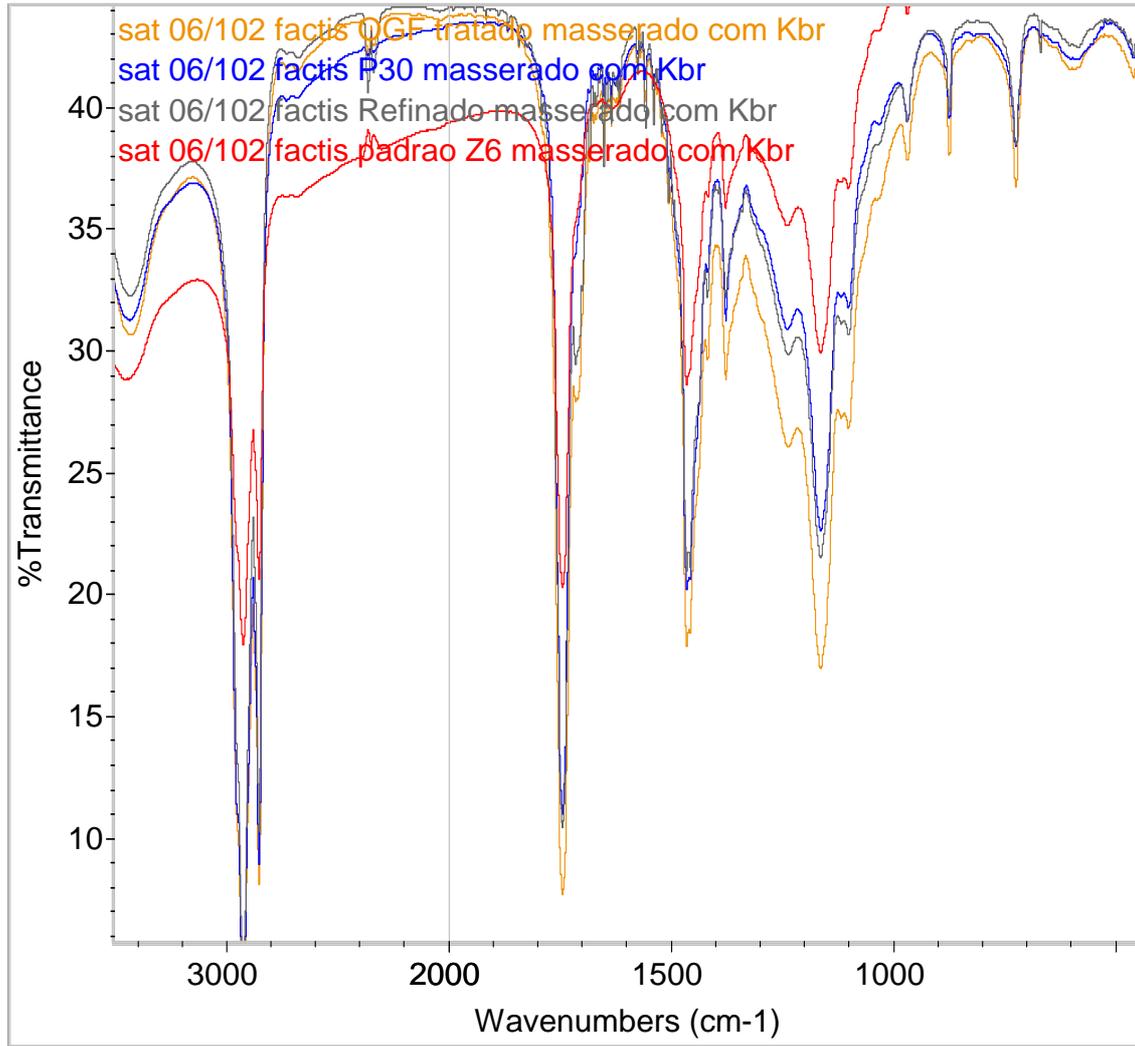


Figura 30 – Espectros de FTIR dos factices: em amarelo Factis OGF-PP, em azul Factis P-30, em cinza Factis OVP e em vermelho o Factis OPP.

Os espectros dos factices independente do tipo de óleo de partida apresentam grande semelhança. Na avaliação qualitativa dos espectros os picos vibracionais no espectro de FTIR ocorrem nas mesmas regiões, dando destaque para pico arredondado no comprimento de 3250cm^{-1} que caracteriza grupo cromóforo OH com associação polimérica.

As Figuras 31 a 34 mostram os termogramas dos Factis OVP, o Factis OGF-PP, o Factis OPP e o Comercial Factis P-30, respectivamente.

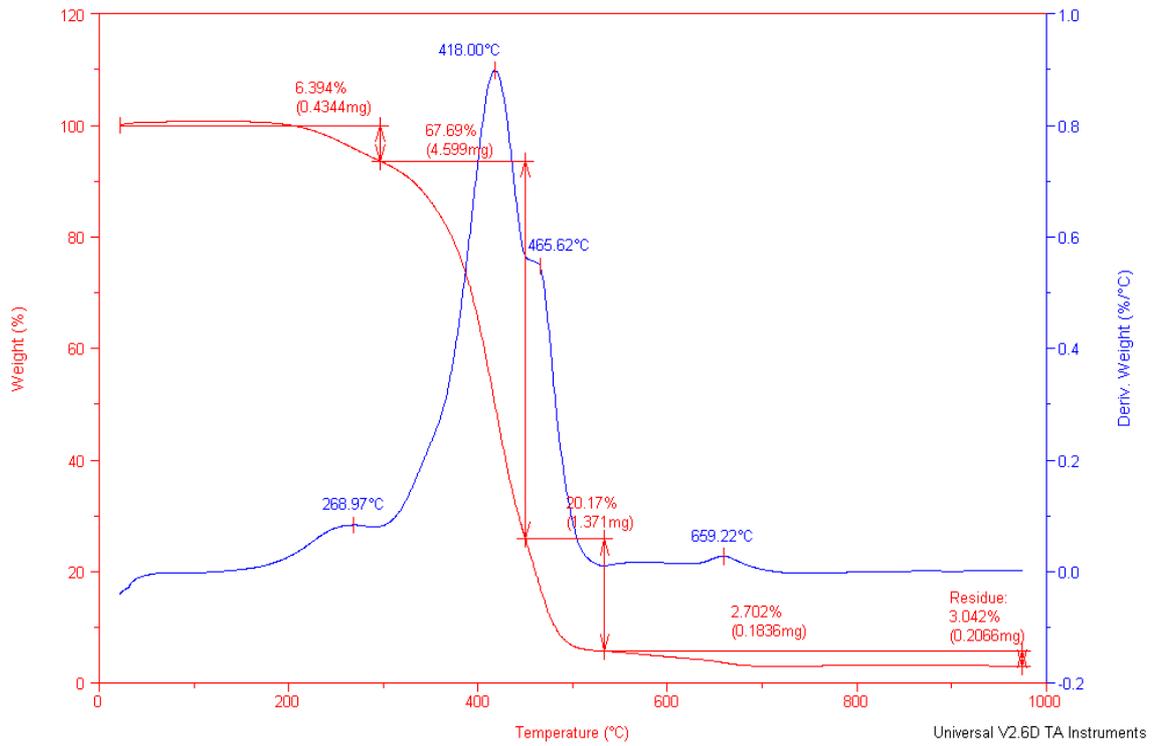


Figura 31 – Termograma de TGA do Factis OVP.

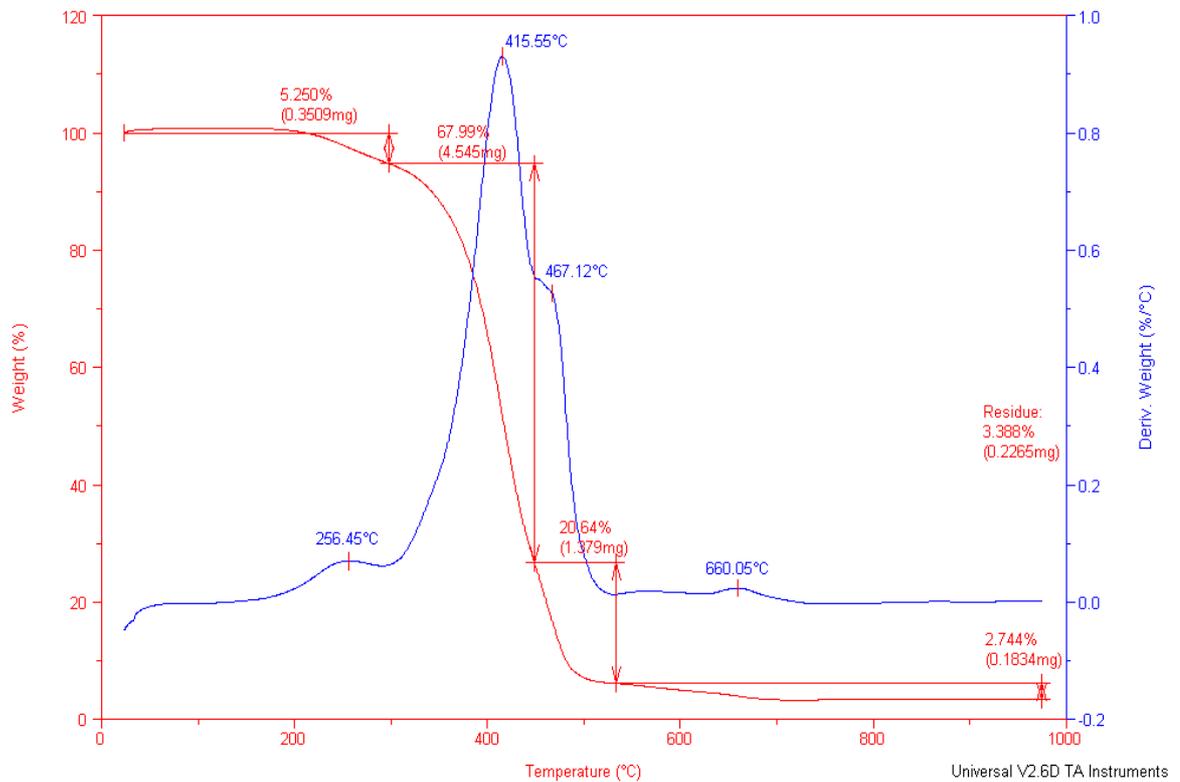


Figura 32 – Termograma de TGA do Factis OGF-PP.

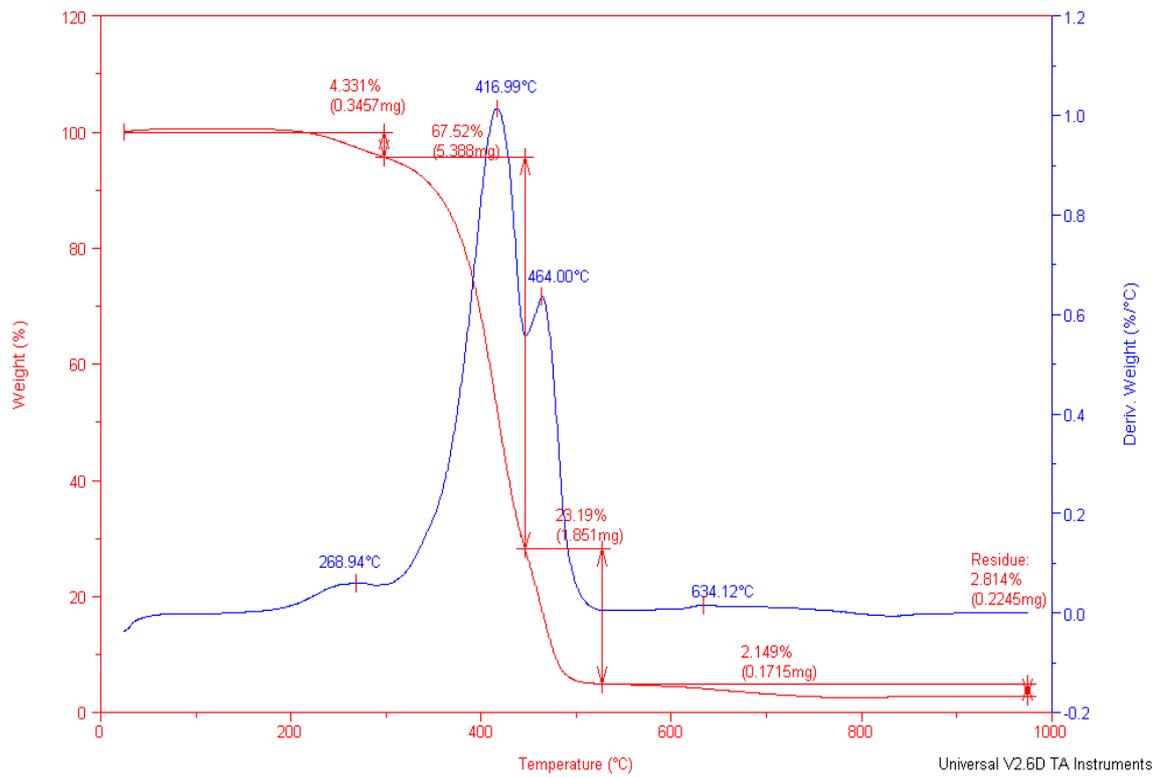


Figura 33 – Termograma de TGA do Factis OPP.

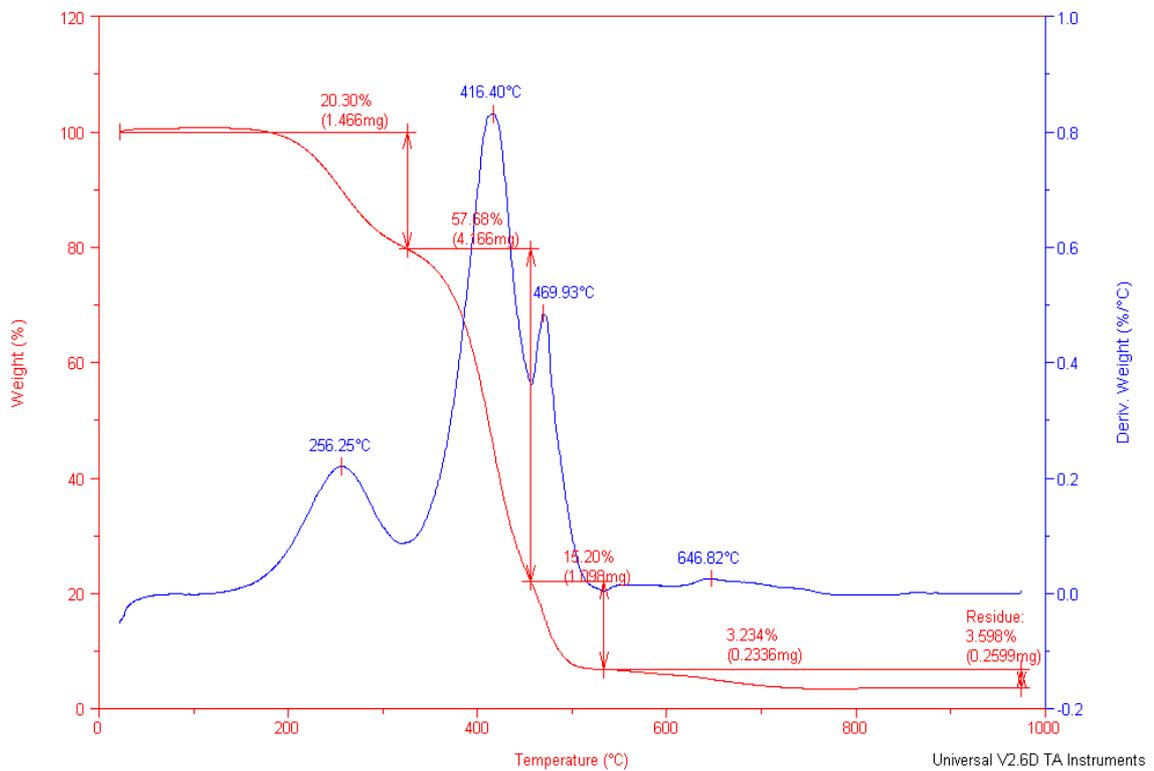


Figura 34 – Termograma de TGA do Factis P-30 (comercial).

O Factis P-30 (comercial) apresentou maior perda de massa em torno de 250°C, o que confirma seu menor grau de reticulação, fato este também confirmado pelo maior extrato acetônico e maior enxofre livre.

A estabilidade térmica dos factices avaliada através de TGA pode ser melhor interpretada por meio dos valores de temperatura de decomposição e percentual de perda de massas apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Temperatura de decomposição máxima e perda de massa dos factices obtidos a partir de óleo vegetal (Factis OVP), de óleo/gordura de fritura purificado (Factis OGF-PP) e óleo polimerizado padrão (Factis OPP) versus o factis comercial (Factis P-30)

Amostra	Temperatura decomposição máxima (°C)	Perda de massa (%)
Factis OVP	269	6,4
	418	67,7
	466	20,2
	660	2,7
	1000 (final)	3 (resíduo)
Factis OGF-PP	257	5,3
	416	68,0
	467	20,6
	660	2,7
	1000 (final)	3,4 (resíduo)
Factis OPP	267	4,3
	417	67,5
	464	23,2
	634	2,2
	1000 (final)	2,8 (resíduo)
Factis P-30	256	20,3
	416	57,9
	470	15,2
	647	3,2
	1000 (final)	3,4 (resíduo)

Pelo perfil das curvas de decomposição dos factices e valores de perda de massa pode-se considerar que estes têm composição bastante semelhante.

5.4. AVALIAÇÃO DOS FACTICES EM COMPOSTOS DE BORRACHA NITRÍLICA

A processabilidade da borracha nitrílica (NBR) e a influência dos diferentes tipos de factices obtidos em escala piloto e o comercial (Factis P-30) na borracha foram avaliados em ensaios realizados no reômetro Haake, através da medida do torque em função do tempo em uma isoterma. As Figuras 35 a 39 mostram as curvas de torque versus tempo a 80°C da NBR e das “blendas” de NBR contendo os factices em escala piloto: Factis OVP, Factis OGF-PP, Factis OPP e o comercial: Factis P-30, respectivamente.

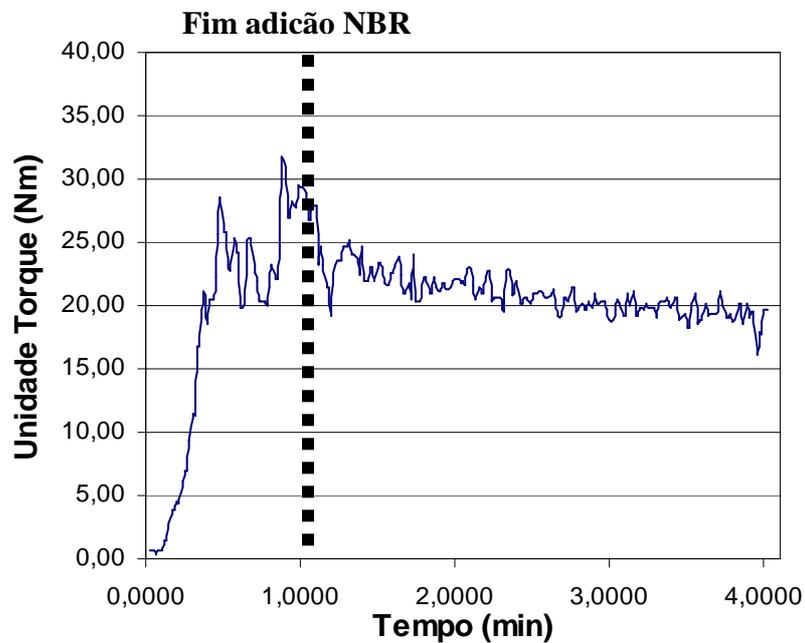


Figura 35 – Processabilidade da NBR avaliado em reômetro Haake.

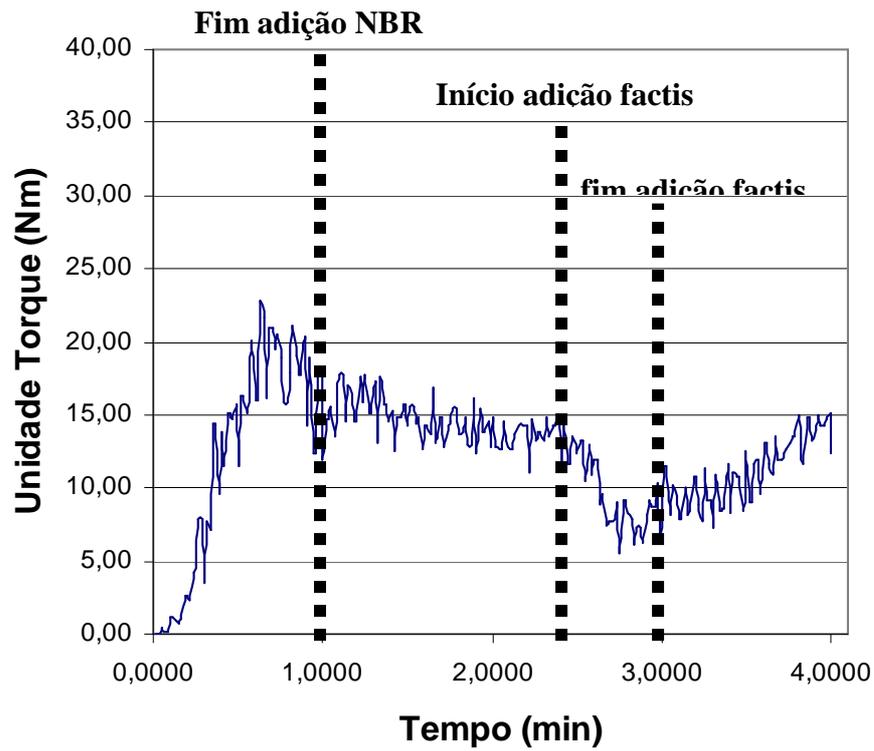


Figura 36 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis OVP avaliado em reômetro Haake.

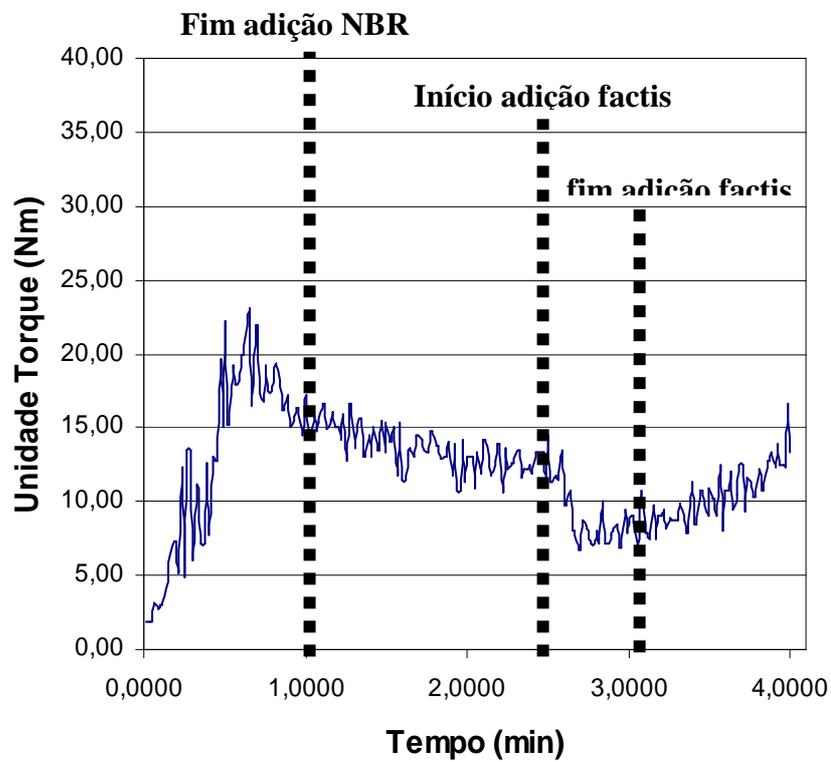


Figura 37 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis OGF-PP avaliado em reômetro Haake.

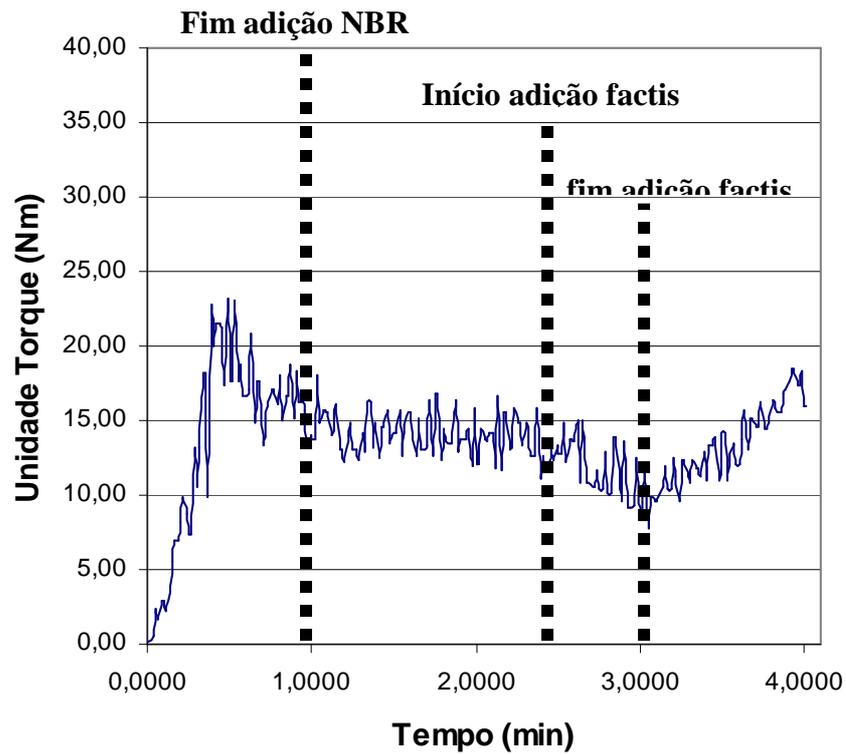


Figura 38 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis OPP avaliado em reômetro Haake.

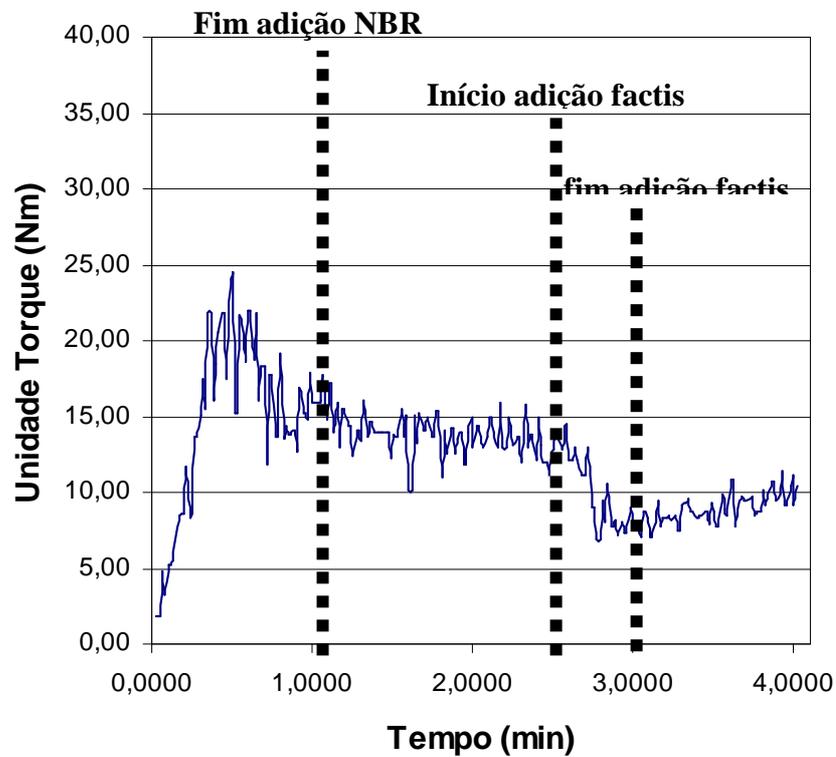


Figura 39 – Processabilidade da NBR sob influência do Factis P-30 avaliado em reômetro Haake.

A Tabela 12 mostra comparativamente os valores de torque da NBR e das composições de NBR com os diferentes factices avaliados.

Tabela 12 – Avaliação em reômetro Haake da Processabilidade da NBR e de NBR sob influência dos diferentes tipos de Factis.

Composto	Torque máximo (Nm)	Torque final (Nm)	Torque médio (Nm)
NBR	31,6	19,7	20,3
NBR + Factis P-30	22,7	9,1	12,3
NBR + Factis OPP	23,1	16,0	12,1
NBR + Factis OVP	23,2	12,3	13,5
NBR + Factis OGF-PP	24,2	13,4	12,4

Para minimizar possíveis erros operacionais envolvidos durante a adição do factis na NBR na avaliação no Haake, realizou-se o reproprocessamento, utilizando as “*blendas*” já preparadas. Porém, através do torque final foi possível verificar a melhoria na processabilidade quanto feito uso do factis, com destaque para o Factis P-30, que devido seu menor grau de reticulação apresentou menor torque, diferente do que foi observado no Factis OPP, de maior grau de reticulação. Os resultados do reproprocessamento das “*blendas*” (mistura de NBR e factis) com o Factis OVP, o Factis OGF-PP, o Factis OPP e o Factis P-30 podem ser vistos nas Figuras 40 a 43, respectivamente. Os valores comparativos de torque do NBR e das “*blendas*” com os diferentes factices são mostrados na Tabela 13.

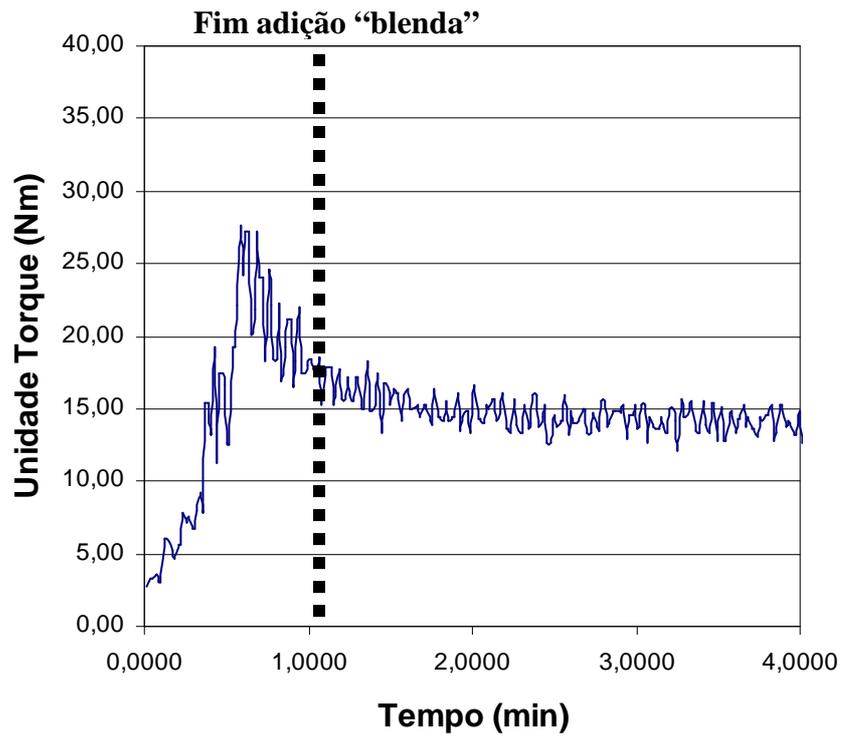


Figura 40 – Reprocessabilidade da "blenda" de NBR e Factis OVP avaliado em reômetro Haake.

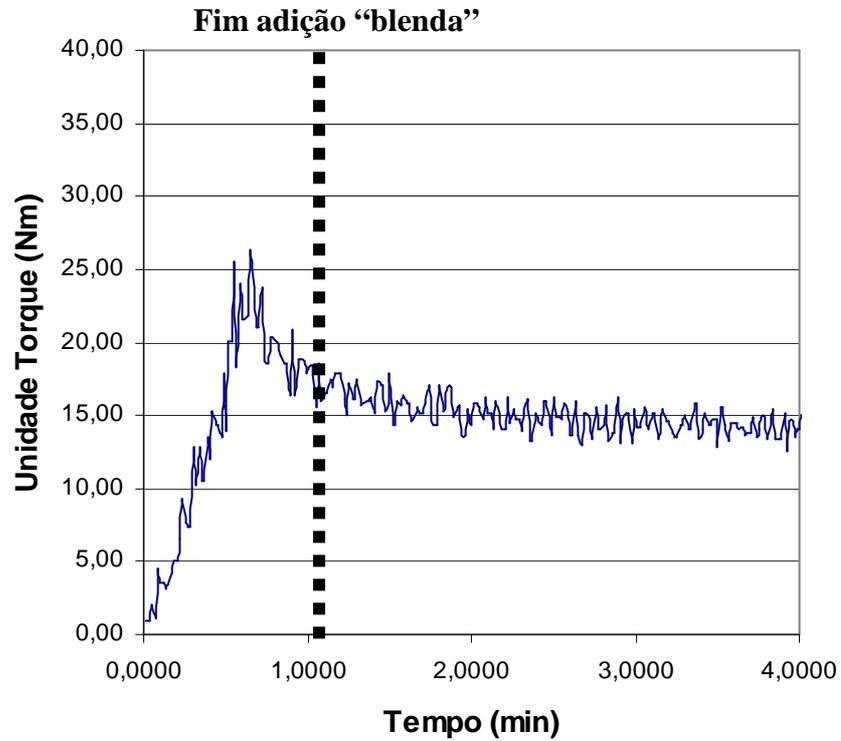


Figura 41 – Reprocessabilidade da "blenda" de NBR e Factis OGF-PP avaliado em reômetro Haake .

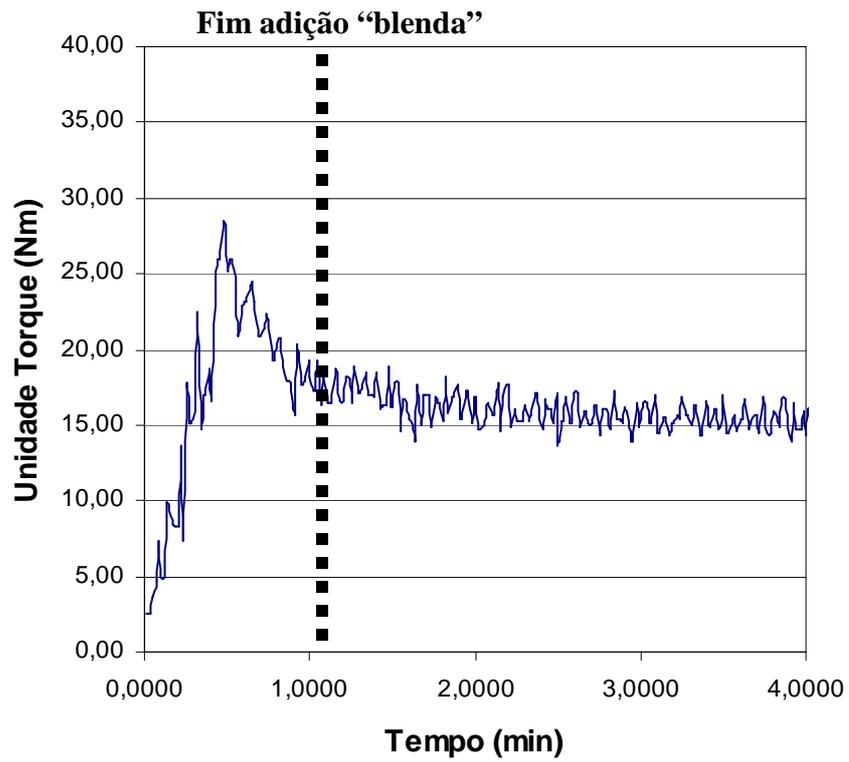


Figura 42 – Reprocessabilidade da "blenda" de NBR e Factis OPP avaliado em reômetro Haake.

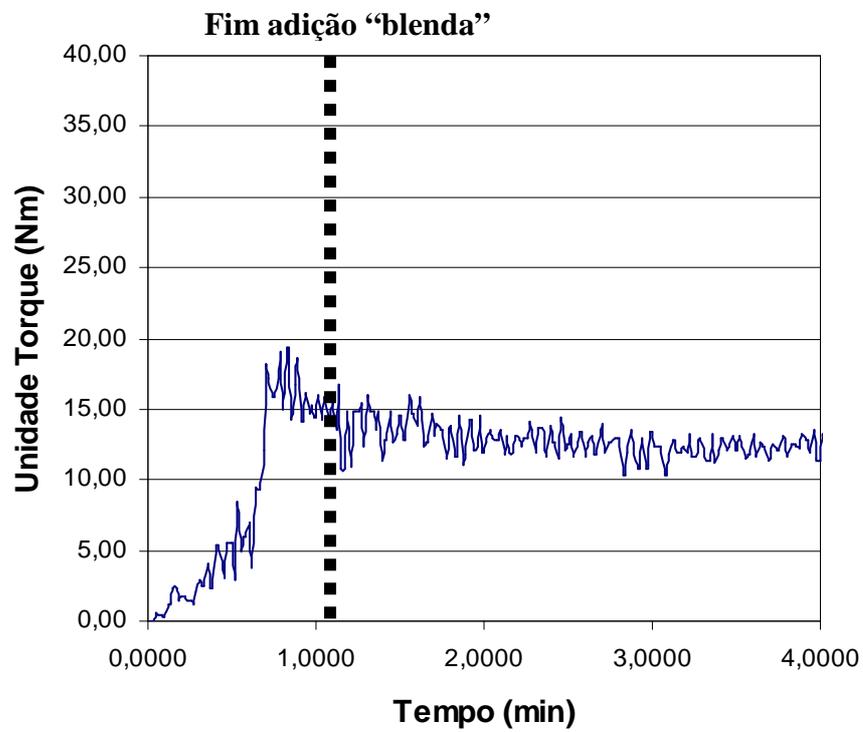


Figura 43 – Reprocessabilidade da "blenda" de NBR e Factis P-30 avaliado em reômetro Haake.

Tabela 13 – Avaliação em reômetro Haake da Reprocessabilidade da NBR e de NBR sob influência dos diferentes tipos de Factis.

Composto	Torque máximo (Nm)	Torque final (Nm)	Torque médio (Nm)
NBR	31,6	19,7	20,3
repros. NBR + Factis P-30	19,4	11,4	14,6
repros. NBR + Factis OPP	28,5	14,3	14,7
repros. NBR + Factis OVP	27,6	14,9	16,1
repros. NBR + Factis OGF-PP	26,4	14,0	11,6

Ficou evidenciado que no processamento onde houve adição do factis (Tabela 12), que ambos os factices atuaram como auxiliar de processo, baixando o torque médio em 38% (Tabela 12). O reprocessamento da “blenda” de NBR e factis, comparativamente com o processamento da NBR, notou-se uma redução na ordem de 25% no torque médio (Tabela 13), com exceção para o Factis P-30, que reduziu o torque médio em 43% (Tabela 13). Foi comprovando os possíveis erros operacionais que ocorreram durante a adição do factis no preparo dos compostos, etapa de processamento das “blendas”, além de ser corrigido o fator de enchimento do Haake. A melhor processabilidade do Factis P-30, confirmou a hipótese levantada anteriormente sobre o menor grau de reticulação decorrente do seu maior extrato acetônico e enxofre livre, onde as cadeias não reticuladas vêm a servir como plastificante para a massa polimérica, sendo mais uma vez observado (Tabela 13) o menor torque final comparativamente com os demais factices, que apresentaram valores semelhantes e superiores.

Após avaliação da processabilidade deu-se continuidade a incorporação dos ativadores, carga e plastificante no Haake, componentes presentes na formulação, obtendo-se individualmente os “*masterbatch*” com os diferentes factices.

Os “*masterbatch*” preparados no Haake foram pré-homogenizados individualmente em cilindro aberto e, seqüencialmente, foi feita a incorporação dos agentes de reticulação. Observou-se maior dificuldade de homogeneização e incorporação no “*masterbatch*” com Factis OVP, devido à elevada viscosidade da massa e característica de material pré-vulcanizado. Como os compostos diferiram somente no tipo de factis torna-se possível associar as variações na viscosidade dos

“*masterbatch*” ao extrato acetônico e a pré-vulcanização ao enxofre livre. Segundo avaliação destas características nos factices o composto que deveria apresentar menor viscosidade seria o Factis OPP e característica de pré-vulcanização o Factis P-30, visto menor extrato acetônico e maior enxofre livre, respectivamente, no entanto esta associação não pode ser confirmada. Todos demais “*masterbatch*” apresentaram baixa viscosidade e rápida incorporação dos agentes de reticulação.

Na Tabela 14 foi avaliado o comportamento reométrico das massas já finalizadas, ou seja, aceleradas sendo consideradas compostos de factices. Os parâmetros avaliados foram ts_2 , medida do tempo no qual começa a vulcanização, t_{90} , tempo ótimo de cura no qual foi atingido 90% do torque máximo, ML, medida da rigidez da massa/amostra não vulcanizada no ponto mais baixo da curva e MH, medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da massa/amostra completamente vulcanizada em dada temperatura de vulcanização obtida no ponto máximo da curva.

Tabela 14 – Avaliação em Reômetro dos compostos de factices: Factis P-30, Factis OPP, Factis OVP e Factis OGF-PP, com dados de tempo e torque.

comportamento reológico			compostos de Factis			
			P-30	OPP	OVP	OGF-PP
ts_2	min:seg	tempo de pré-vulcanização	01:18	01:15	01:36	01:21
t_{90}	min:seg	tempo ótimo de vulcanização	02:26	02:26	02:26	02:27
ML	lb-in	torque mínimo	0,29	0,29	0,99	0,32
MH	lb-in	torque máximo	4,54	4,7	4,22	4,29

O composto Factis OVP apresentou maior viscosidade através do maior valor do ML, retardo no início da vulcanização e menor grau de reticulação. Os demais compostos foram muito semelhantes, os compostos com Factis OGF-PP e com OPP apresentaram semelhança entre os valores de tempo de “scorch”, de viscosidade, do t_{90} e do grau de reticulação final, quando comparados com o composto com Factis P-30 (referência comercial). Nota-se que o composto com Factis OPP apresentou curva mais equivalente a do factis de referência. As curvas reométricas obtidas em Reômetro dos compostos de Factis P-30, Factis OPP, Factis OVP e Factis OGF-PP, podem ser vistas nas Figuras 44 a 47, respectivamente. A Figura 48 mostra comparativamente as curvas reométricas dos factices.

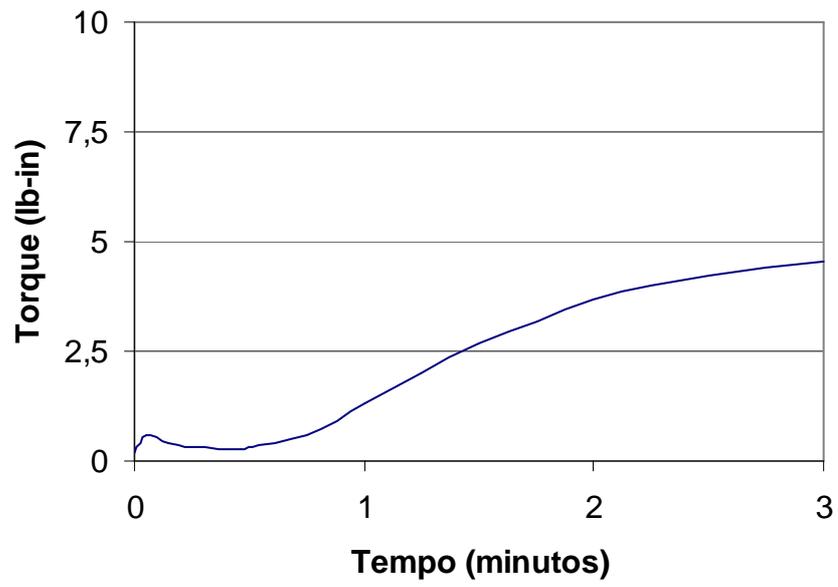


Figura 44 – Curva reométrica do composto de Factic P-30.

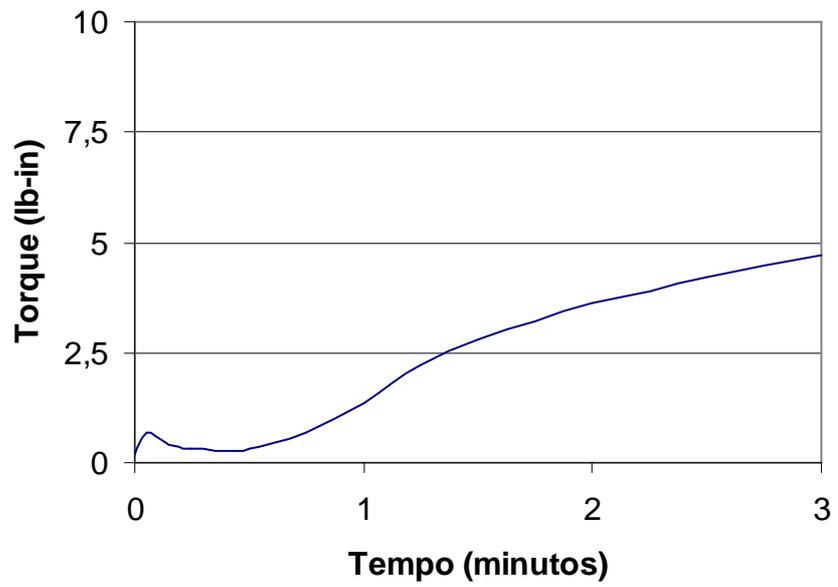


Figura 45 – Curva reométrica do composto de Factic OPP.

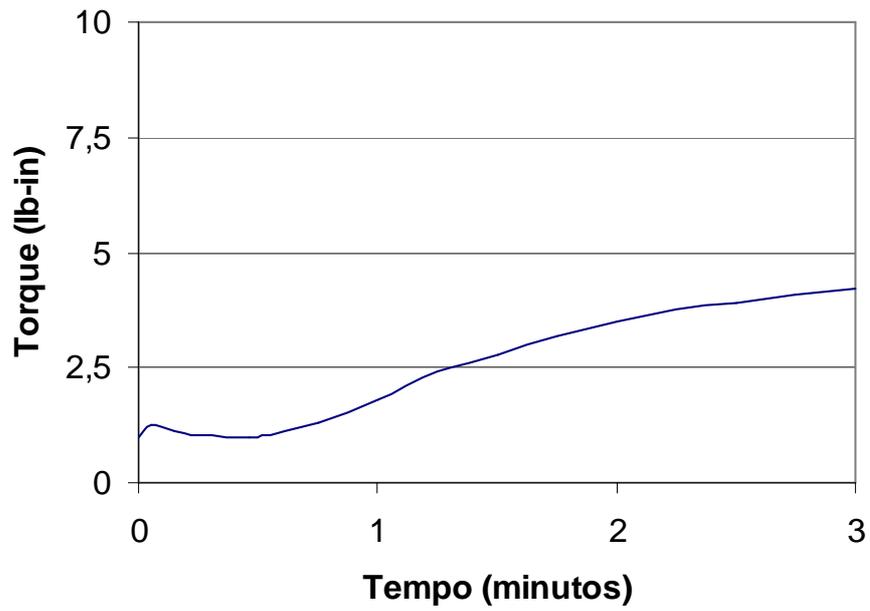


Figura 46 – Curva reométrica do composto de Facticis OVP.

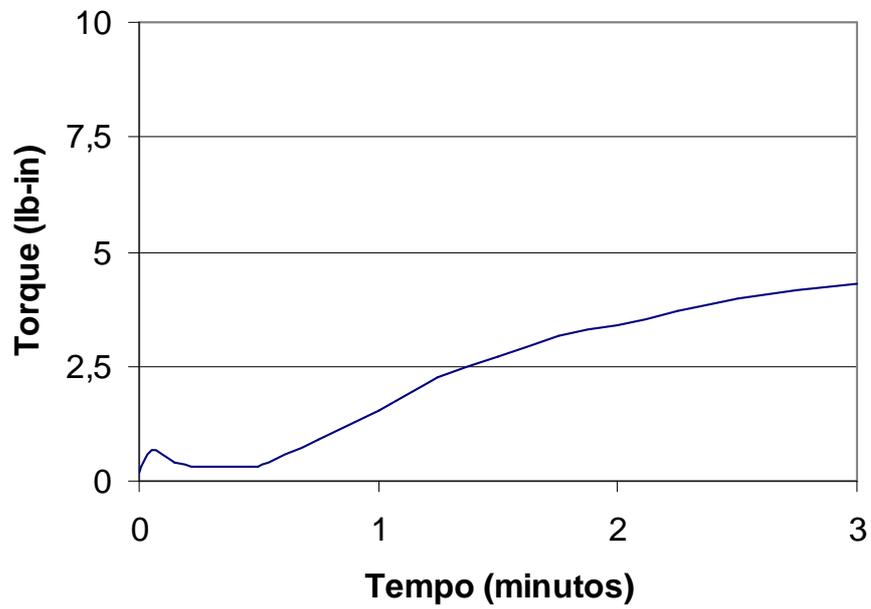


Figura 47– Curva reométrica do composto de Facticis OGF-PP.

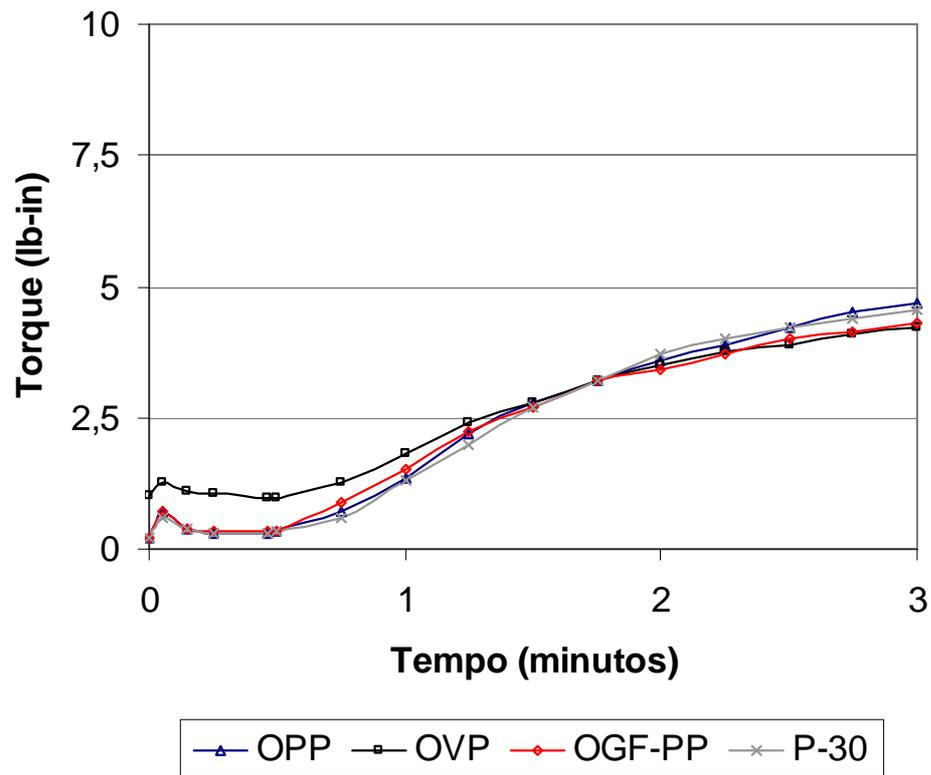


Figura 48 – Curvas reométricas comparativa dos compostos preparados com os diferentes tipos de factices.

A Tabela 15 apresenta os valores médios de dureza “shore A” dos compostos já vulcanizados preparados com os diferentes tipos de factices.

Tabela 15 – Avaliação da dureza “shore A” dos compostos já vulcanizados preparados com os diferentes tipos de factices.

composto de Factis	média dureza "shore A"
P-30	45
OPP	43
OVP	42
OGF-PP	42

As durezas dos compostos vulcanizados podem ser consideradas iguais, não sendo observada diferença significativa entre os compostos preparados com diferentes tipos de factices.

6. CONCLUSÕES

A metodologia para purificação de óleos/gorduras de fritura desenvolvida neste trabalho permitiu a obtenção de um óleo ou produto clarificado. A melhor metodologia foi aquela que utiliza 8% de terra natural sem o emprego de vácuo.

As condições de polimerização estabelecidas neste trabalho permitiram a obtenção de um polímero a partir de Óleo/Gordura de Fritura Purificado (OGF-P) com propriedades similares ao Óleo Polimerizado Padrão (OPP).

Todos os óleos polimerizados, Óleo Vegetal Polimerizado (OVP), Óleo/Gordura de Fritura Purificado e Polimerizado (OGF-PP) e o Óleo Polimerizado Padrão (OPP), após vulcanização produziram factices com propriedades similares ao Factis P-30 (comercial).

Os compostos de borracha preparados com Factis OVP, Factis OGF-PP e Factis OPP, formulados para cilindros de impressão, segundo avaliação reológica e dureza, apresentaram comportamento semelhante ao composto preparado com Factis P-30, salvo a maior dificuldade para o processamento do Factis OVP.

Sendo assim, a obtenção de factis a partir de OGF é mais uma alternativa viável para o destino deste material, visto que o seu produto apresentou similaridade com o factis comercial, contribuindo desta maneira para a minimização do descarte deste resíduo no meio ambiente.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste tema sugiro para trabalhos futuros maior número de caracterizações dos compostos elastoméricos contendo os factices, tais como a DPC (deformação permanente por compressão), a Extrudabilidade em Matriz Garvey, o Molde aranha (spider mold), a Shear Rate (Taxa de fluidez) e a Shear Stress (Taxa de tensão). Estas avaliações poderão trazer mais informações sobre as características dos factices obtidos versus o comercial.

Avaliar diferentes formulações de elastômeros com o factices produzidos.

Poderia também ser feito um levantamento de dados sobre coleta de OGF, sendo definida uma logística para o recolhimento destes.

Além disso o OGF-P pode ser aplicado na síntese de biodiesel.

8. REFERÊNCIAS:

- (1) STERN, H.J. – Rubber: Natural and Synthetic – 2nd Edition – Maclaren and Sons Ltd. – London (1967).
- (2) SWERN, Daniel – Bailey's Industrial Oil and Fat Products – Third Edition Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York (1964).
- (3) BOTROS, S.H., EL-MOHSEN, F.F.A. and MEINERKE, E.A. , Effect of Brown Vulcanized Vegetable Oil on Ozone Resistance, Aging, and Flow Properties of Rubber Compounds, Rubber Chemistry and Technology, New York 60:159 (1986).
- (4) MORETTO, Eliane; FETT, Roseane – Óleos e Gorduras Vegetais: processamento e análises – 2^o edição revisada - Editora da UFSC, Florianópolis (1989).
- (5) WANG, C. and ERHAN, S, Studies of Thermal Polymerization of Vegetable Oil with a Differential Scanning Calorimeter, Journal American Oil Chemical Society 76:1211-1216 (1999).
- (6) BRAS, Jean le – Fundamentos de Ciencia y Tecnologia Del Caucho – Versión de la tercera edición francesa por el Dr. Eloy Dorado Bernal – Editorial Gustavo Gili, S.A. – Barcelona (1960).

- (7) ROBERTS, K.C. and CARRINGTON J.H., Anchor Chemical Co., Ltd. -
New Principles in the Manufacture and Use of Factice and
Factice-like Materials - Proceedings of the Second Rubber
Technology Conference. Pg 378-384 (1960).
- (8) POSNANSKY, K.W., The Stamford Rubber Supply Co. – Factice –
Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience
Publishers, New York, 6: 489-503 (1961).
- (9) FLINT, C.F. – Factice: Name, Nature and Future – The India-Rubber
Journal, 550-553, oct.2 (1954).
- (10) HURLSTON, E.H. – The Use of Factice in Rubber Manufacture –
Rubber Chemistry and Technology 9, 621-625 (1936).
- (11) LEVER, A.E. – Factice – The India-Rubber Journal, 820-823, may.26
(1951).
- (12) FLINT, C.F. – Factice: Relation of Structure to Properties– Proceeding,
Inst. of the Rub.Ind. , 151-162, feb.16 (1955).
- (13) SHYU, S.L.; HAU, L.B. and HWANG, L.S. – Effect of Vacuum Frying on
the Oxidative Stability of Oil - J. Am. Oil Chem. Soc. V75
n°10:1393-1398 (1998).
- (14) FUJISAKI, M.; ENDO, Y. and FUJIMOTO, K. – Retardation of Volatile
Aldehyde Formation in the Exhaust of Frying Oil by Heating
Under Low Oxygen Atmospheres - J. Am. Oil Chem. Soc. V79
n°9:909-914 (2002).
- (15) SEPPANEN, C.M. and CSALLANY, A.S. – Formation of 4-
Hydroxynonenal, a Toxic Aldehyde, in Soybean Oil at Frying

- Temperature - J. Am. Oil Chem. Soc. V79 n°10:1033-1038 (2002).
- (16) BAIXAULI, R.; SALVADOR, A., FISZMAN, S.M. and CALVO, C. – Effect of Oil Degradation During Frying on the Color of Fried, Battered Squid Ring - J. Am. Oil Chem. Soc. V79 n°11:1127-1131 (2002).
- (17) NEGISHI, H.; NISHIDA, M.; ENDO, Y. and FUJIMOTO, K. – Effect of a Modified Deep-Fat Fryer on Chemical and Physical Characteristics of Frying Oil - J. Am. Oil Chem. Soc. V80 n°2:163-166 (2003).
- (18) HOUHOULA, D.P.; OREOPOULOU, V. and TZIA, C. – A Kinetic Study of Oil Deterioration During Frying and a Comparison with Heating- J. Am. Oil Chem. Soc. V79 n°2:133-137 (2002).
- (19) KNOWLTON, S. and WARNER, K. – Frying Quality and Oxidative Stability of High-Oleic Corn Oils - J. Am. Oil Chem. Soc. V74 n°10:1317-1327 (1997).
- (20) ABIDI, S.L. and WARNER, K. – Molecular-Weight Distributions of Degradation Products in Selected Frying Oils - J. Am. Oil Chem. Soc. V78 n°7:763-769 (2001).
- (21) CELLA, Roseneide C.F.; REGITANO-D'ARCE, Marisa A.B.; SPOTO, Marta H. F. – Comportamento do Óleo de Soja Refinado Utilizado em Fritura por Imersão com Alimentos de Origem Vegetal – Ciên. Tecnol. Aliment., v. 22 (2), p. 111-116, 2002.
- (22) ROMERO, A.; CUESTA, C. and SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J. – Cyclic Fatty Acid Monomers and Thermoxidative Alteration Compounds

- formed During Frying of Frozen foods in Extra Virgin Olive Oil - J. Am. Oil Chem. Soc. V77 n°11:1169-1175(2000).
- (23) CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J.; GARRIDO-POLONIO, C.; LÓPEZ-VARELA, S. and ARROYO, R. – Thermoxidative and Hydrolytic Changes in Sunflowers Oil Used in Fryings with a Fast Turnover of Fresh Oil - J. Am. Oil Chem. Soc. V70 n°10:1069-1073(1993).
- (24) ROMERO, A.; CUESTA, C. and SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J. - Effect of Oil Replenishment During Deep-Fat Frying of Frozen Foods in Sunflower Oil and High-Oleic Acid Sunflower Oil - Ibid. 75 161-167(1998).
- (25) XU, Xing-Qing – A New Spectrophotometric Method for the Rapid Assessment of Deep Frying Oil Quality - J. Am. Oil Chem. Soc. V77 n°10:1083-1086 (2000).
- (26) KALAPATHY, U. and PROCTOR, A. – A New Method for Free Fatty Acid Reduction in Frying Oil Using Silicate Films Produced from Rice Hull Ash - J. Am. Oil Chem. Soc. V77 n°6:593-598(2000).
- (27) BORGANES , M. C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. – High Performance Size Exclusion Chromatography of Polar Compounds in Heated and non Heated Fats – Fat Sci. Technol. V.90, p308-311 (1988).
- (28) <http://www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/estudos/biocombustivel%20alternativo.htm>, nov/2006.

- (29) BILLEK.G. Heated fats in the diet. In: PADLEY, F. B.; PODMORE. J (Eds). The role of fats in human nutrition. Chichester: Ellis Horwood, cap. 12, p. 163-172 (1985).
- (30) DAMY, P.C. and JORGE, N. – Determinações Físico-Químicas do óleo de Soja e da Gordura Vegetal Hidrogenada Durante o Processo de Fritura Descontínua – Braz. J. Food Technol. V6 nº2:251-257 (2003).
- (31) LAKE, R.J. and SCHOLE, P. – Quality and consumption of Oxidized Lipids from Deep-Frying Fats and Oils in New Zealand - J. Am. Oil Chem. Soc. V74 nº9:1065-1068(1997).
- (32) ALBERICI R.M. e PONTES F.F.F., Reciclagem De Óleo Comestível Usado Através Da Fabricação De Sabão, Eng.ambient., Espírito Santo do Pinhal, v.1, n.1, p. 073-076, jan./dez. (2004).
- (33) <http://www.sorocaba.unesp.br/noticias/artigos/?a=48>, nov/2006.
- (34) <http://www.valeverde.org.br/html/dicas2.php?id=28>, nov/2006.
- (35) <http://www.mundovertical.com/utilidades/reciclagem.htm>, nov/2006.
- (36) BINGEN, E.A. and E. I. Du Pont de Namours and Co., New Synthetic Drying Oils and Coating Compositions Containing Them, United Kingdom Patent 585,849 (1947).
- (37) SCHOENLEIN, Norberto C. – Introdução ao Estudo de Resinas Alquílicas – Revista Brasileira de Química, v.LVI, nº 336, p.881-887 (1963).
- (38) SCHOENLEIN, Norberto C. – Introdução ao Estudo de Resinas Alquílicas – Revista Brasileira de Química, v.LVII, nº 337, p.41-51 (1964).

- (39) GOMES, José C. – Resinas Alquídicas – Revista Brasileira de Química, v.LVIII, nº 348, p.736-750 (1964).
- (40) MINER, Philip, S., Method for Producing Soluble Polymerized Oils, U.S.Patent 5,028,264 (1991).
- (41) BINGEN, E.A. and Imperial Chemical Industries Limited, Improved Drying Oils and their Application, United Kingdom Patent 428,864 (1934).
- (42) ELKINGTON, H.D., A Process for Preventing the Oxidation of Soya Beans and Bran Obtained Therefrom, United Kingdom Patent 367,865 (1930).
- (43) BINGEN, E.A. and Imperial Chemical Industries Limited, Improvements in the Manufacture of Polymerised Drying Oils, United Kingdom Patent 452,039 (1936).
- (44) MORRIS, W., Imperial Chemical Industries Limited, Improvements in the Distillation of Polymerised Drying Oils, United Kingdom Patent 422,941 (1933).
- (45) MARKS & CLERK and E. I. Du Pont de Nemours and Company, Improved Method for De-odorising Blown or Polymerised Vegetable or Animal Oils, United Kingdom Patent 157,401 (1921).
- (46) BOOGE, J.E.; COOLIDGE, C. and E. I. Du Pont de Nemours and Company, Modification of Drying Oils, U.S.Patent 1,725,561 (1929).
- (47) ASSER, E., Method of Treating Drying Oils, U.S.Patent 1,902,684 (1933).

- (48) PARFITT, A.W., Improvements in and relating to Method of and Apparatus for Treating Liquids Capable of Polymerisation, United Kingdom Patent 448,956 (1935).
- (49) HOOGSTEN, Harold M. and The Dow Chemical Company, Interpolymerization of Styrene, Alpha-Methylstyrene, and Oxidized Soybean Oil, U.S. Patent 2,521,675 (1950).
- (50) GRIESS, Gerald A.; TEOT, Arthur S. and The Dow Chemical Company, Drying Oil-Styrene Interpolymers, U.S. Patent 2,468,748 (1949).
- (51) ABRAHAM, Elyria T.; STARMER, Philip H.; JORGENSEN, August H. and The BFGoodrich Company, Composition of and a Method for Preparing High-Temperature Oil-Resistant Elastomers from Hydrogenated Butadiene-Acrylate Copolymers, U.S. Patent 4,994,528 (1991).
- (52) BERCOVITZ, Leon J. and Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Thixotropic Compositions, U.S. Patent 3,183,109 (1965).
- (53) CHRISTMANN, Friedrich and Ludwigshafen-on-the-Rhine, Production of Drying Oils, U.S. Patent 2,253,323 (1941).
- (54) AUER, Lászió and East Orange, Manufacture of Modified Products from Fatty Oils, Etc., U.S. Patent 2,298,915 (1942).
- (55) GERHART, Howard L. and Pittsburgh Plate Glass Company, Artificial Drying Oil, U.S. Patent 2,361,018 (1944).
- (56) WELTON, N.W. and Solvay et Cie, Polymeric Compositions, United Kingdom Patent 1,025,640 (1965).

- (57) BRADLEY, T.F., JOHNSTON, W.B. and American Cyanamid Company, Polymerization of Drying Oils, U.S. Patent 2,219,862 (1940).
- (58) GUNER, F.S., Anchovy Oil Thermal Polymerization Kinetics, Journal American Oil Chemical Society 74:1525-1529 (1997).
- (59) ESPINOZA, A.M. Polymer Composition Derived From Unsaturated Vegetable Oils, U.S. Patent 6,103,834 (2000).
- (60) BERNSTEIN, I.M. and H.D. Roosen Company Inc., Method of Separating Polymers of Heat Polymerized Drying Oil, U.S. Patent 2,423,751 (1947).
- (61) AUER, László and East Orange, Modification of Fatty Oil, U.S. Patent 2,298,917 (1942).
- (62) ELKINGTON, H. Douglas and Beck, Koller & Co., Inc., A Process for the Production of Polymerised Oils, United Kingdom Patent 444,440 (1935).
- (63) BLOCH, Herman S.; HOFFMAN, Alfred E. and Universal Oil Products Company, Cobodied Drying Oils, U.S. Patent 2,523,609 (1950).
- (64) TIAN, Q and LAROCK, R.C., Model Studies and The Admet Polymerization of Soybean Oil, Journal American Oil Chemical Society 79:479-488 (2002).
- (65) ERHAN, S.Z.; SHENG, Q. and HWANG, H.S. - Volatile By-productis During Heat Polymerization of Soybean Oil - J. Am. Oil Chem. Soc. 80:177-180 (2003).
- (66) Informações Técnicas Sobre Química Concernente a Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e seus Derivados Reações, Sínteses e Utilizações

Industriais – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT. São Paulo (séc.XX).

- (67) BRITO, K.J.S., Desenvolvimento de Formulações de Compostos Elastôméricos, 2º edição, SENAI/CETEPO, São Leopoldo (1999).
- (68) POSNANSKY, K.W., Encyclopedia of Polymers Science and Technology, Interscience Publisher, New York 6:489 (1967).
- (69) ROCHA, Edmundo C. da ; LOVISON, Viviane M. H.; PIEROZAN, Nilson J. – Tecnologia de Transformação dos Elastômeros - 2º edição, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI. São Leopoldo (2003).
- (70) BABBIT, R.O. – The Vanderbilt Rubber Handbook – Published by R.T. Vanderbilt Company, Inc, 30 Winfield Street, Norwalk, CT, 06855 (1978).
- (71) American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Philadelphia, ASTM D-1545-63 (1963).
- (72) American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Philadelphia, ASTM D-1544-63 (1980).
- (73) COCKS,L.V. & REDE C. VAN – Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts – Academic Press London and New York (1966).
- (74) American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Philadelphia, ASTM D 1980-87 (1987).
- (75) AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 3. ed. Champaign, AOCS Cd 8-53 (1988).

- (76) FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H. and MOUNTS, T.L. – Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils - J. Am. Oil Chem. Soc. V61 n°10:1638-1643 (1984).
- (77) Smith, F.J. e Braithwaite, A.; Chromatographic Methods; Chapman & Hall; fourth edition (1994);
- (78) American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Philadelphia, ASTM D 297-68 (1968).
- (79) American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Philadelphia, ASTM D 2084-92 (1992).
- (80) American Society for Testing and Materials, Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials Philadelphia, ASTM D 2240 (2002).
- (81) AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization.
- (82) AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Edible Fats and Oils Processing.
- (83) LIN, S.; AKOH, C.C. and REYNOLDS, A.E. – Determination of Optimal Conditions for Selected Absorbent Combinations to Recover Used Frying Oils - J. Am. Oil Chem. Soc. V76 n°6:739-744 (1999).

- (84) MIYAGI, A. and NAKAJIMA, M. – Regeneration of Used Frying Oils Using Adsorption Processing - J. Am. Oil Chem. Soc. V80 nº1:91-96 (2003).
- (85) DAMY, P.C. e JORGE, N., Determinações Físico-Químicas do Óleo de Soja e da Gordura Vegetal Hidrogenada Durante o Processo de Fritura Descontínua, Braz. J. Food Technol., v.6, n.2, p. 251-257, jul./dez. (2003).