

Operações Unitárias envolvidas na purificação de óleo de fritura

Gomes, Winston Pinheiro Claro
Alves, Rita de Cassia Malho
Benetole, Bianca Martins
Pazetti, Manoela Camargo
Harder, Marcia Nalesso Costa

Resumo

Operações unitárias envolvem ações físicas no que tange o processamento industrial. Existem processos de separação que são importantes na indústria, pois é a partir deles que se obtém a purificação e a separação de componentes. Entre esses processos pode-se citar a filtração simples, utilizada em mistura heterogênea, e a adsorção, utilizada com conceitos de transferências de massa. Este estudo teve como objetivo demonstrar a importância das operações unitárias e seus conceitos envolvidos na área de alimentos através da prática experimental de purificação de óleo de fritura. Utilizou-se o teste de Kreis como metodologia, qualitativo para a medição do índice de ranço de óleos e gorduras. O resultado do teste de Kreis para o óleo comercial foi negativo, o que já era esperado por se tratar de uma amostra controle. Já a amostra de óleo de fritura, apresentou a coloração vermelha ou rósea, dando assim positivo neste teste, quando as amostras, óleo comercial, óleo de fritura, óleo de fritura após 5 minutos, óleo de fritura após 10 minutos e óleo de fritura após 15 minutos, passaram por agitação e com a adição de silicato de magnésio em diferentes intervalos de tempo. Em algumas, óleo de fritura, óleo de fritura após 5 minutos e óleo de fritura após 10 minutos, não houve a alteração de deterioração do óleo, mas a última, óleo de fritura após 15 minutos, chegou bem próxima à do controle em contrapartida. Conclui-se assim que as análises de purificação de óleo com silicato de magnésio em diferentes tempos de uso mostraram-se satisfatórias, pois é possível utilizar esse recurso de reaproveitamento de óleo em diversas áreas, pois a utilização do silicato de magnésio diminuiu a coloração, indicando diminuição no nível de acidez.

Palavras-chave: Operações unitárias, separação, purificação, óleo.

Abstract

Unit operations involved in physical processes in industry. There are selection processes that are important in the industry, as it is from them that purification and component selection are obtained. These processes include simple filtration, used in heterogeneous mixing and adsorption, used with mass transfer concepts. This study aimed to demonstrate the importance of unit operations and their concepts involved in the food area through the experimental practice of frying oil purification. Use the Kreis test as a qualitative methodology for oil and fat content. The Kreis test result for commercial oil was negative, or was already expected by a sample control test. It has tried a frying oil sample, it shows a red or black tint, giving the same result in this test when using oil, commercial oil, frying oil, frying oil after 5 minutes, frying oil after 10 minutes and oil after 15 minutes, it was stirred and added with magnesium silicon at different time intervals. In some, frying oil, frying oil after 5 minutes and frying oil after 10 minutes, did not change in oil deterioration, but the latter, frying oil after 15 minutes, came very close to control in return. It is concluded that if satisfactory magnesium silicon oil purification analyzes at different times of use, it is possible to use this oil reuse feature in various areas after the use of reduced color magnesium silicon, reduced level limit of acidity.

Keywords: Physical processes, separation, purification, oil.

Resumen

Operaciones unitarias involucradas en procesos físicos en la industria. Existen procesos de selección que son importantes en la industria porque de ellos se obtiene la purificación y la selección de componentes. Estos procesos incluyen filtración simple, usada en mezcla heterogénea y adsorción, usada con conceptos de transferencia de masa. Este estudio tuvo como objetivo demostrar la importancia de las operaciones de la unidad y sus conceptos involucrados en el área de alimentos a través de la práctica experimental de la purificación de aceite para freír. Utilice la prueba de Kreis como una metodología cualitativa para el contenido de aceite y grasa. El resultado de la prueba de Kreis para el aceite comercial fue negativo, o era esperado por una prueba de control de muestra. Ha probado una muestra de aceite para freír, muestra un tinte rojo o negro, dando el mismo resultado en esta prueba al usar aceite, aceite comercial, aceite para freír, aceite para freír después de 5 minutos, aceite para freír después de 10 minutos y aceite. Después de 15 minutos, se agitó y se añadió con silicio de magnesio a diferentes intervalos de tiempo. En algunos, el aceite para freír, el aceite para freír después de 5 minutos y el aceite para freír después de 10 minutos, no cambiaron en el deterioro del aceite, pero este último, el aceite para freír después de 15 minutos, estuvo muy cerca del control a cambio. Concluya si los análisis de la purificación de aceite de magnesio y silicio en diferentes momentos de uso, si son satisfactorios, son posibles de utilizar esta función de reutilización de aceite en varias áreas después del uso de silicio de magnesio de color reducido, límite bajo de acidez.

Palabras claves: Procesos físicos, separación, purificación, aceite.

INTRODUÇÃO

Conforme relatado por Peçanha (2014), o conceito de operações unitárias foi criado por Arthur Dehon Little (1863-1935) ao enviar um documento para o presidente do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT). Para este autor as operações unitárias envolviam os processos físicos e químicos, mas com o tempo a definição acabou evoluindo e apenas representando os fenômenos físicos.

Matos (2015) menciona que os métodos de separação são importantes operações unitárias, através das quais se obtém a síntese de produtos, a purificação, e a separação de subprodutos e resíduos, já que essas separações ensejam a comercialização de produtos de alto valor agregado. Esses métodos consistem em separar misturas homogêneas (miscíveis) e heterogêneas (imiscíveis), como o caso da purificação do óleo de fritura, para a reutilização na indústria alimentícia.

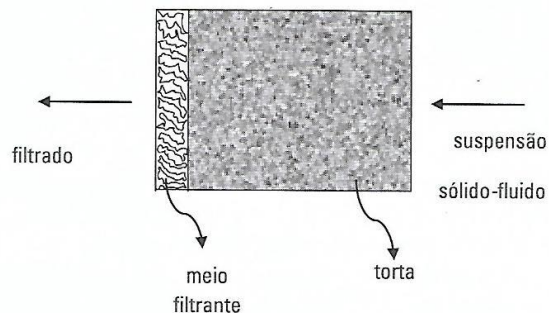
De acordo com Maskan (2003) durante o processo de fritura o óleo passa por algumas alterações, como a mudança da cor amarelo claro para laranja amarronzado e o aumento da viscosidade, como resultado da polimerização, mudanças químicas e, principalmente, da oxidação, que podem prejudicar o alimento através da indução da reação de Maillard, além de aumentar o tempo de cozimento e de dourar o alimento, aumentar a absorção de óleo, o que demonstra a importância do processo de purificação do óleo de fritura na indústria alimentícia.

Entre os métodos pode-se citar a filtração simples, que é um método de separação mecânica de misturas heterogêneas, e a adsorção, que é um método de separação por transferência de massa (CREMASCO, 2010).

A filtração consiste em realizar a separação de particulados presentes num fluido que possua a capacidade de atravessar uma membrana porosa e permeável devido à diferença de tamanho entre a partícula que fica retida e os poros do filtro. É considerada uma separação de suspensões sólido-fluido (CREMASCO, 2010; MATOS, 2015 & PEÇANHA, 2014). A filtração pode ser feita por dois mecanismos:

- Filtração em superfície: neste caso os particulados em suspensão ficam retidos na superfície do meio poroso, formando a “torta” ou “bolo”, que são os materiais retidos, conforme visto na Figura 1.

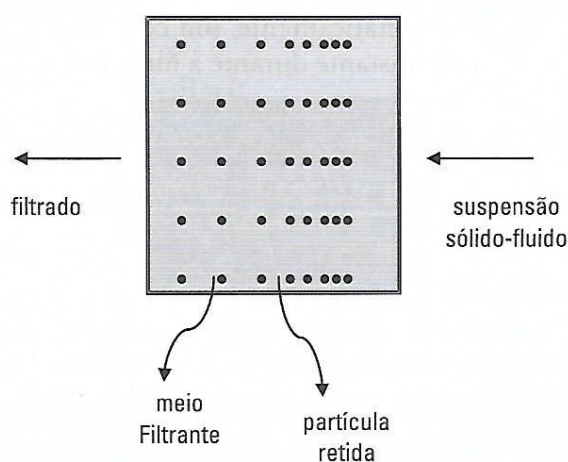
Figura 1 - Mecanismo da filtração em superfície.



Fonte: Peçanha (2014).

- Filtração em profundidade: por este mecanismo os filtros são mais porosos e mais grossos e, desta forma, o material que ficará retido penetra mais profundamente no filtro, conforme Figura 2. E o processo irá parar devido com a obstrução dos poros, impondo a necessidade da substituição do filtro. Este processo é conhecido como colmatagem. E vários mecanismos podem estar envolvidos, não sendo exclusivamente dependente das características do filtro e sim das características químicas do fluido, do sólido, e do meio filtrante (PEÇANHA, 2014).

Figura 2 - Mecanismo da filtração em profundidade.



Fonte: PEÇANHA (2014).

Enquanto a adsorção consiste na transferência da massa de um ou mais constituintes presente no fluido para a superfície do material adsorvente. Esse processo ocorre devido às afinidades que ocorrem entre os materiais, sendo que essas afinidades podem ocorrer devido à força de *Van der Waals* ou troca iônica, no qual o componente ficara retido com o material adsorvente, devido a carga que ele apresente (FOUST et al, 1982; Coulson & Richardson, 1982 apud PICCIN et al, 2015). Na Tabela 1, podemos notar as diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 1 - Diferenças entre a adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	Calor de adsorção $> 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Há somente formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Acontece também há altas temperaturas
Adsorvente quase não é afetado	Instantânea
	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: BARROW, CASTELLAN & TAMBOSI (1982, 1986, 2008 apud ANTUNES, 2011).

Além disso, existem três mecanismos distintos, conforme explica DO (1998 apud NASCIMENTO et al 2014):

- Estérico: os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais.
- Equilíbrio: têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos.

- Cinéticos: está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes.

Maskan & Magci (2003) mencionam que o silicato de magnésio é muito utilizado como adsorvente no processo de purificação do óleo de fritura devido as suas propriedades de redução da viscosidade, cujo aumento é um indicativo da formação de polímeros, e da recuperação da cor original do óleo usado.

Desta forma, este estudo teve como objetivo demonstrar a importância dos estudos das operações unitárias e seus conceitos envolvidos na área de alimentos através da prática experimental, purificação de óleo de fritura, já que ela possui, conforme relatado por Uchôa (2012), supra importância na construção do conhecimento científico, pela observação dos processos envolvidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado na Faculdade de Tecnologia de Piracicaba Deputado Roque Trevisan, na cidade de Piracicaba/SP, com as atividades desenvolvidas nos Laboratórios de Química, e será detalhado a seguir:

Reagentes e materiais

Utilizou-se os seguintes reagentes: silicato de magnésio P.A, floroglucinol, álcool etílico absoluto P.A, ácido clorídrico P.A. Os seguintes materiais foram utilizados: tubos de ensaio, balão volumétrico de 25 mL, funil de vidro com haste curta, haste de ferro, argola, agitador magnético, pipeta graduada 1 mL, béqueres de 100 mL, pipeta graduada 5 mL, pipeta graduada 10 mL, 01 balança analítica com precisão de 0,1 mg e óleo de fritura antigo que estava disponível no laboratório. Além disso, adquiriu-se 1 litro de óleo de soja como amostra controle.

Métodos

- a) Preparação das soluções

A solução de floroglucinol foi preparada com 8,3 mL de ácido clorídrico, 0,3375 g de floroglucinol e avolumou no balão de 25 mL com álcool etílico absoluto, sendo mantida em ambiente escuro até o seu uso.

b) Teste de Kreis

Para aplicação das operações unitárias de filtração simples e adsorção, utilizou-se o teste de Kreis, que é um método qualitativo para medição do índice de ranço de óleos e gorduras descrito por Araújo (2001), com adaptação da substituição do uso do éter etílico pelo álcool etílico absoluto, e com o aparecimento da coloração vermelha ou rósea (pois a intensidade da cor aumenta com a deterioração do lipídeo) devido a reação do floroglucinol com produtos da degradação do peróxido em meio ácido ou produtos de oxidação do óleo ou da gordura.

Segundo Lutz (1985 apud Guimarães, 2016) o método é válido para avaliação lipídica em estado líquido, em que o aparecimento da coloração vermelha ou rósea se dá devido à presença de aldeído malônico ou epidrínico.

c) Procedimento experimental

No primeiro momento da parte experimental, utilizou-se 2 tubos de ensaios, onde se colocou 1 mL de amostra do óleo novo em um tubo de ensaio, e em outro igual quantia de óleo de fritura, adicionando-se em ambos: 5 mL de ácido clorídrico, depois, 0,5 mL da solução de floroglucinol e ao final, agitando-os vigorosamente por alguns segundos e aguardando-se o repouso por 1 minuto.

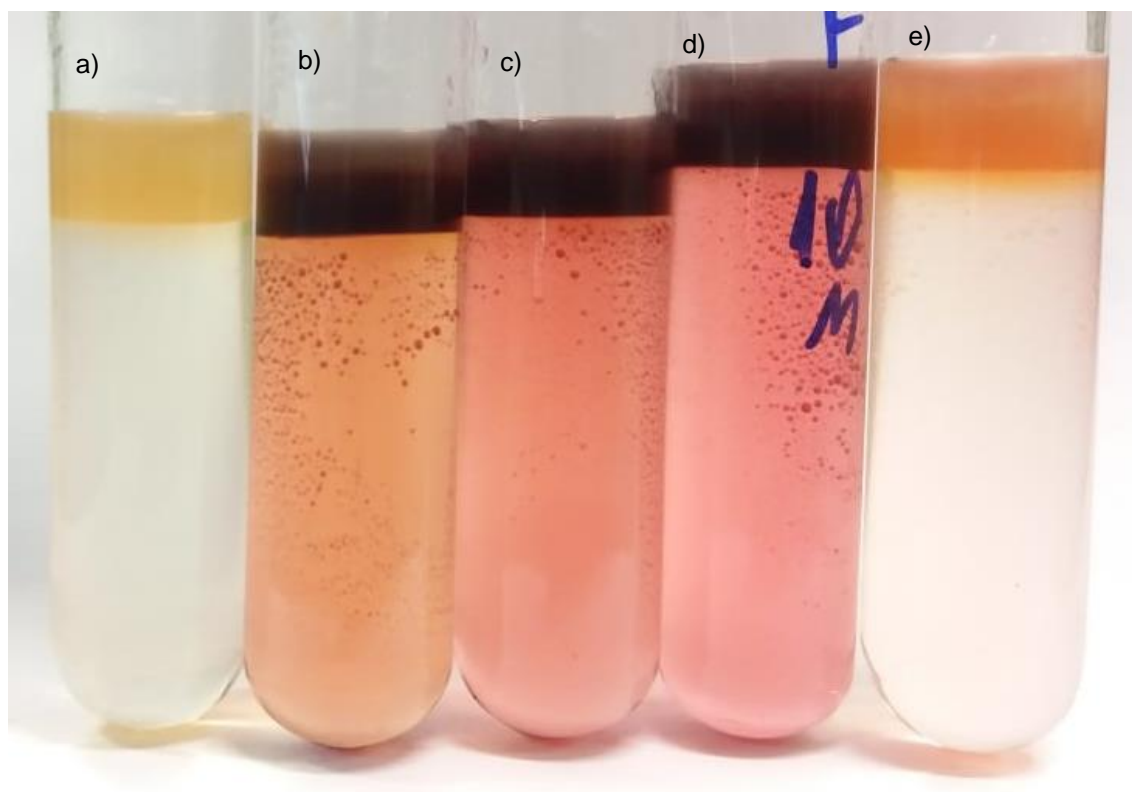
No segundo momento da parte experimental, colocou-se em 3 béqueres 50 mL do óleo de fritura em cada, adicionando-se depois 5 g de silicato de magnésio e deixando-se em agitação por 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos, respectivamente.

Por fim realizou-se a filtração simples de cada béquer, seguindo-se procedimento idêntico à etapa inicial da parte experimental. Isto é, retirou-se 1 mL de cada béquer, formando mais três tubos de ensaios e nos quais foram agora adicionados 5 mL de ácido clorídrico e 0,5 mL da solução de floroglucinol, procedendo-se a agitação e deixando-os em seguida em repouso.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao realizar o teste de Kreis, conforme a Figura 3, constatou-se que o óleo novo (Figura 3.a) teve ausência da coloração vermelha ou rósea, dando assim negativo para o teste de Kreis o que era esperado, já que é amostra controle. Já as amostras 3.b, 3.c, 3.d e 3.e apresentaram a coloração vermelha ou rósea, significando positivo para o teste. Na amostra 3.b pode-se observar que a coloração é bem mais intensa que as outras amostras. E isso se explica pelo fato de ser ela de óleo de fritura. Nas amostras 3.c e 3.d a alteração de cor é quase imperceptível mostrando que a utilização do silicato de magnésio sobre agitação para purificar na aplicação de 5 e 10 minutos (respectivamente), não altera as características de deterioração do óleo.

Figura 3 - Reação de Kreis. a) Óleo comercial; b) Óleo de fritura; c) Óleo de fritura após 5 minutos; d) Óleo de fritura após 10 minutos; e) Óleo de fritura após 15 minutos.

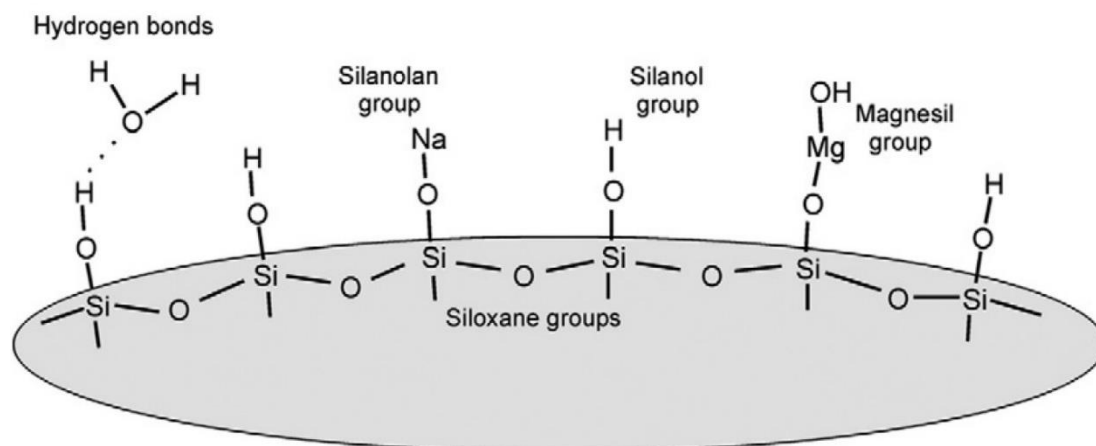


Fonte: Autores

Por fim, na amostra 3.e, pode-se observar que a intensidade da coloração é bem menor que amostra 3.b, chegando próximo da amostra controle (Figura 3.a), o que evidencia que a purificação do óleo de fritura deve ser superior aos 15 minutos em agitação e contato com o silicato de magnésio. No caso específico, houve a adição de silicato de magnésio na proporção de 10% da massa de óleo, mas que se recomenda pelo menos a adição na proporção de 1% da massa, segundo ensina Manique (2011), observando-se porém que não basta a mera adição e, portanto, que é imprescindível o tempo de agitação para um contato mais íntimo das substâncias que serão adsorvidas na superfície do silicato de magnésio.

Conforme relatado por Rashid et al (2011) a eficiência do silicato de magnésio se dá devido aos grupos de hidroxilas livres, que são grupos altamente reativos, proporcionando a adsorção com compostos orgânicos, permitindo que aja reações facilmente com vários substitutos desses radicais, assim permitindo um grande potencial de modificação da superfície, conforme visto na Figura 4. Devido essa gama de sítios ativos que o silicato de magnésio possui, ele permite ser usado para regeneração de óleos de frituras e purificação de biodiesel. E é amplamente utilizado para adsorver componentes orgânicos, lipídios e cor.

Figura 4 - Funcionalidades da superfície do silicato de magnésio.



Fonte: RASHID et al (2011).

CONCLUSÃO

Conclui-se, com o emprego de operações unitárias para as análises realizadas, que é possível a purificação do óleo de fritura com a aplicação do silicato de magnésio a partir do tempo mínimo de quinze minutos - sujeita ainda a avaliação quantitativa do índice de acidez e da proporção desse reagente em relação à massa a ser purificada.

As análises mostraram-se satisfatórias, indicando ser possível se utilizar desse recurso de reaproveitamento de óleo em diversas áreas. Elas apresentaram diminuição na coloração, indicando diminuição do nível de acidez. Não foram realizados testes quantitativos para o nível de acidez, notadamente em relação ao que seria adequado para consumo humano, podendo servir, para outros fins, como por exemplo, a fabricação do sabão líquido ou em pedra.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, M. *Utilização do bagaço da uva isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/707/Dissertacao%20Marjore%20Antunes.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 19 de maio de 2019.

ARAÚJO, J. M. A. *Química de Alimentos – Teoria e Prática*. Viçosa: UFV, Impr. Univ. 2001. p. 415.

CREMASCO, M. A. *Vale a pena estudar engenharia química*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

FOUST, A. S. et al. *Princípios das operações unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. P. 670.

GUIMARÃES, P. V. *Caracterização de embalagens pet com aditivos absorvedores de raios UV*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016. Disponível em: <https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/bitstream/tede/1058/5/DISSERTA%C3%87%C3%83O%20Paulo%20Vitor%20Guimar%C3%A3es%202016.pdf>. Acesso em: 05 de junho de 2019.

MANIQUE, M. C. *Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/30830/000780706.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 05 de junho de 2019.

Bioenergia em revista: diálogos, ano 9, n. 2, julh./dez. 2019. P. 23-34.

Gomes, Winston Pinheiro Claro; Alves, Rita de Cassia Malho; Benetole, Bianca Martins; Pazetti, Manoela Camargo; Harder, Marcia Nalesso Costa

Operações Unitárias envolvidas na purificação de óleo de fritura

MASKAN, M. Change in colour and rheological behaviour of sunflower seed oil during frying and after adsorbent treatment of used oil. *European Food Research and Technology*, 218 (1), 20–25. 2003.

MASKAN, M.; BAGCI, H. Effect of different adsorbents on purification of used sunflower seed oil utilized for frying. *European Food Research and Technology*, 217 (3), 215–218. 2003.

MATOS, S. P. de. *Operações Unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos*. 1. Edição. São Paulo: Érica, 2015.

NASCIMENTO, R. F. do et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. P. 256. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 19 de maio de 2019.

PEÇANHA, R. P. *Sistemas particulados#*: operações unitárias envolvendo partículas e fluidos. 1ª edição, p. 424. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

PICCIN, J. S. et al. *Purificação de biodiesel por adsorventes: uma revisão*. Vetor, Rio Grande, v. 25, n. 2, p. 68-75, 2015. Disponível em: <https://periodicos.furg.br/vetor/article/view/4893>. Acesso em: 19 de maio de 2019.

RASHID, I. et al. Magnesium Silicate. In: BRITAIN, Harry G. (Orgs.). *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*. V. 36. Elsevier, 2011. Cap.7, p. 241-285. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387667-6.00007-5>. Acesso em: 12 de junho de 2019.

UCHÔA, A. M. et al. Passando um “cafezinho”: misturas e separação de misturas a partir de experimento com materiais do cotidiano. *Vivências*, v. 8, n. 14: p. 181–191, 2012. Disponível em: http://www2.reitoria.uri.br/~vivencias/Numero_014/artigos/artigos_vivencias_14/n14_17.pdf. Acesso em: 05 de junho de 2019.

1 Winston Pinheiro Claro GOMES é Graduando em Tecnologia em Alimentos na Faculdade de Tecnologia de Piracicaba - Centro Paula Souza, onde é estagiário no Laboratório de Cromatografia sendo que no período de agosto de 2018 até dezembro de 2018 teve a orientação da MSc. Fabiana Yoshinaga e Dra. Ana Lúcia Piedade Sodero Martins Pincelli e a partir de fevereiro de 2019 passa a ser orientado pela Dra. Gisele Gonçalves Bortoleto, onde a partir de agosto de 2019 passar se aluno de Iniciação Científica no projeto "Análise de álcoois superiores em cervejas artesanais por Cromatografia Gasosa empregando Headspace" e também é estagiário no Laboratório de Biotecnologia, orientado pela Dra. Daniela Defavari do Nascimento. Graduado em Tecnologia Têxtil pela Faculdade de Tecnologia de Americana - Centro Paula Souza, em dezembro de 2010, com o título "Como ter uma confecção de toalha de mesa e pano de prato, eficiente e com o maior retorno possível em pequeno prazo", onde foi bolsista pelo "Programa de Iniciação Científica e Tecnológica para Micro e Pequenas Empresas - BITEC" na Europa Indústria Têxtil LTDA no período de julho de 2008 à fevereiro de 2009 em Americana, SP. Atualmente é professor nos cursos técnico na Faculdade de Americana – FAM.

2 Rita de Cassia Malho Alves é discente do curso de Tecnologia de Alimentos – FATEC Piracicaba Dep. “Roque Trevisan” – Centro Paula Souza.

3 Bianca Martins Benetole é discente do curso de Tecnologia de Alimentos – FATEC Piracicaba Dep. “Roque Trevisan” – Centro Paula Souza.

4 Manoela Camargo Pazetti é discente do curso de Tecnologia de Alimentos – FATEC Piracicaba Dep. “Roque Trevisan” – Centro Paula Souza.

5 Marcia Nalesso Costa Harder possui graduação em Engenharia Agrônômica pelo Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal (2002), mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade de São Paulo (2005) e doutorado em Ciências (Energia Nuclear na Agricultura) pela Universidade de São Paulo (2009). Atualmente é coordenadora da Faculdade de Tecnologia de Piracicaba e professor de ensino superior PIII do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza. Tem experiência na área de Agronomia, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Análise Sensorial, Técnicas de Conservação e Processamento de Alimentos, Operações Unitárias, Aplicações Industriais de Radioisótopos, Biocombustíveis, atuando principalmente nos seguintes temas: biocombustíveis, bioetanol/açúcar, análise sensorial e suas aplicações, irradiação de alimentos, processamento e conservação de alimentos, operações unitárias, plantas medicinais e alimentos funcionais, ecossustentabilidade.