

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

**JÉSSICA MENEGHINI DE AQUINO**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA VIRGEM E PÓS CONSUMO COM  
ANIDRIDO MALEICO**

**CAXIAS DO SUL**  
**2018**

**JÉSSICA MENEGHINI DE AQUINO**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA VIRGEM E PÓS CONSUMO COM  
ANIDRIDO MALEICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade de Caxias do sul, como requisito parcial à aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador(a): Prof. Dr. Matheus Poletto.

**CAXIAS DO SUL**

**2018**

**JÉSSICA MENEGHINI DE AQUINO**

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA VIRGEM E PÓS CONSUMO COM ANIDRIDO MALEICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química, da Universidade de Caxias do Sul, como requisito parcial à aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso.

**Aprovado(a) em**

**Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul – UCS

---

Prof. Dr. Diego Piazza  
Universidade de Caxias do Sul – UCS

---

Prof. Me. Tomás Augusto Polidoro  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família por terem iniciado a minha educação e sempre estarem presentes nela e por terem me dado os principais ensinamentos da Vida

Agradeço ao meu orientador Professor Matheus Poletto pela disposição e paciência direcionadas a mim e ao auxílio com seu conhecimento e experiência.

Agradeço aos membros da banca por terem concordado em contribuir para o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus colegas de curso pela consideração e também pelos ensinamentos durante o nosso tempo de estudo juntos, especialmente ao Lucas Antônio Fantinel por ter me ajudado sempre e ter continuar ao meu lado mesmo sendo difícil às vezes e principalmente pelo apoio na realização do presente trabalho.

Agradeço também aos professores do curso de engenharia química pelas disciplinas ofertadas e o ensinamento apresentado

*“O primeiro dever da inteligência  
é desconfiar dela mesma.”*

**Albert Einstein**

## RESUMO

Milhões de litros de óleo de soja são consumidos diariamente em todo mundo e, geralmente são descartados em locais inadequados podendo causar muitos problemas para o meio ambiente. O óleo de soja pode ser utilizado em diversas outras finalidades como, por exemplo, na produção de sabão e biodiesel, além de quando modificado com um compatibilizante altamente reativo, no caso, o anidrido maleico, ser um potencial aditivo para materiais poliméricos. Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo modificar o óleo de soja utilizado três vezes em processo de fritura, comparando-o com o óleo de soja virgem, para possível utilização futura como plastificante e compatibilizante de polímeros termoplásticos ou compósitos poliméricos, bem como avaliar suas características após a modificação. Para isso realizou-se a maleinização do óleo de soja virgem e de óleo de soja pós consumo com o anidrido maleico e, através das amostras obtidas analisou-se o índice de acidez, a viscosidade e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na análise de FTIR foi observado o surgimento de novas bandas nos espectros dos óleos modificados, representando novas ligações de grupos anidridos ligados às cadeias dos óleos. O índice de acidez também aumentou para os óleos maleinizados quando comparados aos óleos antes da sua modificação, tendo um aumento de 28% para o óleo virgem e modificado e de 11,8% para o óleo de soja pós consumo e modificado pós consumo. Houve também, um aumento da viscosidade de 41% em relação ao óleo virgem ao modificado e de 25% em relação ao óleo usado e modificado. Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que tanto o óleo de soja virgem modificado como o óleo de soja pós-consumo modificado apresentam potencial para serem utilizados como aditivos plastificantes ou compatibilizantes, tanto em polímeros termoplásticos quanto em materiais compósitos poliméricos, uma vez que apresentaram propriedades compatíveis para esses fins.

**Palavras-chave:** Anidrido maleico. Modificação. Óleo de soja.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	3
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	5
2.1 ÓLEO DE SOJA.....	5
2.2 MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ANIDRIDO MALEICO .....	7
<b>2.2.1 Resultados obtidos na literatura para a modificação de óleos com anidrido maleico</b>	12
2.3 UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA .....	16
2.4 UTILIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PÓS CONSUMO .....	17
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
3.1 MATERIAIS .....	21
3.2 METODOLOGIA.....	21
<b>3.2.1 Modificação do óleo de soja com anidrido maleico</b> .....	22
<b>3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	23
<b>3.2.3 Determinação do índice de acidez dos óleos vegetais</b> .....	23
<b>3.2.4 Determinação da viscosidade</b> .....	24
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	25
<b>4.1.1 Análise de viscosidade</b> .....	29
<b>4.1.2 Análise de Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	25
<b>4.1.3 Determinação do índice de acidez dos óleos vegetais</b> .....	27
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	29
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	31
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	32

## 1 INTRODUÇÃO

O óleo de soja, por ser um dos óleos vegetais mais utilizados do mundo, que, de acordo com dados de 2007, utilizaram-se cerca de 35 milhões de toneladas entre setor industrial e doméstico e em 2017, sua produção chegou a aproximadamente 351 milhões de toneladas, o que resultou em elevada quantidade de resíduos na natureza. Com base nisso, torna-se importante realizar estudos a fim de se buscar maneiras de se reutilizar resíduos desses óleos, para que os mesmos não sejam descartados no meio ambiente. (DESER, 2007; EMBRAPA, 2017).

Estabelecimentos alimentícios, tais como cozinhas públicas, hospitais e escolas utilizam, diariamente, esse óleo para consumo. Com o aquecimento do óleo, muitos compostos de degradação são produzidos, modificando suas qualidades sensoriais e nutricionais, podendo chegar a níveis inviáveis para a produção de alimentos, necessitando assim o descarte do óleo. Assim, uma grande parte de óleo de soja pós-consumo é, geralmente, rejeitada em ralos de pias, lixeiras ou em outros locais inadequados. Quando eliminado dessa forma, o óleo de soja pode chegar aos mananciais, contaminando os rios, pois o óleo, normalmente, fica disperso na superfície, o que impede a entrada de luz que alimenta os fitoplâncton, organismos essenciais para a cadeia alimentar aquática, desequilibrando suas condições de vida. Além disso, pode contribuir para o mau funcionamento das estações de tratamento de água e esgoto, encarecendo seu processo. Em contato com o solo, pode impermeabilizá-lo, dificultando a infiltração das águas das chuvas e causando entupimentos das tubulações de esgotos, o que pode resultar em enchentes (BÓSIO, 2014; BOTARO, 2009).

A composição química do óleo de soja inclui, principalmente, triglicerídeos, que são ésteres derivados de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol, mostrando assim que são substratos em potenciais para a obtenção de polímeros oriundos de fontes renováveis, como substitutos aos derivados de petróleo, com a função de compatibilizante, por exemplo, quando modificado com anidrido maleico. Os ácidos graxos contêm de 4 a 24 átomos de carbonos saturados e insaturados, dentre eles o ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico. Com o aumento do consumo de óleos comestíveis no país e no mundo, tornam-se fundamentais outros métodos de uso desses componentes, como já são usados para fabricação de sabão, através da reação de saponificação, e geração de biodiesel.

Ademais, alterando-se suas propriedades, o óleo de soja pode ser aplicado em polímeros, com o intuito de melhorar suas características, atuando como plastificante ou compatibilizante, por exemplo (MONTE et al., 2015).

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo promover a modificação do óleo de soja com anidrido maleico para avaliar suas propriedades como possível aditivo de fonte renovável, para ser utilizado futuramente em materiais poliméricos e compósitos, com a intenção de diminuir a quantidade de óleo descartado em locais inadequados e, gerar à indústria química um aditivo renovável.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Modificar o óleo de soja com anidrido maleico através da maleinização do óleo de soja e avaliar seu potencial para sua utilização como plastificante e compatibilizante em polímeros termoplásticos.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se alcançar o objetivo geral, serão avaliados os seguintes objetivos específicos:

- a) avaliar a modificação química do óleo de soja por meio de espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- b) determinar índice de acidez do óleo de soja virgem e pós-consumo e os óleos modificados;
- c) determinar a viscosidade dos óleos antes e após a sua modificação;
- d) avaliar se a modificação química do óleo de soja com anidrido maleico é mais efetiva utilizando óleo de soja virgem ou resíduo de óleo de soja obtido após o processo de fritura e identificar características que podem mostrar se os óleos podem ser utilizados como aditivos de materiais poliméricos;

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja é o óleo vegetal mais consumido e com maior produção no mundo. Ele possui muitos benefícios à saúde, além de, comercialmente, possuir uma ampla variedade de produtos. O mesmo pode prevenir entupimentos de artérias e veias e, além disso, é rico em Ômega 3 e Ômega 6, os quais ajudam a regular o metabolismo. Por possuir grande quantidade de Vitamina B, auxilia na digestão, facilitando-a. O óleo de soja é consumido no mundo todo devido a sua ampla variedade de usos e benefícios (KARASULU et al., 2011).

O óleo de soja é composto de gorduras em forma de triglicerídeos, compostos pela junção de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (BÓRIO, 2014). Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos formados por uma cadeia usualmente linear e alifática. Além da sua estrutura básica, as cadeias podem possuir insaturações, hidroxilas e epóxidos, como exemplo de outras funcionalidades. Normalmente, cada óleo vegetal possui um ácido graxo majoritário, o qual confere a maior parte das propriedades físico-químicas do óleo, sendo o majoritário do óleo de soja o ácido linoleico com um percentual de 48 a 58% (FERREIRA, 2012).

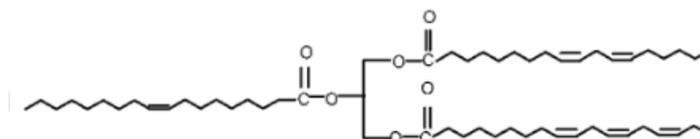
Por possuir alto teor de ácido linolênico e oleico, a estabilidade do óleo de soja é limitada quanto a sua oxidação, sendo esse óleo um triglicerídeo, ou seja, triésteres de glicerol com cadeias longas de ácidos graxos, que variam de acordo com sua composição, comprimento de cadeia, insaturações e variações de temperatura. Os óleos triacilglicerídios simples são os que possuem, nas três posições, o mesmo tipo de ácido graxo. No entanto, a variação dos triglicerídeos, normalmente, é mista, contendo dois ou mais tipos de ácidos graxos no óleo de soja (ERNZEN, 2015). Na Tabela 1, podem-se verificar as propriedades típicas do óleo de soja e na Figura 1 pode-se visualizar a representação estrutural típica do óleo de soja.

Tabela 1 - Propriedades típicas do óleo de soja.

Propriedades	Resultados típicos
Densidade	0,9165 - 0,9261 g.cm <sup>-3</sup>
Capacidade de calor calorífico	0,448 cal.(g.°C) <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	0,6 °C
Ponto de névoa	-9 °C
Ponto de escoamento	-16 °C
Calor de combustão	9388 - 9450 cal.g <sup>-1</sup>
Coeficiente de transferência de calor	269,7 W.(km <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup> a 180 °C
Tensão superficial a 30 °C	0,0276 N.m <sup>-1</sup>
Viscosidade 20 °C	58,5 - 62,2 cP
Índice de refração nD 20 °C	1,4733 - 1,4760
Pressão de vapor	1 μ a 254 °C
Calor de vaporização	44,2 cal.mol <sup>-1</sup>
Resistividade elétrica a 24 °C	
Seco	23,7 Tohm.cm
Saturado em água	7,25 Tohm.cm
Ponto de fumaça	~ 245 °C
Ponto de ignição	~ 324 °C
Ponto de queima	~ 360 °C

Fonte: Ernzen (2015).

Figura 1- Representação estrutural típica do óleo de soja.



Fonte: Can; Wool; Küsefoğlu (2006).

O processo de industrialização do óleo de soja divide-se em, basicamente, duas etapas: o refino do óleo e a produção do óleo bruto e farelo proteico. O grão da soja é, inicialmente, preparado para o esmagamento, passando por uma pré-limpeza onde adquire umidade necessária para que o mesmo não amasse ou triture, sendo o ideal a quebra do grão de 4 a 8 pedaços. Após a quebra, o grão passa por um processo que retira a casca e, posteriormente, é acondicionado para a laminação e extração. No extrator, a soja entra em contato com um solvente para depois ser evaporado e separar o óleo bruto resultante. Esse óleo é refinado em quatro etapas: a primeira é conhecida como degomagem, onde se removem fosfolípidos e gomas, arrastando metais consigo; a segunda etapa é a de neutralização que, juntamente com hidróxido de sódio ou potássio, obtém-se óleo sem

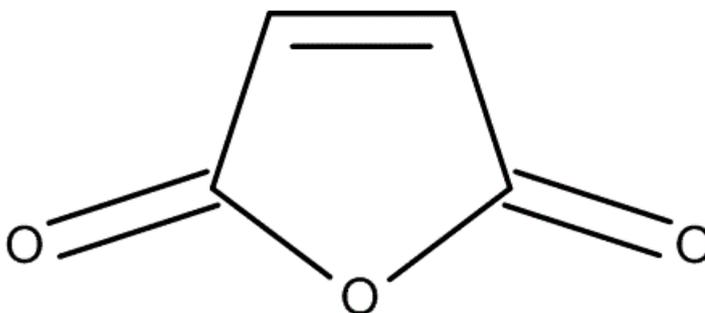
acidez; posteriormente, realiza-se a fase de branqueamento do óleo, que remove os pigmentos utilizando clarificantes ou carvão natural e, por último, a desodorização, a qual elimina os compostos que possuem sabor ou odor não característico ao óleo. Após a última etapa, o óleo de soja encontra-se pronto para consumo (MANDARIO; ROESSIG; BENNASSI, 2005).

Segundo Cavalcante (2016), para caracterizar óleos, ésteres e biolubrificantes é preciso estudar e analisar diversos parâmetros importantes, entre eles destacam-se, o índice de iodo, que serve como um indicador para o grau de insaturações presentes, o índice de peróxido, o qual atua como avaliador de peróxidos orgânicos resultantes da rancificação de gorduras e óleos, o teor de umidade, que mostra a estabilidade do óleo, uma vez que, quanto maior a quantidade de água menos estável o óleo fica, podendo alterar características e resultar em problemas como desgastes, corrosão, entre outros e o índice de acidez, o qual avalia a decomposição do óleo, ou gordura, inicialmente e, posteriormente, o grau de conservação dos mesmos. Ademais, a viscosidade está associada com a resistência do fluido frente à deformação por cisalhamento, estando essa propriedade dos óleos diretamente ligada à mudança de temperatura e com a quantidade de insaturações.

## 2.2 MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ANIDRIDO MALEICO

O anidrido maleico também é conhecido como cis-anidrido butenóico, 2,5-furanodiona ou anidrido toxílico. Possui a aparência de cristais sólidos ou tabletes e não possui coloração. Sua fórmula molecular é  $C_4H_2O_3$ . Outros dados importantes de se conhecer do anidrido maleico são a temperatura de ebulição, a qual se encontra em torno de  $200^{\circ}C$ , e o ponto de fusão, entre  $57$  a  $60^{\circ}C$ , além de ser insolúvel em água. Esse composto causa queimaduras na pele e pode ser prejudicial caso o mesmo seja ingerido. Os principais usos do anidrido maleico são: aplicações com resinas sintéticas para pinturas e cosméticos, resina de poliéster insaturada, como plastificante, em sínteses orgânicas, em surfactantes e na parte química para agricultura. A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural do anidrido maleico (CETESB,2010).

Figura 2 - Fórmula estrutural do anidrido maleico.



Fonte: Merck (2018).

O anidrido maleico é amplamente utilizado como um compatibilizante em misturas poliméricas imiscíveis. Esse composto é altamente reativo com radicais livres, em presença de um catalisador, como o 2,5-dimetilhexano, por exemplo, ademais, o grupo anidrido pode reagir com hidroxilas, as quais estão presentes nas moléculas de triglicerídeos, formando ligações estéricas (SUN, 2005).

Como os óleos vegetais possuem diferentes funcionalidades de acordo com sua estrutura química, os mesmos propiciam diversos tipos de reações e alterações químicas que vêm sendo estudadas para aumentar a reatividade dos óleos vegetais para usos diversificados na indústria, dentre elas está a reação de maleinização. Ocorre, nela, a adição de um composto insaturado, no caso, o anidrido maleico, na insaturação presente na estrutura do óleo, produzindo, assim, o óleo maleinizado (MAIA; FERNANDES, 2016).

Como dito anteriormente, a composição química do óleo de soja inclui, principalmente, triglicerídeos, que se caracterizam como ésteres derivados de ácidos graxos e glicerol. A presença de insaturações permite a modificação química do óleo de soja, tendo esse cadeias longas de 3 a 6 ligações duplas por mol, podendo essas serem conjugadas ou não. Os ácidos graxos contêm entre 4 a 24 átomos de carbonos saturados e insaturados, dentre eles o ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico. A Tabela 2 demonstra as estruturas químicas dos ácidos mais comuns que podem ser encontrados nos óleos vegetais (ERNZEN, 2015).

Tabela 2 - Fórmula estrutural dos principais ácidos graxos encontrados na natureza.

Nome	Fórmula	Estrutura
Ácido Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_2(CH_2)_{12}COOH$
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Ácido Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-C=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido $\alpha$ -Eleosteárico	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido Ricinoleico	$C_{18}H_{32}O_3$	$CH_3(CH_2)_4CH-CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido Venólico	$C_{18}H_{32}O_3$	$CH_3(CH_2)_4CH-CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ácido Licânico	$C_{18}H_{28}O_3$	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_4C-(CH_2)_2COOH$

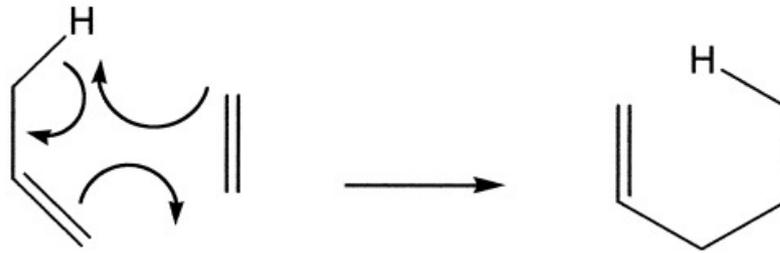
Fonte: Ernzen (2015).

A composição dos ácidos graxos pode variar e depende, principalmente, do tipo de planta que será extraído, das condições de crescimento das plantas, da estação do ano e tipo de solo, bem como, contribuem com cerca de 96% do peso total de uma molécula de triglicerídeo do óleo de soja (REIZNAUTT, 2008).

Para ocorrer a maleinização do óleo de soja, podem-se utilizar reações de Diels-Alder, a partir de radicais livres ou ácido de Lewis. A fim de se gerar radicais livres, podem ser utilizados como iniciadores o peróxido de dicumila ou o peróxido de benzoila, que acarretam na diminuição da temperatura de reação, podendo reduzir de 190°C para 110°C. Quando não há iniciadores de radicais livres, a reação de Diels-Alder inicia via eno, a qual é favorecida a baixas temperaturas (ERNZEN, 2015).

Um caso de reação de maleinização de ésteres ácidos graxos monoinsaturados requer uma temperatura de reação de, aproximadamente, 200°C e uma reação eno, o que resulta na adição de um grupo de anidrido succínico na posição alílica do óleo. O mecanismo de reação envolve uma mudança da posição alílica de um hidrogênio a uma ligação enófila de duas moléculas, como mostrada na Figura 3 (EREN; KÜSEFOĞLU; WOOL, 2003).

Figura 3 - Representação da reação eno entre o ácido graxo e o anidrido inserido.



Fonte: Eren; Küsefoğlu; Wool (2003).

Para um caso de duplas insaturações, nos ácidos graxos não conjugados, os quais ocorrem naturalmente entre os isômeros dos óleos vegetais, a reação eno muda de lugar e resulta numa conjugação de duas ligação duplas, trans-trans isômeros. Numa reação Diels-Alder, para esse isômero, é possível utilizar uma temperatura em torno de 80°C. O ácido de Lewis serve como catalisador na reação de maleinização do óleo de soja, diminuindo assim sua temperatura de reação. O que acontece é que as duas ligações duplas possuem duas posições alílicas, podendo apenas uma delas sofrer uma reação eno, obtendo-se, desse modo, vários isômeros de posição do anidrido se ligando à cadeia do óleo (EREN; KÜSEFOĞLU; WOOL, 2003).

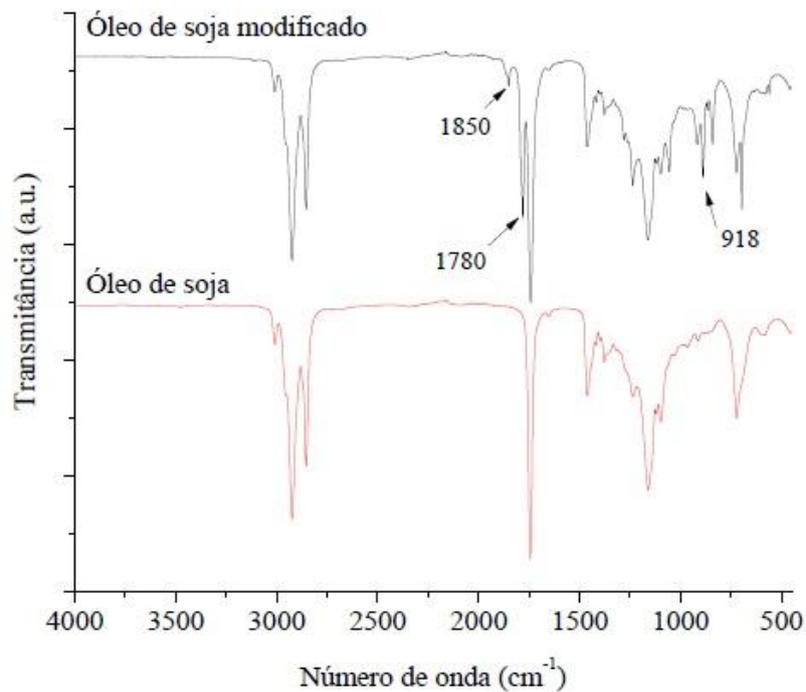
Na modificação do óleo de soja com anidrido maleico, a adição desse anidrido pode ocorrer de três diferentes formas. A primeira pela adição via eno, ocorrendo a baixas temperaturas, a segunda pela reação de Diels-Alder, com a adição de radicais livres e a terceira forma, quando há muitos iniciadores de radicais livres formando ligações cruzadas entre os ácidos graxos. As três formas de ligação estão contidas na Figura 4 (TRAN et al., 2005).





horas. Para a análise de FTIR, na Figura 7 pode-se observar o surgimento de três novas bandas no espectro do óleo modificado em relação ao óleo puro, mostrando assim as deformações simétricas e assimétricas do anidrido inserido, sem visualização de deformações com –OH, ou seja, o anidrido presente permaneceu intacto.

Figura 7 - Espectro de FTIR para amostras de óleo de soja e de óleo de soja maleinizado



Fonte: Erzen (2015).

Na determinação do índice de acidez houve uma grande variação no índice para o óleo de soja puro, com valores de  $1,16 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  de óleo e para SOMA  $54,3 \text{ mg KOH.g}^{-1}$  de óleo. Essa variação ocorreu por conta dos grupos ácidos oriundos do anidrido na reação. Na determinação de duplas ligações, os resultados encontrados foram de  $4,5 \text{ mol de duplas.mol}^{-1}$  de triglicerídeos para o óleo puro e de  $4,27 \text{ mol de duplas.mol}^{-1}$  de triglicerídeos para o SOMA, mostrando, assim, que houve um consumo de duplas ligações durante a modificação do óleo (ERNZEN, 2015).

Mistri et al. (2011) avaliaram a modificação do óleo de mamona com anidrido maleico, inicialmente, com uma proporção de três mols de anidrido maleico para um mol de óleo de mamona, a partir de análises de FTIR e da determinação do índice de acidez. A reação durou 4 horas. Na análise de FTIR para o óleo de mamona puro, obtiveram-se valores de bandas de ligações –OH no valor de  $3450 \text{ cm}^{-1}$  e valores de pico para ligações –C=C- de  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Após a modificação, os valores de bandas de ligações de –OH decresceram,

enquanto os valores de pico de ligações  $\text{C}=\text{C}$  aumentaram. Pode-se observar também que não há nenhum pico correspondente a anidridos cíclicos, entre  $1779\text{ cm}^{-1}$  e  $1849\text{ cm}^{-1}$ , indicando, dessa forma, que quase todo o anidrido foi consumido durante a reação de modificação.

O índice de acidez, inicialmente, para o óleo de mamona era de, aproximadamente,  $111\text{ g KOH.kg}^{-1}$  de óleo. Após duas horas de reação, foram encontrados valores de, aproximadamente,  $143\text{ g KOH.kg}^{-1}$  de óleo, devido a presença de ácidos livres provenientes do anidrido inserido e, ao final da reação, encontrou-se valores de  $110\text{ g KOH.kg}^{-1}$  de óleo, a acidez diminuiu em virtude dos ácidos livres formarem dímeros, trímeros ou oligômeros (MISTRI et al., 2011).

Maia e Fernandes (2016) realizaram análises da modificação de óleo de mamona com anidrido maleico, em um tempo de 3 horas, com temperatura inicial de  $25^\circ\text{C}$  e com aquecimento reacional. A proporção utilizada foi de um mol de óleo de mamona para um mol de anidrido maleico e utilizou-se iniciadores de peróxido de benzoila (BPO) e di-terc-butil (DTBP), com diferentes razões mássicas. Na análise de FTIR, pode-se avaliar se existem ou não picos a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , a fim de se verificar a conversão do anidrido. Para verificar essas conversões, considerou-se que apenas um  $\text{-OH}$  da molécula do óleo de mamona foi substituído pela molécula de anidrido maleico. Essa conversão foi obtida através da equação 1.

$$\text{CONVERSÃO} = \frac{A_i - A_t}{A_i - A_{om}} \quad (1)$$

Onde “ $A_i$ ” é a absorbância da mistura óleo de mamona/anidrido maleico inicial; “ $A_{om}$ ” é a absorbância do óleo de mamona puro; e “ $A_t$ ” se refere à absorbância no tempo  $t$  de reação. Com base nesses cálculos, obtiveram-se valores de conversão com iniciadores e sem iniciadores descritas na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3 - Conversão do óleo de mamona em maleato do óleo de mamona sem iniciadores, após 1 e 3 horas de reação.

Ensaio	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Conversão (%)	
		1 h	3 h
1	63,4	3	42,3
2	80	4	71,3
3	120	64,7	92,3
4	160	87	94
5	176,6	86,2	943,6

Fonte: Maia; Fernandes (2016).

Tabela 4 - Conversão do óleo de mamona em maleato do óleo de mamona na presença dos iniciadores, em 1 hora de reação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão mássica do iniciador (%)	Conversão (%)	
			BPO	DTBP
1	80	0,005	34,7	13,3
2	80	0,015	20	8,4
3	160	0,005	90,7	87,3
4	160	0,015	90,7	88
5	63,4	0,01	2,5	0
6	176,6	0,01	87,3	88,2
7	120	0,0029	72	74,4
8	120	0,0171	65,3	84,7
9	120	0,01	76,7	85,8
10	120	0,01	74	85,8
11	120	0,01	72,7	84,2

Fonte: Maia; Fernandes (2016).

Para as amostras sem iniciadores, pode-se visualizar que, com o aumento da temperatura a tendência da conversão do óleo também aumenta, porém sua máxima conversão não aconteceu na temperatura máxima de 176,6 °C, atingindo-se essa a 160 °C, podendo isso ser explicado com o conceito de que, com o aumento da temperatura o equilíbrio químico do óleo de mamona – maleato de óleo de mamona é deslocado para o sentido oposto, favorecendo, desse modo, a formação de mais reagentes (MAIA; FERNANDES, 2016).

Para as amostras com iniciadores, a conversão do óleo de mamona em maleato de óleo de mamona aumenta conforme o aumento da temperatura reacional ao adicionar ambos os iniciadores. A conversão na primeira hora de ensaio ocorreu a 160 °C com valor de 90,7% e ao final das 3 horas de reação chegando a conversões de 94,2% e 94,7% com iniciadores de BPO e DTBP, respectivamente, e reagindo a 120 °C e 176,6 °C na adição de 0,010% de BPO e 0,005 a 0,01% da razão de DTBP a 160 e 176,6 °C, respectivamente. Conclui-se assim que a adição de iniciadores de radicais livres e eleva a taxa inicial da reação, aumentando as conversões do óleo de mamona e diminuindo, conseqüentemente, o tempo reacional (MAIA; FERNANDES, 2016).

Ferreira (2012) modificou óleo de rícino com anidrido maleico em duas proporções diferentes, na amostra A com uma proporção de um mol de óleo para um mol de anidrido e, na amostra B, um mol de óleo para dois de anidrido com temperatura a 100°C e um tempo de reação de 6 horas. Determinou-se o índice de acidez do óleo virgem e das amostras A e B,

encontrando valores de 0,72 mg KOH.g<sup>-1</sup> óleo para o óleo virgem e 51,46 e 99,86 mg KOH. g<sup>-1</sup> óleo para as amostras A e B, respectivamente. Esse aumento da acidez, em comparação a acidez inicial do óleo, deve-se, como dito anteriormente, à inserção do anidrido maleico às cadeias de ácidos graxos, com uma maior variação para a mudança de estequiometria que ocorreu na amostra B, onde há uma maior formação de grupos carboxílicos.

### 2.3 UTILIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA NA INDÚSTRIA

Com o aumento da quantidade de resíduos na natureza, têm-se procurado alternativas em fontes renováveis, que é o caso do óleo de soja, podendo utilizá-lo como plastificante. Dessa maneira, óleos de plantas, os quais são constituídos, predominantemente, por moléculas de triglicerídeos, tornam-se materiais ideais para a produção de matrizes poliméricas, possuindo bom desempenho e baixo custo quando comparado aos derivados de petróleo. Os óleos de mamona e de soja vêm sendo utilizados para tais fins, devido a esses óleos possuírem insaturações e grupos hidroxila não conjugados, tornando-os adequados para essas aplicações (MISTRI et al., 2011).

A partir da produção de polímeros e em suas aplicações no dia a dia, torna-se necessária uma melhoria contínua nesses materiais, como a utilização de aditivos com características de plastificantes, compatibilizantes, antioxidantes, anti UV, entre outros. A partir disso, a junção do aditivo com matérias primas provenientes de fontes renováveis, no caso, o óleo de soja, é modulada através da inserção de grupos funcionais específicos na cadeia do óleo a fim de reagir e formar ligações secundárias para, posteriormente, reagir com o polímero. (ERNZEN et al., 2015)

Conforme estudos de Madaleno et al. (2009), o uso de plastificantes renováveis no PVC, substituindo os plastificantes derivados do petróleo, a partir da Teoria do Gel e da Teoria da Lubrificação, resultam em valores satisfatórios para seu uso. Essas teorias procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, sendo que a primeira propõe a diminuição da rigidez do polímero, atuando sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. A segunda está relacionada à diminuição da resistência do polímero à deformação, agindo como lubrificante interno e diminuindo, conseqüentemente, o atrito intermolecular entre os segmentos poliméricos, facilitando, assim, o movimento entre suas moléculas.

O óleo de soja modificado e o óleo de soja modificado epoxidado, os quais foram as amostras utilizadas, possuem características de sinergia com estabilizantes térmicos para o caso do PVC e, por possuírem menor miscibilidade e compatibilidade com a resina do PVC, atuam como plastificantes secundários, podendo vir a sofrer migração ou exsudação durante o processo. Tendo resultados satisfatórios em comparação com um plastificante usual, o óleo de soja se mostra eficiente na plastificação nas formulações do PVC, sofrendo exsudação no início e alterando as propriedades do material, mas, após a fase de exsudação, mantém as características do material.

#### 2.4 UTILIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PÓS CONSUMO

Em um trabalho de Witschinski, Ghisleni e Valduga (2012), determinaram-se parâmetros de acidez em gramas de ácido oleico por 100 gramas de óleo, a fim de se ilustrar a variação das características originais do óleo. Visto que os mesmos basearam-se em um limite de 0,9% de acidez para cada 100 gramas de óleo, foram observados valores em um período de tempo de 12 horas, com utilização de frituras de empanados congelados em unidade descontínua de alimentação e nutrição. Para amostragem, foram estabelecidos dois lotes: o primeiro sem reposição de óleo (Lote 1) e o segundo com reposição de óleo (Lote 2). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Ácidos graxos livres (g de ácido oleico.100g<sup>-1</sup>) do óleo de soja com os respectivos períodos de utilização em fritura de produtos empanados congelados.

Período (h)	Ácidos Graxos Livres (g de ácido oleico . 100g <sup>-1</sup> )	
	Sem reposição de óleo (Lote 1)	Com reposição de óleo (Lote 2)
0	0,11	0,19
2	0,14	0,28
4	0,2	0,53
6	0,31	0,77
8	2,06	2,03
10	2,42	1,89
12	2,36	2,31

Fonte: Witschinski; Ghisleni; Valduga (2012).

Com base nos valores apresentados, pode-se verificar que os resultados se mantiveram dentro do que foi determinado como limite para até 6 horas de frituras, para os dois lotes, sendo que, o Lote 1 chegou ao limite de 0,9% em 6,7 horas de fritura e o Lote 2 com 6,2 horas de fritura (WITSCHINSKI; GHISLENI; VALDUGA, 2012).

Jorge et al. (2005) realizaram testes de 7,5 horas, com batata inglesa, encontrando um valor de 0,42 % de acidez em óleo de soja, enquanto Vergara et al. (2006) trabalharam com fritura de batata inglesa a 180 °C, encontrando um aumento no valor de acidez de 0,33 g de ácido oleico.100 g<sup>-1</sup> de óleo, em 40 minutos de uso contínuo.

Esse aumento de acidez no óleo de soja ocorre em virtude do processo de fritura romper a ligação éster entre o glicerol e o ácido graxo, formando, dessa maneira, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, glicerol e ácidos graxos livres. Essa formação ocorre devido à temperatura da fritura utilizada, presença de antioxidantes e contaminantes metálicos, a quantidade de vezes que o óleo é reutilizado e reaquecido, além da quantidade água presente no alimento a ser frito e na reposição, ou não, de óleo virgem (WITSCHINSKI; GHISLENI; VALDUGA, 2012).

Em testes realizados por Malacrida e Jorge (2003), direcionados às alterações do óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips, os autores mostram comparativos entre o óleo de soja antes e após o uso, em duas diferentes situações, a primeira a 180 °C, em uma panela de alumínio com relação de superfície/volume (S/V) de 0,5 cm<sup>-1</sup> e a segunda a 180°C em uma panela de alumínio com relação de S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>. Ambos os casos foram submetidos a 7 horas e 15 minutos de fritura sem reposição de óleo. Inicialmente, foram determinados valores do óleo de soja vegetal virgem, dados mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Características físico-químicas originais do óleo de soja.

<b>Características (amostras em duplicata)</b>	<b>Óleo de soja (amostra virgem)</b>
Ácidos graxos livres (%)	0,09
Índice de peróxidos (mEq/Kg)	3,3
Índice de refração (40°C)	1,47
Compostos polares totais (%)	6,5

Fonte: Malacrida e Jorge (2003) – modificada.

Posteriormente, depois de avaliados dados das alterações do óleo de soja, encontraram-se valores similares as das situações para o parâmetro de ácidos graxos livres que, na primeira situação (amostra 1) foi de 5,3 vezes maior que o valor inicial, enquanto na segunda situação (amostra 2) foi de 4,7 vezes o valor inicial. Isso pode ser explicado pelo fato de que o óleo de soja possui uma maior tendência em desenvolver alterações hidrolíticas, ou seja, possui maior tendência em quebrar uma ligação ou oxidar na presença de água, por possuir maior quantidade de duplas ligações em sua composição (MALACRIDA; JORGE, 2003).

O índice de peróxidos demonstrou valores instáveis durante todo o processo de fritura. O índice de peróxidos aumenta consideravelmente no início de um processo de fritura e, ao se aproximar de 20 horas de processo, esse índice diminui por causa das formações de compostos secundários chamados de hidroperóxidos, que são os produtos primários de uma peroxidação lipídica, tendo na sua possível decomposição uma maior toxicidade e reatividade. Os valores encontrados foram de 5,5 vezes o valor inicial para a amostra 1 e 10,4 vezes o valor inicial para a amostra 2 (MALACRIDA; JORGE, 2003).

Houve uma variação no índice de refração das amostras analisadas, essas variações podem ocorrer devido a alterações oxidativas ou pela polimerização do óleo. Os compostos polares totais nas duas amostras foram similares, obtendo-se valores de 3 a 4 vezes maiores que os valores iniciais. Todos os dados citados estão demonstrados na Tabela 7 e na Jorge (2003).

Tabela 8, com o comparativo entre as duas amostras (MALACRIDA; JORGE, 2003).

Tabela 7 - Valores obtidos da amostra 1 (0,5 cm<sup>-1</sup>).

Amostra 1 - Tempo de fritura (h)	Ácidos graxos livres (%)	Índice de peróxidos (mEq/Kg)	Índice de refração (40°C)	Compostos polares totais (%)
0,25	0,15	4,61	1,4672	8,5
1,25	0,2	18,2	1,4672	10,3
0,25	0,25	16,85	1,4672	17,3
3,25	0,23	12,85	1,4672	15,1
4,25	0,26	10,8	1,4672	16,6
5,25	0,31	9,31	1,4671	18,1
6,25	0,4	14,55	1,4671	21,6
7,25	0,48	11,7	1,4671	31,3

Fonte: Adaptado de Malacrida e Jorge (2003).

Tabela 8 - Valores obtidos da amostra 2 (1,0 cm<sup>-1</sup>).

Amostra 2 - Tempo de fritura (h)	Ácidos graxos livres (%)	Índice de peróxidos (mEq/Kg)	Índice de refração (40°C)	Compostos polares totais (%)
0,25	0,11	7,27	1,4673	11,14
1,25	0,14	6,48	1,4673	12,24
0,25	0,17	19,9	1,4673	13,28
3,25	0,2	10,24	1,4675	14,73
4,25	0,23	8,22	1,4678	19,21
5,25	0,25	9,37	1,468	22,72
6,25	0,34	20,28	1,4681	25,38
7,25	0,42	33,44	1,4685	27,5

Fonte: Adaptado de Malacrida e Jorge (2003).

A partir dos dados, os autores concluíram que os níveis de alteração dos óleos encontrados demonstram a necessidade de uma melhorar a qualidade dos óleos vegetais, sendo que, normalmente, ele é utilizado por diversas vezes, podendo estar inviável para o consumo (MALACRIDA; JORGE, 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos próximos tópicos serão apresentados os materiais e reagentes que foram utilizados neste estudo, bem como os métodos para realizações das análises do presente trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais que foram utilizados no presente trabalho estão descritos a seguir:

- a) óleo de Soja marca SOYA, de uso alimentar, adquirido no comércio;
- b) óleo de Soja marca SOYA, de uso alimentar, utilizado após três processos de fritura;
- c) anidrido Maleico marca PETROM, com acidez total de 99,88 % e teor de ácido maleico 0,24 %;
- d) peróxido de dicumila (DCP) na forma de escamas (flakes) com pureza de 98%, densidade de  $1,56 \text{ g.cm}^{-3}$  e ponto de fusão de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , adquirido da Sigma-Aldrich Co.;
- e) etanol P. A. da F. Maia;
- f) éter etílico P. A. da F. Maia;
- g) solução de KOH alcoólica  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- h) indicador fenolftaleína 1 % alcoólico.

#### 3.2 METODOLOGIA

As amostras utilizadas para as análises estão descritas no Quadro 2. As metodologias descritas foram utilizadas para a preparação e caracterização de amostras a serem analisadas.

Quadro 2 – Nomenclatura para as amostras utilizadas nas metodologias

<b>Amostra</b>	<b>Nomenclatura</b>
Óleo de soja virgem	OSV
Óleo de soja virgem modificado com anidrido maleico	OSVM
Óleo de soja utilizado por três vezes em processo de fritura	OSU
Óleo de soja utilizado por três vezes em processo de fritura modificado com anidrido maleico	OSUM

Fonte: o autor.

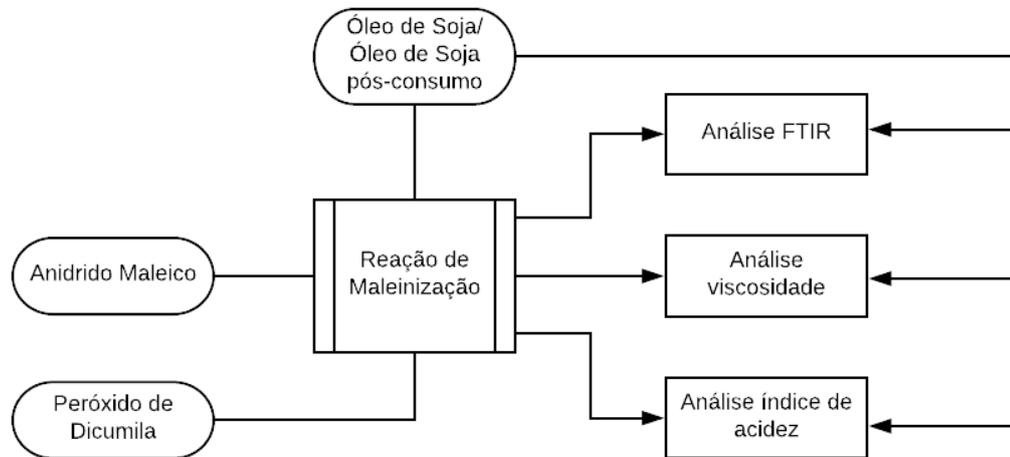
### 3.2.1 Modificação do óleo de soja com anidrido maleico

O óleo de soja (600 g) foi adicionado a um balão de fundo redondo equipado com um condensador, agitador magnético e termômetro. O anidrido maleico (135,1 g) foi masserado para uma reação mais rápida e, posteriormente o mesmo foi adicionado ao sistema. A solução foi aquecida a 130 °C em banho de óleo durante cerca de 1,5 h a 1600 rpm. Na mistura inicial, foram adicionados 0,076 g em massa de peróxido de dicumila, tendo como resultado uma mudança na coloração de amarelo para laranja após aproximadamente, 30 minutos.

O anidrido maleico que não reagiu com o óleo de soja permaneceu em repouso para ser sedimentado, e, após isso, o óleo de soja foi purificado através de filtração a vácuo, a fim de se eliminar impurezas restantes de anidrido maleico presente na solução.

A metodologia utilizada para a realização das análises foi baseada nos estudos de Ernzen (2015) e Tran (2005), estando a mesma ilustrada, em forma de fluxograma, na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma de blocos ilustrando a metodologia utilizada no presente trabalho.



Fonte: o autor.

### 3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no modo de reflexão total atenuada (ATR) através da média de 32 varreduras, no intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , sendo realizada no equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

### 3.2.3 Determinação do índice de acidez dos óleos vegetais

A fim de se analisar o estado de conservação do óleo vegetal, o índice de acidez das amostras foi determinado com base na ASTM D974-12. O índice de acidez foi determinado a partir do método de titulação utilizando cerca de 1 g de amostra de óleo dissolvida em 50 ml de uma solução de éter etílico: etanol (2:1 v/v) neutra a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo ela mantida em agitação durante 30 min e adicionado, posteriormente, 1 ml de uma solução indicadora de fenolftaleína (1 % alcoólica). Após, a mistura foi titulada com solução com  $0,1\text{ mol/L}$  de KOH alcoólico até o aparecimento de uma cor rósea, a qual deverá persistir por no mínimo 30 s. O índice de acidez foi determinado de acordo com a equação 2:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 \cdot v \cdot F}{P} \quad (2)$$

v = volume da solução de KOH utilizado na titulação (mL);

F = concentração da solução de KOH (mol/L);

P = massa de óleo (g).

### 3.2.4 Determinação da viscosidade

Em relação a outros componentes, a viscosidade do óleo é superior à viscosidade da água, devido às interações da sua grande cadeia de ácidos graxos. Porém, esse valor de viscosidade tende a diminuir quando o número de insaturações aumenta e quando há um aumento na temperatura, por ocasionar um maior movimento entre as moléculas promovendo o fluxo entre as ligações com mais facilidade.

A viscosidade dos óleos foi medida através de um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo DV-II+) utilizando um *spindle* de S62 a 100 rpm em uma temperatura de 22°C. As análises foram realizadas com a leitura de cinco valores, realizado entre eles uma média aritmética e desvio padrão, dados com base na ASTM D445.

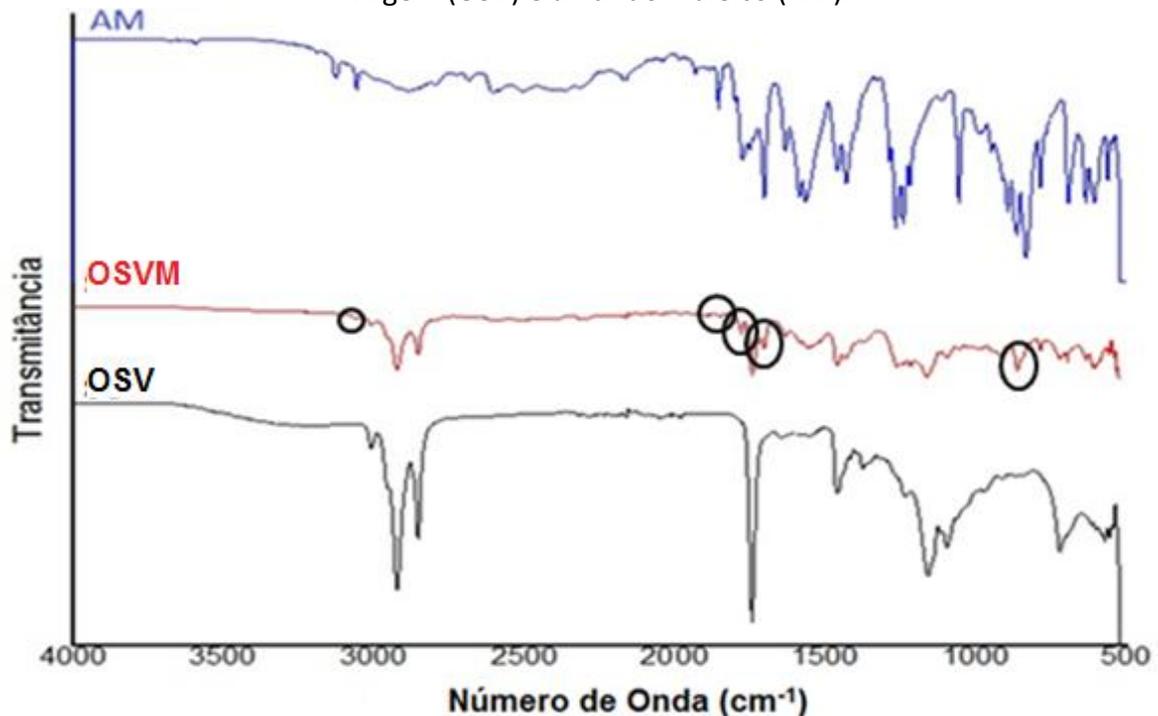
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

#### 4.1.1 Análise de Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para a primeira síntese de modificação do óleo de soja virgem com anidrido maleico são mostrados na Figura 9.

Figura 9 - Espectros de FTIR para o óleo de soja virgem modificado (OSVM), óleo de soja virgem (OSV) e anidrido maleico (AM).



Fonte: o autor.

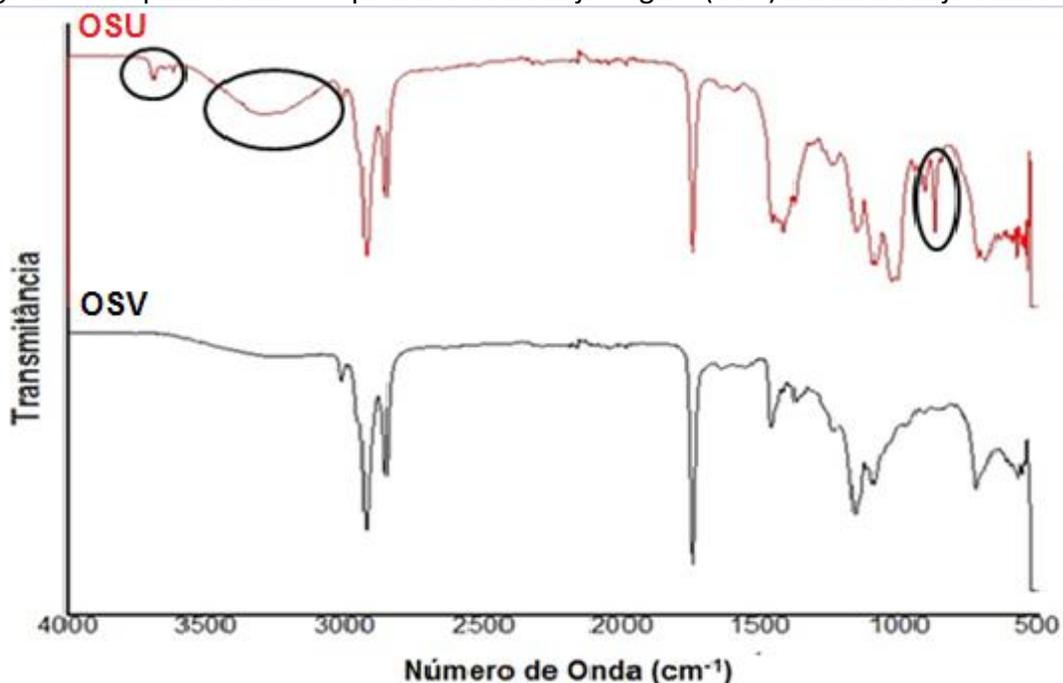
Torna-se possível visualizar, no óleo de soja modificado, as bandas as quais estavam presentes no óleo de soja virgem, além do surgimento de novas bandas em 780, 1630, 1700, e 1850  $\text{cm}^{-1}$ , as quais representam ligações C=C e C=O; além de em 1780  $\text{cm}^{-1}$  se ter uma banda representada pela deformação axial C=O em ésteres, o que demonstra que o anidrido maleico foi inserido na cadeia; em 1435  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode representar ligações CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> ou CH; ainda em 3055  $\text{cm}^{-1}$ , podendo representar deformações C-H; em 1027  $\text{cm}^{-1}$ , a qual representa uma vibração das ligações C-H; e em 920  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode representar uma deformação angular -OH, estando todas essas bandas presentes, também, no anidrido

maleico (AM). Ademais, não foi possível observar o surgimento de novas bandas que não estavam presentes no óleo de soja ou no anidrido maleico (COATES, 2000).

Ernzen (2015) também observou o surgimento de novas bandas em 1850, 1780 e 918  $\text{cm}^{-1}$  no óleo de soja modificado com anidrido maleico em relação ao óleo de soja virgem, enquanto Tran et al. (2005) obtiveram o surgimento de novas bandas em 1850 e 1775  $\text{cm}^{-1}$ . Já Poletto (2018) observou o surgimento de uma nova Banda em 1710  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode representar uma ligação C=O.

A fim de avaliar a possibilidade da modificação do óleo de soja usado, com anidrido maleico, utilizou-se o óleo de soja, por três vezes, em processos de fritura. A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR para o óleo de soja usado por três vezes e sua comparação com o óleo de soja virgem.

Figura 10 - Espectros de FTIR para o óleo de soja virgem (OSV) e óleo de soja usado (OSU).

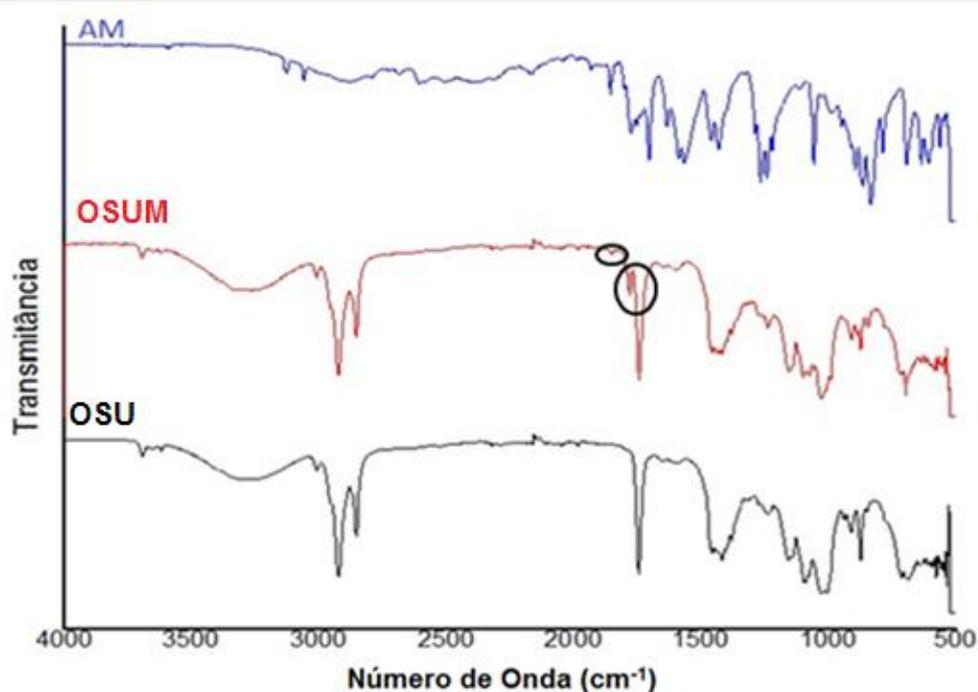


Fonte: o autor.

A partir da análise do FTIR, pode-se observar o surgimento de novas bandas, no óleo de soja usado em relação ao óleo de soja virgem, em 3700  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode representar um estiramento em OH ou NH; na faixa entre 3100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser representada por uma deformação axial em NH; e em 920  $\text{cm}^{-1}$ , representando uma deformação angular OH (COATES, 2000).

Dessa maneira, realizou-se a modificação do o óleo de soja usado por três vezes com anidrido maleico (OSUM), os espectros de FTIR do óleo de soja usado modificado, do óleo de soja usado e do anidrido maleico são mostrados na Figura 11.

Figura 11 - Espectros de FTIR para o óleo de soja usado modificado (OSUM), óleo de soja usado (OSU) e anidrido maleico (AM).



Fonte: o autor.

A partir da Figura 11, é possível verificar o surgimento de novas bandas no óleo usado modificado em relação ao óleo usado não modificado, como em  $1780\text{ cm}^{-1}$ , a qual representa uma deformação axial em C=O de ésteres, o que demonstra que, novamente, o anidrido maleico foi inserido na cadeia. Além do surgimento de novas bandas em  $1850$ ,  $1435$  e  $780\text{ cm}^{-1}$ , as quais surgiram, também, para o óleo de soja virgem modificado (COATES, 2000).

#### 4.1.2 Determinação do índice de acidez dos óleos vegetais

Os resultados encontrados para o índice de acidez médio, para todas as amostras, estão presentes na

Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados obtidos para o índice de acidez das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Massa inicial (g)</b>	<b>Volume médio de KOH (mL)</b>	<b>Índice de acidez médio (mg KOH / g óleo)</b>
OSV	1,029	34,7 ± 3,3	189,5 ± 22,3
OSVM	1,014	43,9 ± 4,7	242,8 ± 26
OSU	1,019	35,2 ± 2,1	196,9 ± 14,1
OSUM	1,026	40,3 ± 1,6	220,2 ± 8,9

Fonte: o autor.

Obteve-se, para o OSV, um índice de acidez de 189,5 mg KOH/g de óleo, enquanto que, para o OSVM, obteve-se um índice de 242,8 mg de KOH/g de óleo, o que representa um aumento de, aproximadamente, 28 % em relação ao óleo de soja virgem, sendo esse aumento relacionado com os grupos funcionais do anidrido inserido nas cadeias do óleo. O resultado mostrou-se elevado em relação ao valor do óleo modificado encontrado na literatura, Ernzen (2015), por exemplo, encontrou um valor médio de 54,3 mg KOH / g óleo para a amostra de óleo de soja modificado com anidrido maleico. Já Poletto (2018) obteve um valor médio de 105,17 mg KOH/ g de óleo para a uma amostra de óleo de soja modificada com anidrido maleico sintetizada nas mesmas condições do presente estudo. Essa diferença pode estar associada à quantidade residual de anidrido maleico presente na amostra, que não sublimou ou não reagiu durante o processo da modificação do óleo de soja.

Para o OSU, obteve-se um índice de acidez de 197 mg KOH/ g óleo, o que representa um aumento de, aproximadamente, 4% em relação ao óleo de soja virgem. Esse comportamento pode estar associado com o processo de fritura, o qual pode romper a ligação éster entre o glicerol e o ácido graxo, formando, assim, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, glicerol e ácidos graxos livres. Essa formação de novos compostos pode ocorrer devido a fatores como temperatura da fritura, quantidade de vezes que o óleo foi utilizado, alimento a ser frito, entre outros (WITSCHINSKI; GHISLENI; VALDUGA, 2012).

Já para o OSUM, encontrou-se um índice de acidez de 220,2 mg KOH/g de óleo, o que representa um aumento de, aproximadamente, 12% em relação ao óleo de soja usado não modificado. Todavia, pode-se observar que o óleo de soja usado modificado apresentou um

índice de acidez inferior ao óleo de soja virgem modificado, isso se sucede, possivelmente, em virtude do rompimento das ligações C=C o qual ocorre durante o processo de fritura.

#### 4.1.3 Análise de viscosidade

A Tabela 10 apresenta os valores da viscosidade média obtidos para cada amostra, bem como seu desvio padrão.

Óleo	Média da viscosidade (mPa.s)
OSV	65,28 ± 0,34
OSVM	91,74 ± 0,25
OSU	63,86 ± 0,15
OSUM	79,62 ± 0,16

Fonte: o autor.

É possível observar que não há uma diminuição significativa na viscosidade do óleo usado em relação ao óleo virgem, sendo essa em torno de 2 %. Pode-se observar, também, que há um aumento na viscosidade, tanto para o óleo virgem como para o óleo usado, após a modificação dos mesmos com anidrido maleico, ocorrendo um aumento de aproximadamente 41 % para o óleo virgem e 25 % para o óleo usado. Isso se deve ao fato de o anidrido maleico ter sido inserido na solução, o que faz com que ocorra uma diminuição da fluidez do meio.

O aumento da temperatura causa um aumento na energia potencial molecular no óleo, reduzindo suas forças intermoleculares. Assim, pode-se observar que a viscosidade se relaciona com as forças moleculares, em função da temperatura (TING, CHEN, 2011).

Canciam (2010) demonstrou que a Lei de Arrhenius relaciona a dependência da viscosidade dos fluidos com a temperatura como demonstrada na equação 3.

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + (E_a/R) \cdot (1/T) \quad (3)$$

$\eta$  = viscosidade (Pa.s)

$\eta_0$  = parâmetro de ajuste

$E_a$  = Energia de ativação (kJ/mol)

$R$  = constante universal dos gases ideais (kJ/mol.K)

T = temperatura (K)

Conforme Brock et al. (2008) demonstra em seu estudo que a medida que a temperatura aumenta, a viscosidade dos óleos diminui, o que pode ser observado também quando comparados o óleo de soja virgem e o óleo de soja pós consumo.

Como se pode observar na equação 3, a viscosidade dos fluidos tende a diminuir com o aumento da temperatura, o que confirma o estudo realizado por Brock et al. (2008).

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo obter a modificação nas características do óleo de soja, tanto virgem, ou seja, sem nenhum uso, como pós-consumo, sendo utilizado em processo de fritura por três vezes, adicionados a um composto compatibilizante, o anidrido maleico, para torná-lo, possivelmente, um aditivo de materiais poliméricos e compósitos melhorando suas propriedades para agir como aditivo compatibilizante ou plastificante.

A análise de FTIR mostra que houve uma mudança na estrutura dos óleos após a modificação, comprovando com o aparecimento de novas bandas, a inserção do anidrido maleico na cadeia do óleo virgem e pós-consumo. Verifica-se também uma alteração da estrutura do óleo quando utilizado em frituras em comparação ao óleo virgem, as bandas mudam de comportamento e pode-se notar compostos diferentes formados durante o processo de fritura.

O óleo após consumo torna-se menos viscoso, em relação ao óleo virgem, porém ambos os óleos, após sua modificação com o anidrido maleico, obtiveram um aumento significativo em sua viscosidade. Além dos óleos terem se tornado mais viscosos, o índice de acidez também aumentou após a modificação, em relação às amostras iniciais. Pode-se inferir que, dentre todas as análises realizadas, houve uma variação nas características dos óleos de soja virgem e pós-consumo quando comparados aos óleos modificados.

Pode-se concluir que, a partir dos dados do trabalho realizado, possivelmente há a inserção de grupos de anidrido maleico nas cadeias dos óleos analisados, sendo que a o óleo de soja virgem chegou a melhores resultados do que o óleo pós-consumo, pois o óleo pós-consumo contém suas cadeias rompidas pelo processo de fritura, e como, a partir desses rompimentos são formados outros compostos, a cadeia principal do óleo tem uma dificuldade em juntar-se a outras substâncias. Entretanto, com base nos resultados obtidos, pode-se observar que tanto o óleo de soja virgem modificado como o óleo de soja pós-consumo modificado apresentam potencial para serem utilizados como aditivos plastificantes ou compatibilizantes, tanto em polímeros termoplásticos quanto em materiais compósitos, uma vez que apresentaram propriedades compatíveis para esses fins.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Alterar as variáveis do processo de obtenção dos óleos modificados, tais como temperatura, tempo ou a razão molar dos compostos utilizados, para verificar se a maleinização do óleo ocorre em maior extensão.

Avaliar a utilização dos óleos obtidos nesse estudo como agentes plastificantes ou compatibilizantes em misturas poliméricas ou no desenvolvimento de compósitos termoplásticos reforçados com materiais lignocelulósicos.

Utilizar óleos vegetais provenientes de outras fontes, como por exemplo, óleo de girassol, óleo de milho e óleo de mamona.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445**: Standard Method of Test for Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (kinematic and dynamic viscosities). ASTM International, 1970.

\_\_\_\_\_. ASTM D974: Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. ASTM International,

BÓSIDO, P. **Caracterização do descarte do óleo de cozinha utilizado no município de Matelândia e seus impactos no meio ambiente**. 2014. 45 p. Monografia de Especialização (Especialização em Gestão Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental, 2014.

BOTARO, F. A. S. **Minimização do Resíduo de Óleo de Soja de Frituras de Unidades de Alimentação e Nutrição**. 2009, 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, 2009.

BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 564-570, jul.-set., 2008.

CAN, E., WOOL, R. P., KÜSEFOĞLU, S. Soybean and castor oil based monomers: synthesis and copolymerization with styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, 2433-2447, 2006.

CAVALCANTE, G. H. R. **Estudos de óleo nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): Modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante**. 2016. 84 p. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, 2016.

CETESB. **Ficha de informação de produto químico (FISPQ): Anidrido maleico**. São Paulo, 2010. Disponível em:  
<[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=ANIDRIDO%20MALEICO](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ANIDRIDO%20MALEICO)>. Acesso em: 10/05/2018.

COATES, J. Interpretation of an infrared spectra, a practical approach. In: MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. p. 10815-10837.

CUESTA, C. et al. Modificciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. Correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 31, n. 4, p. 523–531, 1991.

DESER. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil**. In: Departamento de estudos sócio-econômicos rurais, 2007. Disponível em:

<<http://www.deser.org.br/documentos/doc/Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20consumo%20de%20%C3%B3leos%20vegetais.pdf>>. Acesso em: 20 de março de 2018.

EMBRAPA Soja. Londrina – PR: **Soja em números**(Safrá 2016/2017), 2017. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 20 de março de 2018.

EREN, T.; KÜSEFOĞLU, S. H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride–modified plant oils with polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 1, p. 197–202, 2003.

ERNZEN, J. R. **Relação estrutura propriedade da poliamida 6 aditivada com óleo de soja modificado com anidrido maleico**. 2015. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

ERNZEN, J. R. et al. Relação Estrutura Propriedade de Poliamida 6 com Óleo de Soja Modificado com Anidrido Maleico. 13o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2015, Natal. **Anais...** 13 o Congresso Brasileiro de Polímeros. Natal: [s.n], 18 a 22 de outubro de 2015.

FERREIRA, L. M. B. **Síntese e caracterização de adutos óleo de rícino maleinizado-meglumina como potenciais carregadores de fármacos**. 2012, 77 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Campos de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós Graduação em Química, 2012.

JORGE, N. et al. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Quím. Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

KARASULU et al. Book Soybean and Health: Soybean Oil: Production Process, Benefits and Uses in Pharmaceutical Dosage Form. **InTech**, Turkey, 2011.

MADALENO, E. et al. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC Study of the use of plasticizer from renewable sources in PVC compositions. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

MAIA, D. L. H; FERNANDES, F. A. N. Maleinização do Óleo de Mamona na Presença de Iniciadores de Reação. XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016, Fortaleza. **Anais...** XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza: [s.n], 25 a 29 de setembro de 2016.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do Óleo de Soja e da Mistura Azeite de Dendê - Óleo de Soja em Frituras Descontínuas de Batatas Chips. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 245–249, 2003.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C.; BENASSI, V. T. **Óleos: Alimentos Funcionais**. Londrina: EMBRAPA, 2005. 91 p.

MERCK – Anidrido Maleico. Disponível em:  
<[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Maleic-anhydride,MDA\\_CHEM-800408](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Maleic-anhydride,MDA_CHEM-800408)>.  
Acesso em 01/05/2018.

MISTRI, E. et al. Green composites from maleated castor oil and jute fibres. **Industrial Crops & Products**, v. 34, n. 1, p. 900–906, 2011.

MIYAMOTO, S. **Hidroperóxidos de lipídios como fonte biológica de oxigênio singlete: estudos com marcação isotópica, espectrometria de massas e luminescência**. 2005. 317 p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas (Bioquímica)) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2005.

MONTE et al. Impacto ambiental causado pelo descarte de óleo; estudo de caso da percepção dos moradores de Maranguape i, paulista – PE. **Geama**, v. 1, n. 2, p. 205-219, 2015.

POLETTI, M. Maleated soybean oil as coupling agent in recycled polypropylene/wood flour composites: Mechanical, thermal and morphological properties. **Journal of thermoplastic composite materials**, 2018.

REIZNAUTT, Q. B. **Oligômeros de ésteres e poliésteres derivados de epóxi-ésteres do óleo de girassol: Preparação e caracterização química e físico-química**. 2008. 102 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 2008.

RODRIGUES, G. **Otimização da síntese do AISBA-15 para produção de biodiesel por transesterificação do óleo de coco**. 2014. 146 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

SUN, X. S. Plastics derived from starch and poly lactic acids. In: WOOL, R. P.; SUN, X. S. (Eds.). **Bio-Based Polymers and Composites**. Burlington: Academic Press, 2005. p. 369–410.

TRAN, P. et al. Free radical meletion of soybean oil via a single-step process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 3, p. 189–194, 2005.

TING, C. C.; CHEN, C. C. Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants. **Measurement**, v. 44, p. 1337-1341, 2011.

VERGARA, P. et al. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. **B.CEPPA**, v. 24, n. 1, p. 207-220, 2006.

WITSCHINSKI, F.; GHISLENI, C. P.; VALDUGA, E. alterações do óleo de soja em fritura descontínua de produtos empanados congelados em uma unidade de alimentação e nutrição. **Alimentos e Nutrição**, v. 23, n. 3, p. 499–505, 2012.