

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Illen Canani Libio

**ÓLEO DE FRITURA:
UMA FONTE NATURAL RECICLÁVEL UTILIZADA NA PRODUÇÃO DE
RESINAS ALQUÍDICAS**

Porto Alegre, 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Ilíen Canani Libio

**ÓLEO DE FRITURA:
UMA FONTE NATURAL RECICLÁVEL UTILIZADA NA PRODUÇÃO DE
RESINAS ALQUÍDICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Cesar L. Petzhoid

Porto Alegre, 2008

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO.....	5
2 ESTADO DA ARTE	7
2.1 RESINAS ALQUÍDICAS.....	7
2.1.1 Resinas Alquídicas Modificadas por Óleo Vegetal.....	7
2.1.2 Mercado das Resinas Alquídicas.....	8
2.1.3 Patentes acerca do uso de resinas alquídicas.....	9
2.2 A RECICLAGEM DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA NO BRASIL.....	10
2.2.1 Patentes e Produções Científicas acerca do uso do ORF.....	11
2.2.1.1 Produções científicas existentes	11
2.2.1.2 Patentes registradas	12
2.3 ÓLEO DE SOJA.....	12
2.3.1 Soja: Origens e Utilização.....	12
2.3.2 Constituição Química do Óleo de Soja.....	13
2.3.3 Óleo de Soja Residual de Fritura (OSRF): Características Químicas	13
2.3.4 Aplicações Tecnológicas do OSRF	13
2.3.4.1 Produção de biodiesel	13
2.3.4.2 Projetos pilotos existentes para fabricação de biodiesel de OSRF no Brasil.....	14
2.3.4.3 Outras aplicações do OSRF.....	15
3 SITUAÇÃO ATUAL.....	16
4 OBJETIVOS	20
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	21
5.1 VIABILIDADE TÉCNICA	21
5.2 VIABILIDADE ECONÔMICA	23
6 METODOLOGIA	26
6.1 SÍNTESE DA RESINA ALQUÍDICA MODIFICADA POR ORFRt	26
6.1.1 Clareamento do ORFRt (branqueamento): Princípios e Metodologia	26
6.1.1.1 Secagem no branqueador	26
6.1.1.2 Filtração.....	26

6.1.2	Formação de Mono e Diacilglicerol (alcoólise).....	27
6.1.2.1	Materiais e reagentes.....	27
6.1.2.2	Procedimento experimental.....	27
6.1.3	Caracterização	27
6.1.3.1	Cromatografia em Camada Delgada: Princípios e metodologia	27
6.1.3.2	Índice de acidez: Princípios e metodologia.....	27
6.1.3.3	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE): Princípios e metodologia	28
6.1.4	Formação da Resina (esterificação).....	30
6.1.4.1	Materiais e componentes	30
6.1.4.2	Procedimento experimental.....	30
6.1.5	Diluição da Resina.....	30
6.1.6	Cromatografia de permeação em gel: Princípios e metodologia.....	31
6.1.6.1	Medida de viscosidade: Viscosidade de Brookfield	32
6.1.6.2	Medida de cor: Cor Gardner.....	33
7	CONCLUSÃO CRÍTICA	34
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
9	ÍNDICE DE FIGURAS.....	37
10	ÍNDICE DE TABELAS	38
11	LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	39

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, professor Cesar L. Petzhold, pela amizade, incentivo e constante apoio;
- À professora Márcia Martinelli, pelas valiosas sugestões na fase inicial deste projeto;
- Aos meus familiares, principalmente à minha mãe Vera, pelo incentivo permanente, mas, principalmente, pelo amor, companheirismo, paciência e exemplo de lucidez e dedicação ao lar;
- E, finalmente, ao designer Fabricio pelos esforços necessários a fim de viabilizar, da melhor forma possível, a digitação e apresentação dessa monografia.

1 APRESENTAÇÃO

A fritura é uma operação que confere aos alimentos características de odor, sabor, cor e textura para fins de aceitabilidade tanto sensorial quanto estética. A principal razão que leva a operação a ser destacada é que, durante o processo de fritura, não só o óleo incorpora ao alimento suas propriedades nutricionais ou sensoriais, como também atua como meio de transferência de calor reutilizável, mais eficiente que o forneamento e mais rápido que o cozimento em água (80°C), produzindo acelerada penetração de calor, levando a uma rápida elaboração dos alimentos, sumamente necessária nesses tempos modernos.

O óleo residual de fritura (ORF), em termos gerais, é um óleo vegetal oriundo de processos de fritura de alimentos quaisquer (congelados, batatas, peixe...), de tal forma que, uma vez utilizados repetidamente em processos por imersão, sofre reações de degradação. Dentre as principais formas de deterioração dos óleos vegetais, destacam-se, a *hidrólise*, onde ocorre a quebra de ligações éster do triacilglicerol quando o mesmo está em contato com a água havendo, principalmente, a formação de ácidos graxos livres e glicerol; a *oxidação*, onde ocorre o processo degradativo quando o oxigênio atmosférico ou o que está dissolvido no óleo reage com as ligações duplas dos carbonos da cadeia esterificada do triacilglicerol, produzindo peróxidos e hidroperóxidos, que por uma série de reações paralelas, originam compostos voláteis (aldeídos e cetonas) que dão o odor ranço do óleo; e a *polimerização*, originada pela geração de radicais livres e ataque às duplas ligações levando a formação de polímeros ramificados e/ou reticulados¹.

Os óleos de fritura utilizados em operações de fritura por imersão apresentam riscos de poluição ambiental, e por isso, merecem atenção especial. A maior parte desses óleos, devido à incoerência dos órgãos governamentais em se tratando de leis específicas quanto à regulamentação da destinação final adequada desses rejeitos, prevalecem sem qualquer proposta de descarte adequado com solução definitiva.

O uso deste resíduo na produção de biocombustível, apesar de ainda apresentar números incipientes no Brasil e, apenas algumas cidades do país realizarem algum tipo de coleta e aproveitamento desse resíduo para fins energéticos, demonstra que uma “consciência ecológica” por parte da população começa a surgir em relação a este rejeito..

Portanto, é latente a necessidade de se abrir caminhos a uma nova alternativa (síntese de resinas alquídicas) para reutilização desse óleo residual de fritura, uma vez que o mesmo é

matéria-prima barata e disponível no mercado, estando de acordo com o princípio de *Desenvolvimento Sustentável*, o qual foi considerado palavra-chave do século XX².

A utilização de óleo residual de fritura de restaurante (ORFRT) para produção de resinas alquídicas é uma tentativa de contribuição para nosso planeta, quanto à redução de problemas ambientais já existentes devido à imprudência e/ou desconhecimento do homem quanto à existência de processos biológicos e interações químicas existentes no meio ambiente.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Resinas Alquídicas

As resinas alquídicas são poliésteres formados, basicamente, pela reação entre um álcool polihídrico e um poliácido ou anidrido. Foram as primeiras resinas sintetizadas, sendo conhecidas desde o início do século XX, em razão de sua versatilidade e baixo custo. Segundo a existência ou não de agentes modificantes, classificam-se em³:

-*Resina alquídica pura*: formada pela reação de álcool polihídrico + poliácido ou anidrido. O produto originado é uma resina dura empregada na confecção de cintas e tubos de grande elasticidade e flexibilidade;

-*Resina alquídica modificada*: possuem agentes modificadores (tais como ácidos graxos, óleo vegetal, polímeros, monômeros, etc), os quais proporcionam à resina, secagem mais rápida (secagem ao ar), redução da dureza, facilidade de aplicação.

2.1.1 Resinas Alquídicas Modificadas por Óleo Vegetal

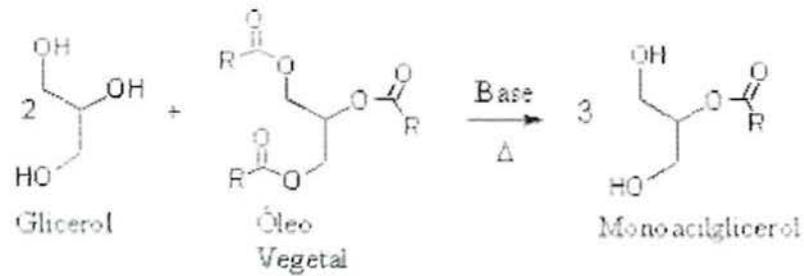
O processo de fabricação destas resinas dá-se em duas etapas⁴:

-*Alcoólise (glicerólise)*: nesta etapa, o óleo, na sua forma original de triacilglicerol, é convertido a monoacilglicerol, por meio de reação com poliol sob catálise básica com octanoato de lítio, à temperatura de 230 a 250°C, sob agitação e atmosfera inerte. O resultado é uma mistura de poliol não reagido, mono, di e triacilgliceróis;

-*Acidólise (esterificação)*: juntamente com o produto final da etapa anterior, são misturados os poliácidos e polióis que através da esterificação originarão a resina. A temperatura necessária para esta reação é na faixa de 180 a 250 °C. A água formada durante o processo é eliminada, aumentando, assim, o grau de conversão.

O controle do processo de alcoólise deve ser monitorado a fim de obter um produto ideal. Normalmente, a reação é rápida e a conversão é facilmente alcançada.

Quando a conversão é incompleta, parte do óleo permanece no filme de tinta provocando uma diminuição de dureza e resistência química. Além disso, como a conversão não é seletiva, não há formação apenas de monoacilgliceróis, mas também de diacilgliceróis e ácidos graxos livres. Estudos mostraram que quanto menores são os teores de MG, piores serão as características finais da resina, como secagem e resistência química. A Figura 1 mostra a reação idealizada, utilizando como álcool polifuncional o glicerol levando à formação de monoacilglicerol:



R = cadeia de ácido graxo

Figura 1: Reação idealizada de transesterificação (ou alcóólise) entre um óleo vegetal e glicerol.

A etapa de acidólise é controlada através da viscosidade e acidez do sistema. O processo encerra-se quando se atinge um resultado pré-determinado desses dois parâmetros (Figura 2).

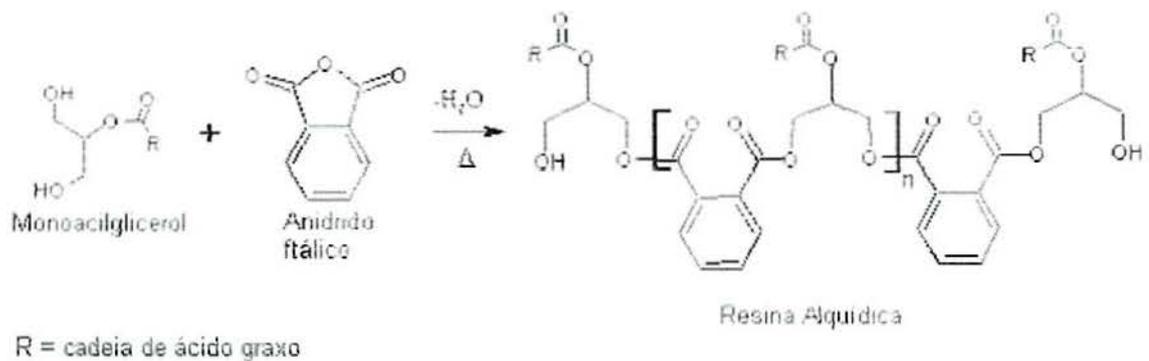
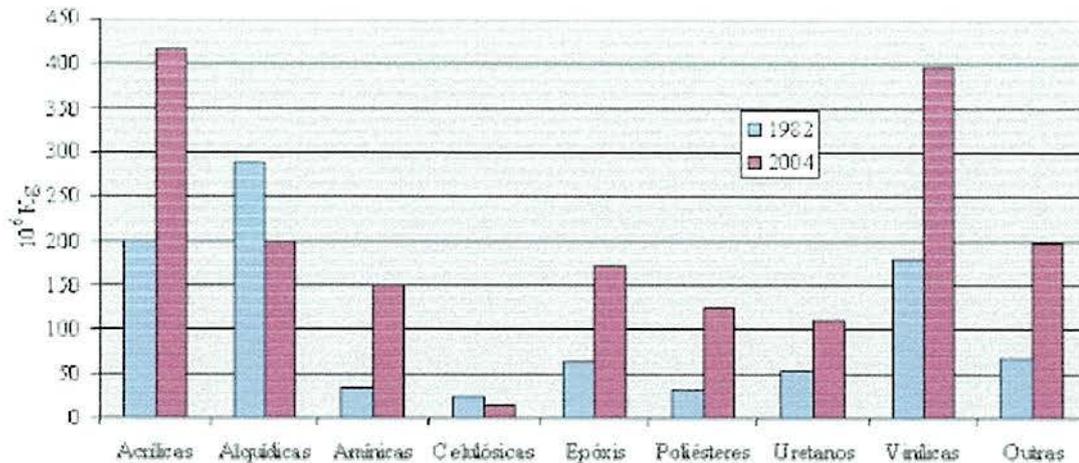


Figura 2: Esquema simplificado da etapa de policondensação de síntese de resina alquídica.

2.1.2 Mercado das Resinas Alquídicas

No Gráfico 1 é apresentado o desempenho de vendas de resinas utilizadas na indústria de tintas nos Estados Unidos durante os anos de 1982 e 2004.

Gráfico 1: Comparativo de venda de resinas (em milhões de quilos) nos Estados Unidos nos anos de 1982 e 2004.



Analisando o gráfico, nota-se uma mudança do portfólio consumido, onde há uma substituição de polímeros derivados parcialmente de fontes renováveis (alquílicas e celulósicas), para polímeros derivados exclusivamente do petróleo (acrílicas, epóxi, vinílicas, etc.). Este movimento foi causado, dentre outros fatores, pela exigência do mercado consumidor por produtos de melhor desempenho. Um acabamento automotivo acrílico, por exemplo, tem durabilidade às intempéries de três a quatro vezes superior a um acabamento baseado em resinas alquílicas. Desta forma, como se pode notar nitidamente no Gráfico 1, entre 1982 e 2004 houve uma retração do consumo de resinas alquílicas nos Estados Unidos, ao passo que as resinas acrílicas, por exemplo, dobraram de consumo. Apesar de não haverem dados precisos, o mercado brasileiro também acompanha tal movimento, porém com menor velocidade, liderado principalmente pelo setor automotivo. Entretanto para certas aplicações, como por exemplo revestimentos de madeira, etc, as resinas alquílicas ainda são as mais empregadas e, portanto, para melhorar a competitividade em relação ao custo optou-se por utilizar na produção das mesmas óleo residual de fritura ao invés do óleo vegetal virgem.

2.1.3 Patentes acerca do uso de resinas alquílicas

-*Processo para preparação de resinas alquílicas modificadas*: N°. patente: EP1950237. Publicação: 30.07.2008. É sugerido um processo de produção de resinas alquílicas por polimerização de dióis com diácidos ou seus anidridos e óleos insaturados (refinados) ou ácidos graxos insaturados na presença de solvente orgânico⁵;

-*Resinas alquílicas modificadas por estireno*: Publicação: 07.02.1956. Solicitante: Dow Chemical Co. (sem acesso ao resumo);

-*Resinas alquídicas modificadas por dicitlopentadieno*: N°. patente: US5587007. Publicação: 24.12.1996.

-*Resinas alquídicas modificadas com óleo de mamona*: N°. patente: A715231. Publicação: 1941.

-*Resina alquídica para verniz*: N°. patente: EU1807503. Publicação: 1930.

È importante salientar que na pesquisa realizada não foi encontrada nenhuma patente descrevendo a utilização de óleo residual de fritura na preparação de resinas alquídicas mostrando a inovação da presente proposta.

2.2 A Reciclagem do Óleo Residual de Fritura no Brasil

A importância da destinação correta do óleo e sua reutilização têm sido um problema freqüente quando se fala em meio ambiente⁶. O aumento do consumo geral de produtos vindos da indústria no mundo de hoje traz consigo o aumento de dejetos e embalagens, resíduos que são frutos de uma mentalidade produtiva voltada para o consumo imediato, sem a devida preocupação com a questão ecológica.

Os óleos usados em frituras por imersão apresentam riscos de poluição ambiental, logo merecem atenção especial. Dentre as atividades responsáveis por gerar esse resíduo, pode-se mencionar:

-Atividades domésticas (óleo de cozinha usado na confecção de alimentos, como exemplo, a fritura de batatas e salgados);

-Atividades industriais: preparação e conservação de batata (fabricação de batatas-fritas “em pacote”) ou outros tipos de alimentos que necessitam de óleo de fritura em grande quantidade;

-Estabelecimentos convencionais como hotéis, restaurantes e cafés.

A maior parte destes ORF ainda permanece sem qualquer proposta de destinação final adequada com solução definitiva. No momento não existe no país nenhuma lei que exija do fabricante de óleo comestível, informação correta da destinação do produto, embora esforços por parte do Senado Federal (projeto de lei nº. 296 – anexo 3 de Agosto de 2005) na tentativa de propor que nos rótulos das embalagens de óleo comestível constassem advertência sobre a destinação correta do mesmo, não obtiveram sucesso.

Instituições de pesquisa que trabalham com ORF, de certa forma, seguem as legislações européias (Espanha, Alemanha) ou na maior parte a americana, quanto às normas

referentes aos parâmetros-limites de descarte do ORF (% de ácidos graxos livre, índice de acidez, % de compostos polares, cor Lovibond...).

Enfim, benefícios econômicos podem advir da utilização do óleo de fritura: A preocupação com a preservação ambiental assume hoje uma importância cada vez maior para as empresas. Percebe-se que a reciclagem de resíduos no geral é, atualmente, necessária e vantajosa, já que algumas empresas empenham-se em obter certificação ISO 9002 e a ISO 14000 (a mais rigorosa em se tratando do meio ambiente).

2.2.1 Patentes e Produções Científicas acerca do uso do ORF

2.2.1.1 Produções científicas existentes

-Fabricação de *factis*: Em 2006, pesquisas sobre o reaproveitamento do óleo de soja / gordura de fritura na produção de *factis* para uso em aditivos de borracha foram desenvolvidas em conjunto pela UFRGS, ULBRA e Pólo Petroquímico de Triunfo-RS e aplicadas para tal fim⁷.

Como esse óleo/gordura “não” apresenta valor agregado e é normalmente descartado no esgoto, a síntese de *factis*, é vista como mais uma alternativa viável quanto à reutilização de materiais outrora descartáveis.

Recentemente, dentre os diversos trabalhos descritos na literatura científica, mencionam-se apenas tais produções:

-*Assessment of monocatalytic biodiesel using supercritical reactives conditions*: Publicado na Industrial e Engineering Chemistry Research, em 17 de setembro deste ano, faz uso de OFR de cozinha para a produção de biodiesel em condições supercríticas; sem a utilização de catalisadores no processo. É um novo campo de aplicação para a síntese na fase fluida (supercrítica), pois é tecnologicamente factível;

-*Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysis*: Publicado na Bioresource Technology, esse processo faz uso de zeólitas como catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos livres presentes em “sobras” de óleo de fritura com metanol. Há a remoção de ácidos graxos livres nesse óleo a fim de eliminar, ao máximo, o aspecto “ranço” do óleo usado;

-*Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents*: Publicado na Food Chemistry neste mês (outubro de 2008), onde há aplicação de adsorventes para

regeneração de óleo de fritura polimerizado termicamente. Esses adsorventes possuem o papel de reter polímeros formados durante reações de reticulação do óleo de fritura.

2.2.1.2 Patentes registradas

Algumas patentes referindo-se ao uso de óleos de fritura são citadas abaixo:

-*Processo para produção de produtos poliuretânicos*: N°. de patente: SG130109. Publicação: 20.03.2007. A invenção relata o processo de síntese de polióis com o uso de OFR na finalidade de obtenção de poliuretanos;

-*Processo de produção de biodiesel através da esterificação de ácidos graxos livres derivados de OFR e óleo refinado*: N°. de patente: US2007232817. Publicação: 04.10.2007;

-*Surfactantes para polimerização e composição de surfactantes para polimerização contendo as mesmas propriedades*: N°. patente: 1P20040026444. Publicação: 08.01.2004. O objetivo é produzir um surfactante a base de OFR modificado de modo que possua propriedades semelhantes aos surfactantes comumente utilizados em reações de polimerização;

-*Preparação de antioxidantes*: N°. patente: 1P55089383. Publicação: 05.07.1980.

2.3 Óleo de Soja

2.3.1 Soja: Origens e Utilização

A soja (*Glucime mose*) é um dos mais antigos produtos agrícolas que o homem conhece. Os historiadores admitem que essa oleaginosa seja oriunda da China e Japão sendo conhecida há 5 mil anos, aproximadamente. Esses povos consideram-na como um dos “*cinco grãos sagrados necessários à vida*”, segundo sua religião.

Introduzida na Europa no século XVIII, ganhou espaço no Brasil somente no final do século XIX, no estado da Bahia.

Na atualidade a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento de seu farelo, tornando-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. Ele é ímpar em suas propriedades sendo indicado para um vasto número de aplicações, tais como, no setor alimentício: preparação de assados, margarinas, óleos para salada, maionese; nas áreas química e

farmacêutica, os produtos derivados da transesterificação desse óleo (mono e diacilglicerol): fabricação de resinas alquídicas (devido às suas propriedades semi-secativas) e emolientes em cremes para pele, respectivamente.

2.3.2 Constituição Química do Óleo de Soja

Dentre os ácidos graxos constituintes em maior quantidade desse óleo, podemos citar o ácido linoléico (C_{18:2}): 54% e o ácido oléico (C_{18:1}): 28%. Em menor proporção, encontramos o ácido palmítico (C_{16:0}) com 14% de predominância no óleo de soja⁹.

2.3.3 Óleo de Soja Residual de Fritura (OSRF): Características Químicas

O óleo de soja residual de fritura (OSRF) pode ser considerado um óleo de baixa estabilidade química devido ao fato de possuir além de um alto nível de insaturações, uma distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas do triacilglicerol: grande parte dos seus ácidos graxos esterificados na posição 2 são saturados (o que os torna protegidos de reações de oxidação, hidrólise, etc) enquanto os da posição 1 e 3 são insaturados.

2.3.4 Aplicações Tecnológicas do OSRF

2.3.4.1 Produção de biodiesel

O reaproveitamento e reciclagem de materiais, visando a preservação do meio ambiente, são uma realidade. A indústria alimentícia utiliza grandes volumes de óleos vegetais em frituras, merecendo destaque para o óleo de soja em função de seu preço de mercado ser reduzido em comparação aos outros óleos quando a questão é o consumidor. Por anos, têm sido descartados sem reaproveitamento e atualmente são praticamente usados para geração de energia.

No Brasil, a produção de biodiesel é predominantemente vinculada ao óleo de soja, em função da melhor estruturação da oferta. Segundo Análise e Indicadores do Agronegócio, somente a soja em 2007, respondeu por 80% da produção de biodiesel no país, demonstrando então, que é uma matéria-prima importante para a formulação de biocombustível⁹.

2.3.4.2 Projetos pilotos existentes para fabricação de biodiesel de OSRF no Brasil

-O projeto de Reciclagem de Óleo de Fritura em Porto Alegre (Programa Reciclar), completou em junho/2008, tendo 24 postos de coleta em funcionamento. Óleo de fritura separado e acondicionado em garrafas plásticas ou embalagens de vidro é entregue a um desses postos de coleta. Desses locais, o óleo é recolhido pelas empresas conveniadas (p. exemplo Oleoplan S.A.) sendo utilizado na geração de biocombustível;

-O PROVE¹⁰ (Programa de Reaproveitamento de Óleo Vegetal), instituído pela refinaria Manguinhos em parceria com a Secretaria do Meio Ambiente do RJ, aumentaram o volume adquirido de óleo de cozinha usado fazendo uso de catadores de óleo reunidos em cooperativas, os quais coletam o óleo usado enviando-o para a Refinaria de Manguinhos em Bom Sucesso, onde é transformado em biodiesel;

-Programa CARA NOVA: Implantação de galões coletores de óleo de cozinha no supermercado 3 de Maio em Campos dos Goytacazes – RJ: parceria com a EEC (Estação Experimental de Campos), da Pesagro (Empresa de Pesquisa Agropecuária) e a Uenf (Universidade Estadual do Norte Fluminense). O óleo coletado nos galões do supermercado é recolhido por equipes coletoras sendo levados para a usina de produção de biodiesel do EEC da Pesagro e para o laboratório da Uenf.

-PUCRS e Smam, recentemente, assinaram convênio para a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura recolhido nos restaurantes da universidade: o projeto-piloto prevê utilização do biocombustível nos tratores e caminhões que recolhem os resíduos nas praças e parques da Capital.

ONGS, entidades carentes, escolas em geral, da mesma forma, podem recolher doações desse óleo usado:

-Em Ribeirão Preto, o projeto “Biodiesel em casa e na escola” desenvolvido pelo Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas do Departamento de Química da USP, produz o biodiesel através da coleta de óleo usado em parceria com as escolas públicas de Ribeirão Preto e lojas do Carrefour;

Embora essas ações pioneiras já estejam sendo postas em prática em algumas cidades do Brasil, é latente a necessidade de uma ampla conscientização tanto da população quanto dos empresários para que o óleo de fritura comece a ser aproveitado em larga escala como forma de se evitar os impactos ambientais advindos da incorreta destinação do mesmo.

2.3.4.3 Outras aplicações do OSRF

-Fabricação de sabão: A OSCIP (Organização da Sociedade Civil e de Interesse Público) em Santo André-SP, com uma equipe de 60 agentes socioambientais todos os meses visitam 60 mil residências em bairros do ABC paulista na função de recolher o óleo de cozinha. Na própria usina da organização sabões e sabonetes são produzidos, e vendidos para custear ações ambientais, sociais de consumo consciente.

3 SITUAÇÃO ATUAL

Atualmente, a reciclagem de resíduos vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam matérias-primas de baixo custo, mas principalmente porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes (Figura 3).

Segundo reportagem publicada na Revista Biodiesel em 22/06/08 sobre os impactos ambientais ocasionados pela inconsciência das populações urbanas quanto ao modo de descarte do óleo de fritura, cada litro de óleo despejado no esgoto tem capacidade para poluir cerca de 20 mil litros de água. O acúmulo do óleo nos encanamentos residenciais e comerciais (bares, restaurantes, etc) atrai ratos e baratas, entope instalações hidráulicas urbanas, podendo romper as redes de coleta. Fora das redes de esgoto, a presença nos rios cria uma barreira que dificulta a entrada de luz e oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática. Além do mais, não há somente o problema da contaminação do lençol freático, mas também quanto ao custo referente ao tratamento da água, que são elevados em cerca de 40%¹¹.



Figura 3: Eutrofização fluvial.¹¹

Na tentativa de amenizar esses efeitos, conforme já mencionado no *Estado da Arte*, vários projetos de reciclagem têm sido feitos no Brasil, sendo o do emprego de Óleos Residuais de Fritura (ORF), com destaque para o óleo de soja, o mais promissor, em se tratando de questões ambientais.

Entre os principais produtores de óleo de soja, o Brasil enquadra-se numa posição “vice-liderante” no ranking mundial:

*EUA: 35,25%

*Brasil: 18,4%

*Argentina: 8,3%

*China: 5,3%

*Países Baixos: 3,7%

*Japão: 3,6%

*Índia: 3,2%

*Alemanha: 3,1%

Percebe-se no gráfico da Figura 4, que a “Questão do Biodiesel” detém um caráter marcante na evolução do preço desse óleo:

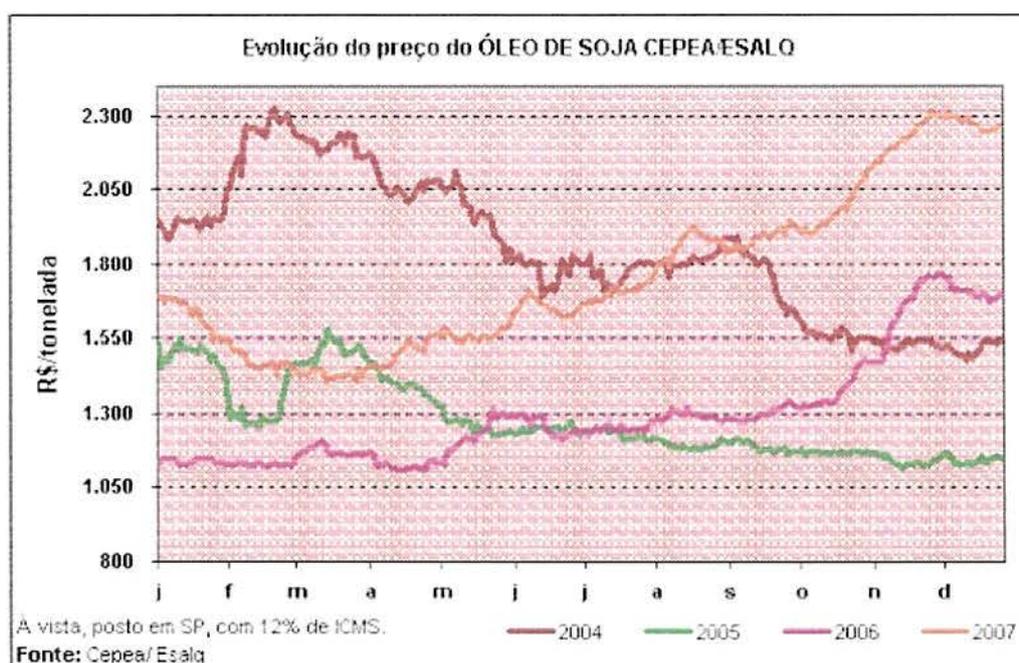


Figura 4: Evolução do preço do óleo de soja⁹

Atualmente, alterações no quadro da oferta e demanda do óleo vegetal refletem nos níveis de custo do mesmo. Sendo o comportamento atual do mercado de óleos vegetais determinado pelo biodiesel, conclui-se que é certo atribuir como fator determinante, à *alta demanda* em relação à *oferta*, ou seja, a procura por óleos vegetais para produção de biocombustível e de alimentos tornou-se maior.

Os óleos vegetais, além de serem consumidos diretamente na alimentação, constituem-se em importante matéria-prima para a formulação de biodiesel e de alimentos. Portanto, a alta de preços no mercado internacional põe em risco não só a sustentabilidade dos Programas

Energéticos como também a segurança alimentar dos países pobres (importadores de alimentos). Entretanto, a utilização de OSRF para atividades industriais e energéticas não oferece risco, tendo em vista do mesmo ser resíduo utilizado anteriormente na elaboração de alimentos.

A maior utilização de óleo de soja em frituras ocorre não só no setor comercial, mas nos lares, essencialmente pelo menor preço de mercado. A Tabela 1 nos dá um indicativo dessa realidade diretamente no preço ao consumidor e a Tabela 2 no varejo:

Tabela 1: Custo de venda dos óleos de soja e milho em alguns supermercados do RS.

Rede de Supermercados	Óleo de soja: custo em R\$	Óleo de milho: custo em R\$
Rissul	2,80	6,70
Nacional	3,10	6,90
Bourbon	2,60	6,40

Tabela 2: Preço de venda de 20 unidades de óleo de soja refinado em sistema a varejo em SP¹².

Óleo de soja refinado: varejo SP (R\$): cx. de 20 u. Conteúdo: 900 ml. / ICMS: 7%	
(*) 1998 – 1999	23,38
(*) 2004 – 2005	38,8

Fonte: ABIOVE

(*) Média das cotações mensais durante o 2º semestre de cada período.

Do ponto de vista tecnológico e nutricional, a utilização do óleo de soja em frituras não é a mais adequada quando se empregam elevadas temperaturas (acima de 200°C). É certo que, em temperaturas superiores a esse valor a estabilidade termo-oxidativa e hidrolítica do óleo de soja seja reduzida, uma vez que alterações de cor, odor e viscosidade passam a ocorrer em temperaturas superiores a 200°C.

De acordo com a *Regulation of frying fats and oils*, conforme a legislação dos EUA, o país mais exigente quanto à qualidade do óleo de fritura, o valor de temperatura recomendado para o emprego em processos de fritura é de 180°C.

O Brasil, infelizmente, ainda não possui uma legislação correta quanto aos parâmetros-limites necessários (índice de acidez, percentual de compostos polares, cor Lovibond) para o descarte do óleo residual de fritura (ORF), ou seja, para a determinação da qualidade do óleo proveniente de atividades domésticas e/ou comerciais, são seguidos padrões internacionais de países como a Espanha, Alemanha e os EUA.

Devido ao fato dos lotes de ORF serem heterogêneos – possuírem diferenças em aspectos referentes à cor, odor, viscosidade, quantidade de resíduos, teor de água -, é esperado que haja uma correlação entre as características apresentadas por esse óleo e o seu preço. A tabela 3 exemplifica essa relação:

Tabela 3: Cotação do óleo residual de fritura em função de suas características (aparência).

Preço do litro do ORF (RS) vendido às indústrias de biodiesel	Características do ORF doado	Aparência
0,30	Muito sujo	Grande quantidade de resíduos alimentares, odor identificável, cor escura.
0,40	Sujo	Poucos resíduos, sem cheiro, cor escura.
0,50	Limpo	Sem resíduos, cor menos escura.
0,60	Limpíssimo	Cor clara, sem odor e resíduos (assemelha-se ao óleo refinado)

Fonte: biodiesel.com.br.

Desta forma, o OSRF tornou-se uma matéria-prima industrial em potencial, tendo em vista seu preço reduzido.

4 OBJETIVOS

Neste projeto objetiva-se sintetizar resinas alquídicas modificadas com óleo vegetal (método monoacilglicerol), fazendo uso, na etapa de alcoólise (glicerólise), de óleo residual de fritura de restaurante (ORFRt) com tempo de utilização e graus de contaminação conhecidos como matéria-prima alternativa em substituição ao óleo de soja refinado proveniente da indústria alimentícia. Essa escolha será feita tendo em vista a obtenção de uma resina alquídica com propriedades semelhantes à utilizada atualmente no mercado de tintas.

Para tanto, caracterização do produto final (teor de ácido livre, massa molar, índice de acidez, viscosidade, cor) será verificada empregando-se, respectivamente, técnicas analíticas CLAE, GPC, Índice de acidez e as Normas Técnicas ASTM, as quais, ASTM D1544 para medida da coloração final da resina alquídica (cor Gardner) e ASTM D2196 para medida de viscosidade aparente da mesma.

A fabricação dessas resinas (alcoólise + acidólise) será realizada em escala laboratorial, com o propósito de demonstrar, com a maior clareza e brevidade possíveis, os fundamentos relativos à experimentação desse processo.

Nesse contexto serão descritos tanto as matérias-primas utilizadas no processo como o fundamento de uma planta piloto referente ao mesmo.

Em função de sua disponibilidade no mercado como resíduo de fritura e custo reduzido, demonstrar-se-á, neste projeto, uma nova aplicação do ORFRt na indústria de tintas em si.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

5.1 Viabilidade Técnica

Os lotes de óleo residual de fritura vendidos às unidades fabricantes de biodiesel e/ou doados à ONGS e entidades carentes são, em princípio, heterogêneos, uma vez que se diferenciam quanto às características apresentadas (cor, odor, viscosidade, teor de água, quantidade de resíduos, entre outros).

O mecanismo das alterações termoxidativas e hidrolíticas de um óleo usado para fritura é complexo, porque este depende de uma série de parâmetros tais como: tipo de óleo, fritadeira (tacho, panela, se é revestida por material inoxidável), temperatura, relação superfície / volume de óleo (maior ou menor contato de O₂ com óleo), tipo de aquecimento, natureza do alimento a ser frito, tempo de uso do óleo, entre outros.

Para tanto, um estudo feito sobre a qualidade do óleo utilizado em restaurantes, bares e pastelarias de São José do Rio Preto-SP, demonstrou que, de um total de 60 amostras coletadas, 30% são descartáveis (inadequadas para o uso, conforme padrões internacionais) sendo desses 30%, 11,7% (a maioria) das amostras provenientes de restaurantes (nesses estabelecimentos há muitas variedades de alimentos a serem fritos).

Quanto ao tipo de óleo utilizado nos mesmos (soja, milho e gordura hidrogenada), verificou-se que 23% das amostras descartáveis eram de soja e nenhuma de milho (este óleo apresenta alta taxa de estabilidade oxidativa, ao contrário do óleo de soja).

Diante dos resultados, conclui-se que a existência de contaminação do óleo (devido ao processamento de diferentes tipos de alimentos, pelo fato desse óleo ser oriundo de restaurantes e, podendo-se dizer também, de residências), influencia nas características finais do produto (cor, odor, viscosidade, teor de água...). Contudo, um projeto de pesquisa apresentado na SBQ-2008 sobre o emprego de ORF de restaurante (R) e domiciliar (D), de diferentes estabelecimentos de Alagoas, com diferentes graus de contaminação e tempos de utilização para a produção de biodiesel, parecem contrariar o fato anterior (Tabela 4)¹³:

Tabela 4: Propriedades finais do óleo de soja em função da sua origem.

ORIGEM	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Viscosidade Cinemática a 20°C (mPa.s)	Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)
OSC*	0,919	31,32	0,081
ORF-R1	0,919	32,23	0,289
ORF-R1	0,921	33,62	0,688
ORF-D1	0,919	33,53	0,305
ORF-D2	0,920	33,93	0,504

*OSC: óleo de soja comercial

De acordo com o exposto na Tabela 4, comparando-se o OSC com os demais ORF's, vê-se que não existe variação das propriedades expostas, com exceção do índice de acidez. Neste caso, o uso do óleo em diferentes períodos de tempo com graus de contaminação diversos não alterou suas propriedades em relação às do OSC. Uma alternativa de reutilização desse óleo é, portanto, viável.

Um estudo sobre o comportamento do óleo de soja refinado usado em frituras por imersão, realizado em restaurante universitário¹³, deixa claro que o índice de iodo (indicativo da existência de duplas ligações no óleo vegetal da não-ocorrência de rancidez oxidativa neste), é independente do tempo de uso do óleo, ou seja, é praticamente inalterável (Tabela 5). Com essa condição de fato, abre-se caminho a uma nova possibilidade de emprego do ORF, conforme proposto neste trabalho: síntese de resina alquídica modificada por óleo vegetal.

Tabela 5: Propriedades finais do óleo de soja residual de fritura em função do tempo de processamento dos alimentos.

	0*	6	14	20	32	38	44
II	131	122	115	117	123	117	110
VIS (30°C/mPa.s)	42	42	47	46	46	51	64
Pol %	1,8	1,2	1,6	1,4	2,1	2,1	1,8
CP %	5	5	6	6	7	7	6
IA	0,16	0,27	0,48	0,59	0,53	0,63	0,72

*Amostras em intervalos médios de 6h. Tempo total de fritura: 44h

II: Índice de Iodo (g de iodo / 100g de óleo)

CP: Compostos Polares

% Pol: porcentagem de polímeros

Logo, é certo considerar que, para produção de resina alquídica modificada por ORF (soja), o conhecimento tanto da origem (tipo de estabelecimento), assim como dos graus de contaminantes existentes e tempo de uso do óleo vegetal é essencial para poder-se sintetizar uma resina com características semelhantes à utilizada atualmente no mercado de tintas.

5.2 Viabilidade econômica

Algumas vantagens e desvantagens quanto ao emprego do ORF pode ser considerada:

Vantagens:

- Disponibilidade no mercado como resíduo (domiciliar, de restaurante, bares, fast-foods, etc...);
- Oriundo de fonte natural renovável;
- Redução dos impactos ambientais decorrentes do uso indiscriminado (descarte em pia);
- Redução da emissão de poluentes.
- Redução de custo do produto final

Desvantagens:

- Processo de coleta;
- Grande maioria dos lotes de ORF doados e/ou vendidos à ONGS, indústrias de óleos vegetais e biodiesel por serem maioria, heterogêneos, necessitam de tratamento;

Segundo a revista *Biodiesel*, o ORF para ser usado na fabricação de biodiesel, deve sofrer tais processos físicos e químicos (em n.º de 4):

- filtração primária (eliminação de possíveis resíduos existentes no óleo);
- pré-secagem (redução da quantidade de água contida no produto);
- filtração (eliminação dos produtos reticulados e/ou ramificados originários da polimerização térmica do óleo: o aquecimento prolongado da matéria em presença de oxigênio desencadeia processos de polimerização radicalar (térmica) no óleo, originando polímeros ramificados ou então, produtos muito saturados reticulados os quais provocam aumento na viscosidade do ORF);
- refino (redução do teor de ácidos graxos livres uma vez necessária devido à formação de sabões caso se faça opção por transesterificação em catálise básica).

Os valores de índice de acidez para este óleo não devem exceder a 3 mg KOH/g de óleo (há dificuldades no processo reacional no que tange a rendimentos e purificação do biodiesel formado em função destas reações de saponificação)¹⁴.

Para a síntese de uma resina alquídica no geral, somente duas etapas são necessárias: filtração primária e clareamento ou filtração. A água em si não influencia na produção da resina uma vez que uma maior ou menor quantidade desta está contida no óleo, e está relacionada, respectivamente, a um maior ou menor teor de ácido livre produzidos, o qual não prejudica a formação da resina alquídica. Como o ORF proposto neste projeto (de restaurante) detém grau de contaminação (sem resíduos de alimentos, odores diversos) e tempo de uso conhecidos (2 semanas), somente a etapa de clareamento ou filtração será feita com a finalidade de clarear o óleo o máximo possível.

Sabendo-se que para a produção de resina alquídica utiliza-se 10% de óleo vegetal na etapa de alcoólise, empregando-se óleo limpo, pelo fato de apresentar as características desejáveis à obtenção de um produto com propriedades semelhantes à utilizada hoje no mercado de tintas, haverá uma redução no preço da resina alquídica uma vez que a mesma é oriunda de matéria-prima de custo reduzido (Tabela 6).

Tabela 6: Viabilidade econômica da produção de resina alquídica.

Características do ORF doado / vendido	Custo de compra do litro do ORF (R\$) pelas indústrias de biodiesel (A)	Redução do custo de compra do ORF (%) em relação ao OSC	Redução do preço da resina alquídica (%)
Muito sujo	0,30	88,4	8,84
Sujo	0,40	84,6	8,46
Limpo	0,50	80,0	8,0
Limpíssimo	0,60	76,9	7,69

6 METODOLOGIA

6.1 Síntese da Resina Alquílica Modificada por ORFRt

6.1.1 Clareamento do ORFRt (branqueamento): Princípios e Metodologia

O escurecimento do óleo, decorrente da formação de compostos amarelados (cetonas conjugadas) provenientes de reações de oxidação das ligações duplas dos carbonos da cadeia esterificada do triacilglicerol, é eliminado por processos de branqueamento¹ existentes nas indústrias de óleos vegetais.

O processo consiste basicamente de mecanismos de adsorção física de “corantes” (no caso do óleo de fritura, esses corantes são cetonas conjugadas) em terras clarificantes ativadas ou naturais misturadas ou não com carvão ativado (carvão mineral pulverizado) na proporção de 10:1 ou 20:1. As terras ativadas são preparadas de silicatos de alumínio por aquecimento com HCl ou ácido sulfúrico que remove quase todo o cálcio, magnésio e, parcialmente o ferro e alumínio seguido por lavagem com água, secagem e moagem.

O clareamento do ORFRt pode, então, ser resumido em duas etapas:

- Secagem no branqueador;
- Filtração.

6.1.1.1 Secagem no branqueador

Essa etapa é necessária, pois a ação da terra clarificante é mais eficiente em meio anidro. O óleo, no branqueador, é aquecido à temperatura de 80-90°C sob vácuo de 30 mmHg em 30min. Em seguida, adiciona-se uma quantidade apropriada de terra clarificante, usualmente por sucção com o qual o ORFRt é agitado à temperatura de 80-95°C durante 20-30 min, formando, justamente com a terra clarificante, uma mistura denominada *torta*.

6.1.1.2 Filtração

A torta da etapa anterior é, então, submetida a um resfriamento à temperatura de 60-70°C passando em seguida para o filtro prensa onde o óleo nela contido será filtrado.

Depois da filtração, a torta no filtro contém 50% de óleo. O uso de corrente de ar comprimido reduz esse conteúdo a 30-35%.

6.1.2 Formação de Mono e Diacilglicerol (alcoólise)

6.1.2.1 Materiais e reagentes

Balão de fundo redondo com três saídas (capacidade de 3l), agitador mecânico com aquecimento, modelo IKA-Werke, controlador de temperatura IKA-Werke, corrente de nitrogênio para impedir a oxidação do óleo, octanoato de lítio (Merck Pro-Análise) e glicerina a 95% de pureza (Vetec Química) O óleo vegetal utilizado será de soja, proveniente do uso comercial (restaurante).

6.1.2.2 Procedimento experimental

Em um reator simples (balão de fundo redondo com três saídas) serão postos em aquecimento (temperatura de 190°C) sob agitação mecânica e corrente de nitrogênio, o ORFRt (500g), glicerina (relação molar glicerol / óleo de 2,0:1) e catalisador básico octanoato de lítio (1% em peso em relação à quantidade de óleo).

A mistura reacional será mantida nessa temperatura por 1 hora. Alíquotas da mesma serão retiradas para Teste de Solubilidade em metanol. Se o teste for positivo (solúvel), prosseguir-se-á para a policondensação (esterificação)³.

6.1.3 Caracterização

6.1.3.1 Cromatografia em Camada Delgada: Princípios e metodologia

Na análise a ser realizada, a mistura de solventes proposta para formação da fase móvel - ou eluente - é hexano (90%), acetato de etila (10%) e ácido acético (1%). A fase estacionária referente à superfície da placa é de alumina. Uma alíquota de 50mg da amostra e do óleo serão dissolvidas em éter etílico, sendo a revelação da placa feita em vanilina / ácido sulfúrico.

6.1.3.2 Índice de acidez: Princípios e metodologia

Esta técnica é muito utilizada na caracterização de óleos vegetais (método AOCS Ca As-40), pois determina através de titulação ácido-base com solução-padrão bem definida, a

quantidade necessária da mesma para neutralizar uma dada quantidade de ácido presente em 1g de óleo. Essa medida é expressa em mgKOH /g de óleo.

Para a análise proposta, uma titulação ácido-base do produto da alcoólise será feita fazendo uso de uma solução-padrão de KOH (0,1 M) e indicador fenolftaleína. As amostras de óleo, previamente pesadas, serão dissolvidas em uma solução de éter etílico / etanol (2:1). O ponto de viragem é determinado quando há mudança na coloração da solução (incolor) para rosa fraco.

O índice de acidez é, então, calculado de acordo com a seguinte relação:

$$I = M \times V \times 56,1 / m, \text{ onde:}$$

I = Índice de Acidez (mgKOH / g de óleo)

M = molaridade da solução-padrão (0,1 M – com precisão de 4 casas decimais)

V = volume de base gastos na titulação (ml)

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

m = massa de óleo medida (g)

6.1.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE): Princípios e metodologia

Técnica de separação fundamentada na distribuição dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis: a fase móvel (líquida) e a estacionária contida em uma coluna. O equipamento utilizado consiste em (Figura 5):

- Um reservatório contendo a fase móvel;
- Uma bomba para impelir a fase móvel pelo sistema cromatográfico;
- Um injetor para introduzir a amostra no sistema;
- Uma coluna cromatográfica;
- Um detector;
- Um dispositivo de captura de dados (computador, integrador, registrador) que produz o cromatograma (concentração x tempo de eluição).

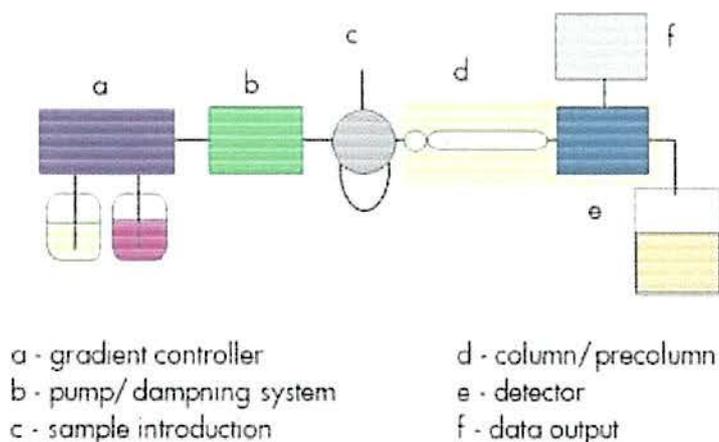


Figura 5: Equipamento de CLAE – representação geral¹⁵

Para a análise proposta, o teste de CLAE será realizado em equipamento Shimadzu módulo bomba modelo LC-20AT, detector UV 205mm modelo SPD-20A, interface modelo CBM-20A e software LC Solutions (versão 1.21). Coluna C-18 de 150mm de comprimento e 4,6mm de diâmetro com tamanho de partícula de $5\ \mu\text{m}^{15}$.

A quantificação dos constituintes do produto será feita através de construção de curva de calibração. Será utilizada a metodologia do padrão interno¹⁶.

Os tempos de retenção padrão adotados para os derivados de óleo de soja são os seguintes: 0 a 5 minutos – ácido graxo livre; 5 a 15 minutos – monoacilglicerol; 15 a 25 minutos – diacilgliceróis; acima de 25 minutos – triacilglicerol.

A figura 6 nos dá uma idéia de como é apresentada uma CLAE:

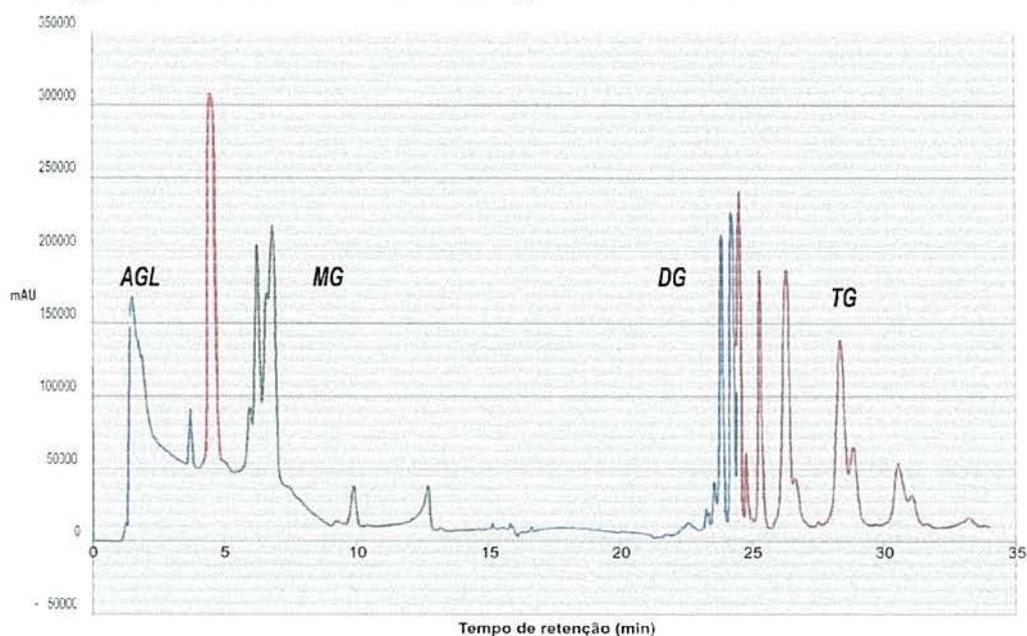


Figura 6: CLAE referente à alcoólise de óleo de soja com glicerol.

6.1.4 Formação da Resina (esterificação)

6.1.4.1 Materiais e componentes

Balão de fundo redondo com três saídas (capacidade de 3l), agitador mecânico com aquecimento, controlador de temperatura (conforme a descrição detalhada da seção 6.1.2.1), condensador de refluxo (permite a retirada da água da policondensação por destilação), xileno (Merck Pro-Analise), anidrido ftálico, ácido benzóico (agente controlador da massa molar da resina) e o produto da alcoólise (mistura mono, di, triacilglicerol + ácido graxo, contendo o catalisador octanoato de lítio, o qual será reutilizado nesta etapa).

6.1.4.2 Procedimento experimental

Verificada a solubilidade em metanol da mistura reacional da alcoólise (óleo, glicerina e octanoato de lítio), seguir-se-á para a policondensação³. Nesta etapa, o balão (reator) é resfriado a uma temperatura de 110°C sendo então, após o resfriamento, acrescentados ao mesmo, anidrido ftálico e ácido benzóico (respectivamente, 20 e 29% em peso em relação a massa reacional total). Uma quantidade pequena de xileno (4%) também é adicionada com a finalidade de facilitar a remoção da água de reação durante a esterificação (há a formação de uma mistura azeotrópica entre o xileno e água).

Adicionados os reagentes, a temperatura é, então, elevada novamente a 190°C (temperatura esta onde ocorreu a alcoólise). A partir daí inicia-se a policondensação.

O monitoramento da reação (controle da formação da resina alquídica) será feito a cada hora através da realização de teste de acidez e viscosidade, sendo interrompida quando o valor do último for de 1796cP, ou seja, conversão em polímero alquídico de 70%.

6.1.5 Diluição da Resina

Depois de sintetizado, o polímero alquídico será diluído a quente em dissolvente aromático apropriado (xileno) em quantidade suficiente para promover a dissolução da resina.

É necessária a dissolução a quente, pois nesta condição a resina dilui o mais rápido possível sem esfriar.

6.1.6 Cromatografia de permeação em gel: Princípios e metodologia

Baseia-se na separação por tamanho da molécula⁸. Uma solução é bombeada por uma coluna ou série de colunas contendo gel de diferentes porosidades. As colunas são escolhidas de acordo com a amostra. Moléculas cujo tamanho é superior ao tamanho máximo do poro do gel passam sem separação enquanto que moléculas menores entram no gel e permanecem nele por tempos diferentes (Figura 7).

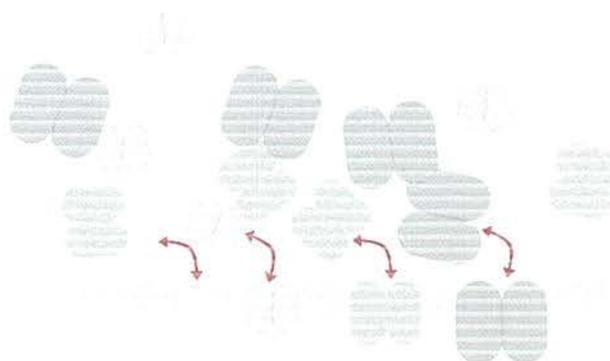


Figura 7: Representação esquemática da separação das moléculas de um polímero qualquer no gel.

A distribuição de massa molecular é calculada pela comparação dos tempos de retenção com aqueles de uma série de padrões (poliestireno com massas moleculares conhecidas).

Nas análises a serem realizadas (quantificação da massa molar – M_n – e polidispersão – M_w/M_n – da resina alquídica), será feito o uso de aparelho de GPC Waters de baixa temperatura equipado com detector de índice de refração e colunas de PS / DVB (linear, 10^4 , 10^5 e 10^6 Å), com padrão de poliestireno e THF como solvente.

A figura 8 mostra um exemplo de uma análise de GPC de um dado polímero:

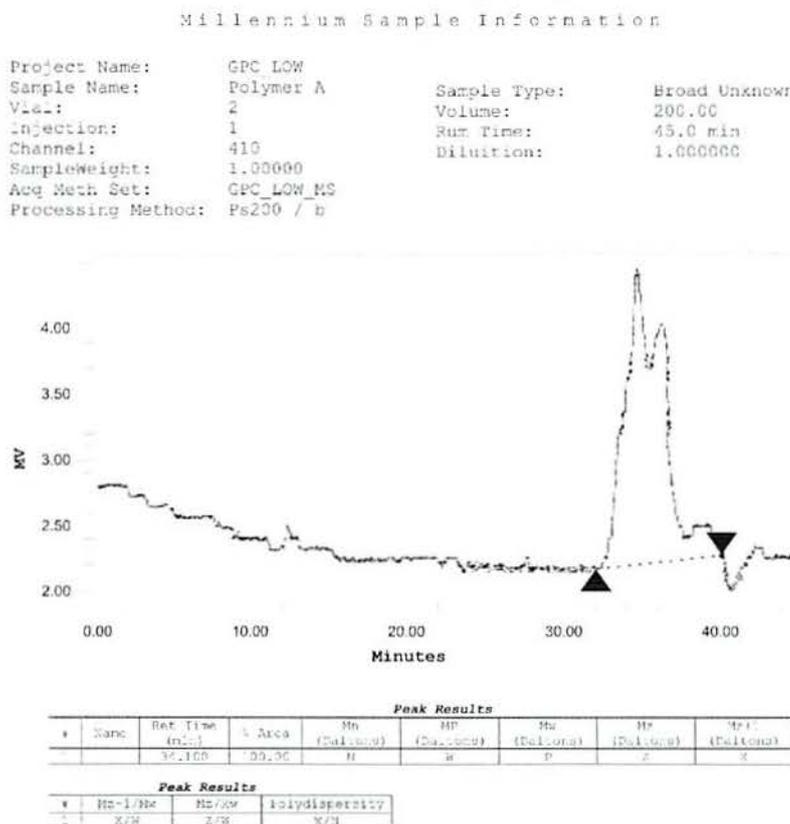


Figura 8: Representação típica de um cromatograma referente a um polímero qualquer.

6.1.6.1 Medida de viscosidade: Viscosidade de Brookfield

Método de ensaio (norma ASTM D2196) utilizado na determinação das propriedades reológicas de materiais não-Newtonianos através da medida da viscosidade aparente dos mesmos a uma dada velocidade de um viscosímetro rotacional típico (Brookfield), DV-II a 25°C¹⁷.

Para a caracterização da viscosidade final da resina alquídica (duração da etapa de policondensação), a cada hora é realizado a referido teste. No instante em que não é mais percebida a variação dessa viscosidade medida com o tempo de esterificação da resina, considera-se como tal o valor apresentado (neste caso, o valor lido será de 1796cP).

6.1.6.2 Medida de cor: Cor Gardner

Método utilizado (norma ASTM D1544) na caracterização da cor de, praticamente, todos os tipos de óleos vegetais (soja, girassol, coco), vernizes e tintas¹⁸.

Consiste na comparação da cor entre dois limites definidos de amostras de vegetal ou resina, por transmissão da luz, com padrões colorimétricos específicos (vidros, em escala de cromaticidade, ou também designado, escala de cor Gardner, numerada de 1 a 18, ou seja, do amarelo ao castanho avermelhado). Essa medida é realizada no equipamento The Lovibond Gardner Comparator (Figura 9):

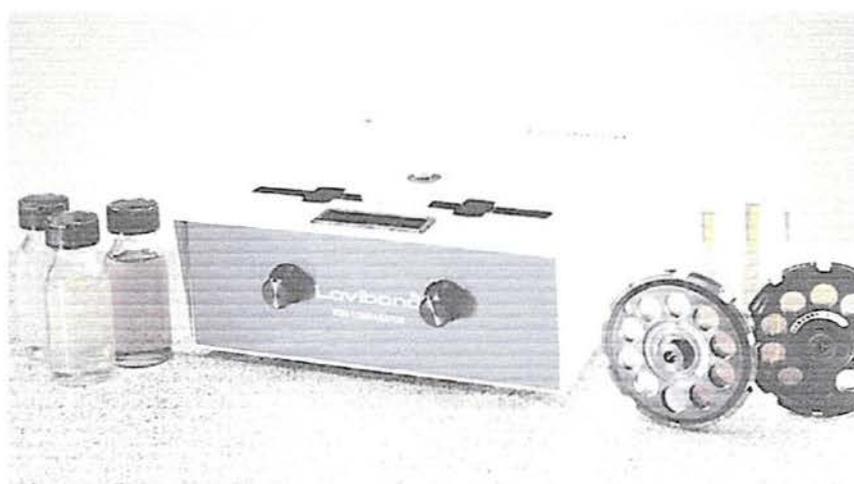


Figura 9: The Lovibond Gardner Comparator.¹⁸

Em se tratando de resinas alquídicas, esses limites podem oscilar entre 3 – 4 (se há opção por um produto de cor clara) ou 5 – 6 (se for mais escuro).

7 CONCLUSÃO CRÍTICA

O Projeto Tecnológico proposto demonstrou uma nova possibilidade de utilização do óleo residual de fritura – produção de resinas alquídicas – já que o mesmo possui disponibilidade no mercado como resíduo de fritura e custo reduzido. Porém, para tal processo, a obtenção de resinas com características (cor, viscosidade, tempo de secagem) semelhantes às utilizadas atualmente no mercado envolve, necessariamente, o conhecimento a respeito da procedência desse resíduo e, também, de suas características, principalmente o índice de iodo, muito importante para avaliar o tempo de secagem da tinta.

A respeito da redução de custos quanto à fabricação desse produto, é certo afirmar que fazendo uso de um óleo residual de fritura considerado “limpo”, as etapas necessárias para sua purificação são as mínimas possíveis (envolve somente a etapa de filtração ou clareamento do óleo), deixando claro a evidência de uma redução de custo em se tratando da viabilidade técnica referente ao processo de síntese do polímero alquídico.

O emprego de um óleo “sujo”, por mais que apresente a maior porcentagem de redução de custo da matéria-prima, não é aconselhado para a obtenção de uma resina com propriedades semelhantes à utilizada atualmente no mercado de tintas. Além disso, torna o processo menos viável economicamente, já que a necessidade de pré-tratamento desse óleo é maior.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 1998. 150p. 31.
- 2 Biermann, U. et al., *New Synthesis with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry*, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2000, vol. 39, pp. 2206-2224.
- 3 Bravo Rey, A. *Tecnologia de las resinas alquídicas : con especialidad de las modificadas para pinturas y barnices*. Barcelona: Reverte, 1950.
- 4 Verona, C. C. *Estudo da Variabilidade de Resinas Alquídicas nas Propriedades de Tintas*. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Produção) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 5 www.lp.espacenet.com. Acesso em: 20.ago.2008.
- 6 Castellaneli, C. A. *Estudo da viabilidade de produção de biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria-RS*. 2008. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria.
- 7 *Reaproveitamento de óleo/gordura de fritura na fabricação de factis para utilização na indústria de borracha*. CBEC/Mat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR-Brasil.
- 8 Fazenda, R. (coord.). *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*. 3ª ed. São Paulo: ABRAFATI, 2005.
- 9 *Análise e Indicadores do Agronegócio: Agricultura de Alimentos x de Energia: Impacto nas cotações internacionais*: Disponível em www.iea.sp.gov.br. Acesso em: 13.out.2008.
- 10 www.prove.org.br. Acesso em: 07.out.2008.
- 11 www.biodiesel.com.br. Acesso em: 07.out.2008.
- 12 www.abiove.com.br. Acesso em: 03.out.2008.
- 13 Gião, V. *Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares*. *Ciênc. Tecn. de Alim.* vol. 19, nº. 3, 1999.
- 14 Oliveira, L. C. F. ; Silva, L. L. ; Anjos, Z. L. Dos ; Meneghetti, S. M. P. ; Meneghetti, M. R. ; Wolf, C. R. . *Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel), no estado de Alagoas*. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Programa da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo : sbq, 2008. v. 1. p. TC-042.

15 Dupont, J. ; Gamba. M. ; Lapis, A. A. M. . Supported Ionic Liquid Enzymatic Catalysis for the Production of Biodiesel. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 350, p. 160-164, 2008.

16. www.uma.pt/jcmarques/docs/qaii/2qaii04tecsep.pdf. Acesso em: 25.ago.2008.

17. www.trl.com/services/materialstesting/paint_viscosity.html. Acesso em: 29.ago.2008.

18. www.ssc.com.tw/Tintometer/3000series_comparator/AF228GARDNER.pdf. Acesso em: 29.ago.2008.

9 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reação idealizada de transesterificação (ou alcóólise) entre um óleo vegetal e glicerol.....	8
Figura 2: Esquema simplificado da etapa de policondensação de síntese de resina alquídica. .	8
Figura 3: Eutrofização fluvial.....	16
Figura 4: Evolução do preço do óleo de soja	17
Figura 5: Equipamento de CLAE – representação geral.....	29
Figura 6: CLAE referente à alcóólise de óleo de soja com glicerol.	29
Figura 7: Representação esquemática da separação das moléculas de um polímero qualquer no gel.....	31
Figura 8: Representação típica de um cromatograma referente a um polímero qualquer.	32
Figura 9: The Lovibond Gardner Comparator.....	33

10 ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Custo de venda dos óleos de soja e milho em alguns supermercados do RS.	18
Tabela 2: Preço de venda de 20 unidades de óleo de soja refinado em sistema a varejo em SP.	18
Tabela 3: Cotação do óleo residual de fritura em função de suas características (aparência). 19	
Tabela 4: Propriedades finais do óleo de soja em função da sua origem.....	22
Tabela 5: Propriedades finais do óleo de soja residual de fritura em função do tempo de processamento dos alimentos.	23
Tabela 6: Viabilidade econômica da produção de resina alquídic.....	25

11. LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

OSC: Óleo de Soja Comercial

ORF: Óleo Residual de Fritura

OSRF: Óleo de Soja Residual de Fritura

OSRFRt: Óleo de Soja Residual de Fritura de Restaurante

ORF-D: Óleo de Soja Residual de Fritura Domiciliar