Mestrado em Engenharia Ambiental

Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental

Dissertação

"Minimização do Resíduo de Óleo de Soja de Frituras de Unidades de Alimentação e Nutrição"

Flávia Alessandra Silva Botaro

Ouro Preto
2009

Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Flávia Alessandra Silva Botaro

"Minimização do Resíduo de Óleo de Soja de Frituras de Unidades de Alimentação e Nutrição"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: "Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental".

Orientador: PROFª.DRª. Vera Lúcia de Miranda Guarda

Co-orientador: Prof. Dr. Orlando David Henrique dos Santos

Ouro Preto, MG.

2009

B657m Botaro, Flávia Alessandra Silva.
Minimização do resíduo de óleo de soja de fiturasde unidades de alimentação e nutrição [manuscrito] / Flávia Alessandra Silva Botaro - 2009.
xv, 87f.: il., color; graf.; tabs.; mapas.

Orientadora: Profa. Dra. Vera Lúcia de Miranda Guarda.
Co-orientador: Prof. Dr. Orlando David Henrique dos Santos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós - graduação em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Saneamento ambiental.

1.Óleo de soja - Controle de qualidade - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Biomassa - Teses. 4. Sabão - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 665.335.2

Catalogação: sisbin@sisbin.ufop.br

FICHA DE APROVAÇÃO

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

"Minimização do Resíduo de Óleo de Soja de Frituras de Unidades de Alimentação e Nutrição"

Autora: Flávia Alessandra Silva Botaro

Dissertação defendida e aprovada, em 24 de junho de 2009, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professora Drª. Vera Lúcia de Miranda Guarda – Orientadora
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Orlando David H. dos Santos – Co-orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Arnaldo Freitas de Oliveira Júnior
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia

Professora Drª. Cláudia Dumans Guedes
Universidade Federal de Ouro Preto

ESPECIALMENTE ao meu marido Márcio,
que não poupou esforços para a realização
de mais esta nossa conquista, seu amor e
incentivos foram determinantes!!
Te Amo!!!

AGRADECIMENTOS

Ao **Divino Pai Eterno**, que em sua infinita graça me guia todos os dias, dando-me forças a cada desafio. A Ele todos os joelhos se dobrem!!!

À **Mãe Rainha** que intercede por mim, sua mão é minha segurança.

À **Santa Clara** que Clareia sempre meus caminhos!!

Ao **meu Márcio**, não existem palavras para descrever como você consegue encontrar a sua felicidade em me fazer a cada dia uma pessoa mais realizada, suas aulas de Engenharia, sua paciência, suas cobranças, suas palavras de incentivo e seu amor desmedido nos trouxeram até mais esta vitória.

Aos **meus pais e irmãs**, fortaleza de amor e aconchego, meus verdadeiros amigos!

À **Professora Vera Guarda** minha orientadora, que com carinho me trouxe ao mundo das Pós-Graduações, incentivando-me sempre e me valorizando diante de cada obstáculo.

À **Professora Cláudia Guedes** minha mestra, que fez de seus dias de orientação exemplos de verdadeira docência e profissionalismo. Jamais conseguirei retribuir tanto carinho.

Ao **Professor José Fernando Paiva**, pelas sábias orientações e por torcer comigo na busca do sucesso nas descobertas.

À **Raquel Damas**, pela parceria, amizade, precisão aos dados e dedicação na conclusão de meus experimentos.

À **Professora Margareth Corrêa**, a Environmental Nutritionist, por estar sempre disponível pra tudo!!!

Ao **Professor Orlando** pelas orientações.

Aos **meus alunos**, é por me sentir feliz com vocês que busco aperfeiçoar-me para não decepcioná-los.

À **Escola de Nutrição/UFOP**, meus hoje colegas, mas meus eternos Mestres por me permitirem crescer diariamente.

Ao **Instituto de Ciências Exatas e Biológicas/UFOP**, por me fazer sentir maior, aqui aprendi Nunca dizer Nunca!!

À **Escola de Farmácia/ UFOP** pela acolhida.

Ao **Sr. Zé Maria** do Laboratório de Química Farmacêutica pela colaboração.

SUMÁRIO

Lista de Figuras..... ix
Lista de Tabelas..... x
Lista de Equações..... xi
Lista de Notações..... xii
Resumo..... xiv
Abstract..... xv

Capítulo 1..... 1
1. Introdução..... 1
1.1. Apresentação..... 1
1.2 Objetivos..... 4

Capítulo 2..... 5
Revisão Bibliográfica..... 5
2.1. Óleos e Gorduras..... 5
2.1.1.Histórico..... 6
2.1.2. Principais reações na alteração do óleo de fritura..... 7
2.1.3. Controle de qualidade dos óleos de fritura..... 9
2.2. Fonte geradora de resíduos de óleo de fritura..... 10
2.3. Impactos Ambientais de resíduos de óleo de fritura..... 13
2.3.2. Programas de Gestão do Óleo de Fritura em Descarte..... 15
2.4. A Importância das Orientações de Boas Práticas de Fabricação..... 19
2.5 Uso de biomassa em processos de sorção..... 20
2.5.1. A biomassa da cana de açúcar..... 22
2.6 Aplicação Lipoquímica como Reciclagem do Óleo de Fritura..... 25
2.6.1. História do sabão..... 26
2.6.2. Reação de Saponificação..... 28

Capítulo 3..... 31
Parte Experimental..... 31
3.1. Localização do Universo de Estudo..... 31

3.2. Materiais..... 32
3.3. Protocolos Analíticos para avaliação da qualidade dos óleos descartados..... 33
3.3.1. Determinação de ácidos graxos livres (% de ácido oléico)..... 33
3.3.2. Determinação do Índice de peróxido (meq/Kg)..... 34
3.3.3. Determinação de compostos polares totais (%)..... 35
3.4. Protocolos Analíticos para Avaliação do uso de Biomassa – bagaço da cana de açúcar – como Sorvente na Purificação de Óleo de Fritura..... 37
3.4.1. Preparo do bagaço de cana..... 37
3.4.2. Estudo da otimização do tempo de contato do bagaço com óleo de fritura..... 38
3.4.2.1. Avaliação da acidez, em função do tempo de contato entre o bagaço e óleo..... 38
3.4.2.2. Avaliação da cor do óleo, em função do tempo de contato entre o bagaço e o óleo..... 40
3.4.3. Avaliação da acidez em função da massa de bagaço em contato com o óleo de fritura..... 41
3.5. Protocolos Analíticos para a Reciclagem do óleo usado – Fabricação do Sabão Artesanal..... 42
3.5.1. Índice de Saponificação..... 42
3.5.2. Matéria Insaponificável..... 43
3.5.3. Fabricação do sabão..... 44
3.5.3.1 Análise de potencial hidrogeniônico (pH)..... 47
3.5.3.2 Índice de Espuma..... 47

Capítulo 4..... 48
4. Resultados e Discussão..... 48
4.1. Avaliação da Qualidade dos Óleos de Frituras de Unidades de alimentação e Nutrição..... 48
4.1.2. Índice de acidez..... 49
4.1.3. Índice de peróxidos..... 51
4.1.4. Teor de compostos polares..... 54

4.2. Avaliação do Uso da Biomassa – bagaço da cana de açúcar como Sorvente na Purificação de Óleo de Fritura em Descarte..... 57

4.2.1. Avaliação da acidez em função do tempo de contato entre o bagaço e o óleo de fritura..... 57

4.2.2. Avaliação da absorbância em função tempo de contato entre bagaço e óleo..... 58

4.2.3. Avaliação da acidez em função da massa de bagaço em contato com o óleo de fritura..... 60

4.2.4. Avaliação da absorbância relacionada à variação de massa de bagaço em contato com o óleo de fritura..... 65

4.3. Reciclagem de óleo fritura na Fabricação do Sabão Artesanal..... 70

4.3.1. Índice de Saponificação e Matéria Insaponificável..... 70

4.3.2. Viabilidade do sabão..... 71

4.3.3. Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH) do Sabão..... 75

4.3.4. Método de Quantificação de Espuma..... 76

4.3.5. Análise de Custo do Sabão Artesanal..... 77

Capítulo 5..... 79

5. Conclusões..... 79

Capítulo 6..... 81

6. Sugestões..... 81

Referencial Bibliográfico..... 82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Hierarquia de gerenciamento ambiental de resíduo..... 2
Figura 1.2 - Descarte indevido de óleo de fritura em ralos de pias..... 3
Figura 2.1 – Estruturas de formação do triglicerol..... 5
Figura 2.2 - Mapa da origem da soja..... 6
Figura 2.3 - Reação de formação dos ésteres..... 28
Figura 2.4 - Mecanismo da reação de saponificação..... 29
Figura 2.5 - Aspecto de uma molécula de sabão..... 29
Figura 2.6 - Interação do sabão, gordura e água formando a micela..... 30
Figura 3.1 – Cidades de Ouro Preto e Mariana compondo a Bacia do Rio Doce..... 32
Figura 3.2 - Monitor de óleos e gorduras..... 38
Figura 3.3 - Aquecimento do óleo purificado para análise dos medidores de óleo.... 39
Figura 3.4 - Variação do número de faixas azuis indicando a % de degradação do óleo/gordura..... 40
Figura 4.1 - Variação da porcentagem de acidez através dos medidores de óleo..... 57
Figura 4.2 - Absorbância em tempos de contato..... 59
Figura 4.3 - Variações de acidez em diferentes concentrações de bagaço..... 61
Figura 4.4 - Parâmetro de desempenho de redução de acidez de óleo de fritura por diferentes adsorventes..... 64
Figura 4.5 - Absorbância do óleo de fritura em relação à concentração de bagaço..... 65
Figura 4.6 – Parâmetros de desempenho de redução de cor de óleo de fritura.... 69
Figura 4.7 - Sabão obtido somente com óleo de fritura..... 72
Figura 4.8 - Sabão obtido com óleo de fritura e sebo animal..... 72
Figura 4.9 - Sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido acético..... 73
Figura 4.10 - Sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido esteárico..... 74
Figura 4.11 - Sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido sulfônico..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Refeições (em milhões de refeições/dia)..... 11
Tabela 2.2 Produção brasileira de cana-de-açúcar e bagaço milhões de toneladas. 23
Tabela 2.3 – Composição média do bagaço de cana..... 24
Tabela 3.1 - Concentração da suspensão do bagaço em óleo..... 41
Tabela 3.2 - Composição das formulações de sabão..... 46
Tabela 4.1: Caracterização das amostras de óleo..... 48
Tabela 4.2: Resultados do índice de acidez (%)..... 49
Tabela 4.3: Análise da caracterização da amostra e índice de acidez..... 51
Tabela 4.4: Resultados do índice de peróxido (meq/Kg)..... 52
Tabela 4.5: Análise da caracterização da amostra e índice de peróxidos..... 53
Tabela 4. 6: Resultados da quantificação de compostos polares (%)..... 55
Tabela 4.7 - Análise da caracterização da amostra e o teor de compostos polares.. 56
Tabela 4.8 - Parâmetros de desempenho (PD) para cor por tempo de contato..... 60
Tabela 4.9 - Comparação entre os Índices de Acidez prévios de óleos relatados na literatura..... 62
Tabela 4.10 - Parâmetros de desempenho (PD) para acidez (% em ácido oléico) nas variadas concentrações de massa de bagaço..... 62
Tabela 4.11 - Parâmetro de desempenho (PD) % dos diferentes adsorventes, para acidez..... 63
Tabela 4.12 - Comparação dos resultados de cor (em unidades de absorbância a 460 nm)..... 66
Tabela 4.13 - Os parâmetros de desempenho (PD) para cor (unidade de absorbância) nas variações de concentração de massa de bagaço..... 67
Tabela 4.14 - Parâmetro de desempenho (PD) de diferentes sorventes estudados e o do bagaço de cana..... 68
Tabela 4.15 - Índice de saponificação e matéria insaponificável..... 71
Tabela 4.16 - Valores de pH das formulações de sabão..... 75
Tabela 4.17 - Quantificação de espuma..... 77
Tabela 4.18 - Comparação de custos na fabricação do sabão..... 78

LISTA DAS EQUAÇÕES

Equação 3.1 – Índice de Acidez..... 34
Equação 3.2 - Índice de Peróxido..... 35
Equação 3.3 – Fração não Polar de compostos polares totais..... 36
Equação 3.4 - Fração Polar de compostos polares totais..... 36
Equação 3.5 - Parâmetros de desempenho (PD)..... 37
Equação 3.6 - Índice de Saponificação..... 42
Equação 3.7 - Matéria insaponificável..... 44
Equação 3.8 - Percentagem de KOH..... 45
Equação 3.9 - Percentagem de NaOH..... 45

LISTA DE NOTAÇÕES

- **ABERC: Associação Brasileira de Empresas de Refeições Coletivas**
- **ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas**
- ***Aids:* Síndrome da Imunodeficiência Adquirida**
- **ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica**
- **ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária**
- ***Austrian Biofuels Institute:* Instituto de Biocombustíveis Austraniano**
- **Ca: característica do óleo amostrado (em descarte)**
- ***Catering:* prestação de serviços alimentares em lugares remotos ou de difícil alcance.**
- **Cn: característica do óleo novo (sem alterações)**
- ***collection of used edible oil in gastronomy:* Coleta de óleos comestíveis na gastronomia**
- **CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente**
- **Cp: característica do óleo processado (tratado com o bagaço)**
- **EMPRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**
- ***end-of-pipe:* controle fim de tubo**
- ***housekeeping:* atenção às práticas de cuidados operacionais**
- **I.S: índice de saponificação**
- **INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.**
- ***International Union of Pure and Applied Chemistry:* União Internacional de Química Pura e Aplicada**
- ***Kits*: Conjuntos**
- **LESS: lauril-éter sulfato de sódio**
- **meq: miliequivalente**
- **m_{np} :massa em gramas da fração não polar de óleo**
- **m_p : massa em gramas da fração polar de óleo**
- **nm:nanômetro**
- **ONG : Organização Não Governamental**
- **PD: parâmetro de desempenho**
- **PET: Politereftalato de etileno**

- **pH: potencial hidrogeniônico**
- **PNBE: Instituto Pensamento Nacional das Bases Empresariais**
- **RDC: Resolução da Diretoria Colegiada**
- **rpm: rotações por minuto**
- **RU: Restaurante Universitário**
- **SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo**
- **SGOAU: Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados**
- **T (ºC): temperatura em graus celsius**
- **t(h): tempo em horas**
- ***The United States Pharmacopeia:* Farmacopéia Americana**
- ***U.S. Department of Energy:* Departamento de Energia dos Estados Unidos**
- **UA: Unidade de Absorbância**
- **UAN: Unidade de Alimentação e Nutrição**
- **UFN: *Units of Feeding and Nutrition* - Unidade de Alimentação e Nutrição**
- **v/v : volume por volume**
- **W_{np}: fração não polar de óleo**
- **W_{p} : fração polar de óleo**

RESUMO

Não há um diagnóstico da situação real do Brasil em relação à utilização e descarte de óleos para frituras. De modo geral, esse óleo após o uso é jogado na pia, no ralo ou mesmo no lixo comum, causando impactos ambientais de grande magnitude. Com propósito de minimizar o descarte irregular e reduzir o impacto ambiental, este trabalho apresenta a aplicação prática da metodologia de minimização da produção do resíduo de óleo de fritura, principalmente nas grandes geradoras, as Unidades de Alimentação e Nutrição (UANs). Para reduzir a produção desse resíduo foram avaliados os parâmetros reuso e reciclagem. Amostras de óleo de fritura usado, provenientes de UANs da região de Ouro Preto e Mariana foram coletadas e avaliadas quanto aos índices de acidez, de peróxidos e da porcentagem de compostos polares totais. A purificação do óleo de fritura através da sorção pelo bagaço de cana também foi avaliada. E a produção de sabão atendeu à reciclagem, com a utilização do óleo usado como matéria-prima. Os resultados geraram parâmetros para o aumento da vida útil dos óleos, resultando em menos resíduo, pois todas as amostras analisadas apresentaram-se dentro dos padrões internacionais para utilização. A sorção com bagaço de cana mostrou eficiência na remoção da cor e da acidez deste óleo. Na reciclagem, a melhor formulação de sabão obtida foi com adição de sebo animal e ácido sulfônico permitindo a obtenção de produto de qualidade e preço acessível.

Conclui que há um grande desperdício de óleo de fritura, o que acarreta uma grande produção de resíduos, mas que constitui uma matéria-prima de valor agregado para reuso e reciclagem.

Palavras Chave: Minimização de resíduos, qualidade de óleo de fritura, sorção com biomassa, sabão artesanal.

ABSTRACT

There is not a diagnosis of the real situation of Brazil in relation to the usage and discarding frying oils. Generally they are thrown out into the sewage system or in the common garbage, causing environmental impacts of great magnitude. Aiming at minimizing the irregular discarding and thus reducing the environmental impact this work presents the practical methodology for minimizing the production of frying oils especially in major generating units like industrial restaurants. In order to reduce the production of this residue the parameters reuse and recycling were evaluated. Samples of used frying oils from industrial restaurants of Ouro Preto and Mariana were collected and analyzed for acidity and peroxide indexes and total polar compounds. The purification of the oils through sorption by sugar cane bagasse was also assessed. Soap production with used oil as raw material met recycling. The obtained results allowed to increase the lifetime of the oils, generating less residue since all analyzed samples were within international standards for utilization. Sorption with sugar cane bagasse was efficient in reducing color and acidity of the oils. When recycling is considered the best formulation was obtained with lard and sulphonic acid addition, what allowed obtaining a good quality and accessible price product. It is concluded that there is a great waste of frying oil and this leads to high residue production and that the residue may be seen as a raw material of aggregate value for reuse and recycling.

Key words: Residue minimizing, frying oil quality, sorption with biomass, hand-made soap.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Nos dias atuais, a questão ambiental está se incorporando à cultura das empresas e das indústrias, deixando de ser vista como um resultado, uma consequência, e se incorporando à análise e ao planejamento do processo produtivo, internalizando o conceito na empresa e assumindo que este item de qualidade também pode ser diferenciador em termos de competitividade (Mello, 2002).

Diante do progressivo aumento nos custos de disposição adequada e o baixo desempenho ambiental das medidas adotadas com relação aos resíduos industriais, as indústrias têm direcionado seus esforços para o desenvolvimento de soluções mais efetivas. Dentre elas, a metodologia de minimização de resíduos, conjunto de medidas que visa antes de tudo à redução máxima da quantidade de resíduos gerada pelos processos industriais, tem sido bastante empregada. A figura 1.1 apresenta a hierarquia de gerenciamento ambiental de resíduos de acordo com esta metodologia (Leite e Pawlowsky, 2005).

A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes, suas características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004).

Assim, de acordo com Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2004) em sua NBR - 10.004 o óleo lubrificante usado é classificado como resíduo perigoso, Classe I e os resíduos de restaurante (restos de alimentos) estão na Classe II, resíduos não perigosos. No entanto, não se tem uma classificação clara para os óleos de fritura. Avaliando seus impactos pode-se dizer que se trata de resíduos perigosos, mas a legislação não o classifica nessa categoria.

Figura 1.1- Hierarquia de Gerenciamento Ambiental de Resíduo.
Fonte: (Leite e Pawlowsky, 2005).

Com o aquecimento do óleo muitos compostos de degradação são produzidos. Assim as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais do óleo se modificam, podendo chegar a níveis inviáveis para a produção de alimentos de qualidade, gerando a necessidade de descarte, na maioria das vezes, de um volume significativo.

A determinação do momento adequado para o descarte do óleo de fritura não é uma tarefa simples. A maioria dos restaurantes industriais não dispõe de laboratórios e ou de pessoal especializado em análises de óleos de fritura. Seu descarte e utilização baseiam-se em análises subjetivas: formação de espumas, aumento da viscosidade e da densidade do óleo.

Não há uma única maneira de definir quando descartar um óleo de fritura. Vários óleos, em diversos tipos de fritadeiras e sob condições diferentes de operação apresentam velocidades de degradação variáveis. Portanto, um método específico para avaliar um determinado sistema de frituras, pode ou não ser aplicável a outro (Ans *et al*. 1999).

Quando em descarte, o óleo e a gordura se tornam resíduos ainda pouco gerenciados. Em alguns casos, são usados na produção de sabões, como matéria-prima para lubrificantes, produção de biodiesel, mas de modo geral, esse óleo é jogado na pia, no

ralo ou mesmo no lixo comum. O óleo que chega intacto aos rios e às represas da cidade fica na superfície da água e pode impedir a entrada da luz que alimentaria os fitoplânctons, organismos essenciais para a cadeia alimentar aquática. Além disso, quando atinge o solo, tem a capacidade de impermeabilizá-lo, dificultando a infiltração no solo de água das chuvas, o que pode resultar em enchentes (Reis, *et al*., 2007).

Figura 1.2 - Descarte indevido de óleo de fritura em ralos de pias

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral:

Aplicação prática da metodologia de minimização da produção do resíduo de óleos de frituras de Unidades de Alimentação e Nutrição. Buscando soluções para reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte do óleo de fritura usado, proveniente principalmente de Unidades de Alimentação e Nutrição que são grandes geradoras deste resíduo.

1.2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar a qualidade do óleo, através da análise quantitativa dos índices de acidez, de peróxidos e da porcentagem de compostos polares totais que fornecerá parâmetros para permitir aumentar a vida útil dos mesmos, com aplicação de Procedimentos Operacionais Padrões, diminuindo o desperdício e racionalizando o seu descarte, consequentemente, produzindo menos resíduo.

- Avaliar a sorção pelo bagaço de cana que buscará a purificação do óleo, vislumbrando posteriores estudos para a inserção deste óleo purificado, em processos como fabricação do biodiesel ou até mesmo sua reutilização alimentar. Não há registros na literatura sobre este processo, até o momento.

- Estudar a produção de sabão para atender a reciclagem, com a utilização do óleo usado como matéria-prima. O estudo de novas formulações permitirá a obtenção de melhores rendimentos da produção bem como a obtenção de produtos de maior valor agregado.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (Redá e Carneiro, 2007).

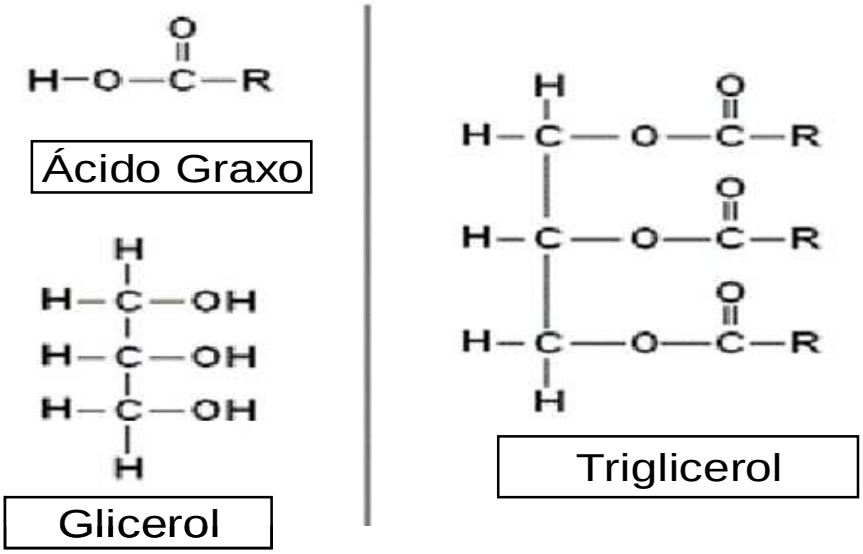

Figura 2.1 – Estruturas de formação do triglicerol

Os ácidos graxos presentes nos formadores dos óleos diferem dos formadores presentes nas gorduras por possuírem mais insaturações em sua cadeia. Por isso, os óleos possuem menor ponto de fusão e ebulição que as gorduras sendo, geralmente, líquidos a temperatura ambiente (± 20ºC) (Neto e Del Pino, 2006).

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (Redá e Carneiro, 2007).

O óleo de soja é composto por ácidos graxos poliinsaturados (ácido linolênico e linoléico), monoinsaturados (ácido olêico) e saturados (ácido palmítico e esteárico) que

correspondem, em média, a 61%, 25% e 15% em peso dos óleos, respectivamente (Zago Neto e Del Pino, 2006).

2.1.1 Histórico

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMPRAPA (2009) as primeiras citações do grão da soja aparecem no período entre 2.883 e 2.838 a.C., quando a soja era considerada um grão sagrado, ao lado do arroz, do trigo, da cevada e do milheto. Originária da Manchúria (Mandchuria era o nome antigo da região da China, conforme a figura 2.2), a soja é uma das culturas mais antigas e espalhou-se pelo mundo por intermédio dos viajantes ingleses e por imigrantes japoneses e chineses.

Figura 2.2 - Mapa da origem da soja.
Fonte: Atlas Geográfico (1970).

No Brasil, o registro mais antigo refere-se a um plantio experimental na Bahia, em 1882. Grãos de soja teriam sido trazidos pela primeira leva de imigrantes japoneses em 1908, escondidos em cestos feitos com varas de salgueiro, sendo plantados nos quintais para a produção caseira de missô (pasta de soja) (Jornal Nippo-Brasil, 2009).

A soja é um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Na alimentação humana, a

soja entra na composição de vários produtos e seu uso mais conhecido, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto.

A época correta do início da utilização da fritura como método de cocção não é muito precisa, observa-se que correu em uma época de transição para os primeiros "processos civilizatórios" como cita Fernandéz (2004) em seu livro, Comida: uma História:

> *"... A fritura exigia recipientes manufaturados porque, embora as entranhas dos animais possam ser facilmente usadas como recipientes para ferver alimentos, seria impossível usá-las como frigideiras. A cadeia das evidências começa com os primeiros cacos de cerâmica. No Japão, os exemplos mais antigos desses fragmentos, que claramente pertencem a vasos, datam do décimo primeiro milênio antes de Cristo; na África e no Oriente próximo, de cerca de três mil anos mais tarde. Na Grécia e no Sudeste Asiático, são de cerca de 6000 a.C..."... "Os cozinheiros começaram a ter ao seu alcance recipientes de cerâmica resistentes ao fogo e impermeáveis, puderam agregar a fritura ao repertório de assar, ferver e grelhar..."*

Hoje a fritura tem contribuído para o aumento do consumo de óleos e gorduras vegetais, por ser um processo culinário de grande aceitação em todas as idades e classes sociais. Devido às temperaturas alcançadas pelo óleo durante a fritura, esta representa a forma de aquecimento mais eficiente. Mas, o uso demasiado dos alimentos fritos tem gerado como consequência a ingestão desnecessária de energia que tem elevado os índices de sobre pesos e obesidade na população, desencadeando diversas patologias oriundas deste hábito.

2.1.2 Principais reações na alteração do óleo de fritura

Durante o processo de fritura em que o alimento é submerso em óleo, em presença de ar, o óleo é exposto a três agentes que causam alterações em sua estrutura: a água, proveniente do próprio alimento e leva às alterações hidrolíticas. O oxigênio que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície, levando às alterações oxidativas e,

finalmente, a temperatura em que o processo ocorre, resultando em alterações térmicas (Lima e Gonçalves, 1994).

A composição do alimento que está sendo submetido à imersão em óleo, tem a capacidade de alterar a qualidade deste óleo, pois alimentos com alto teor de água podem, como já foi dito, aumentar as reações hidrolíticas. O óleo pode, também, ser modificado pela adição de alimentos ricos em gorduras, como carnes e frangos, ou ainda pelos alimentos empanados, que podem liberar partículas que serão superaquecidas, alterando as características do mesmo (Moretto e Fett, 1989).

Os produtos da decomposição dos óleos formados durante a fritura podem ser divididos em dois grupos: compostos voláteis e não voláteis. Os compostos voláteis são eliminados durante a fritura e sua importância relaciona-se com as características sensoriais do óleo e do produto final. No entanto, os compostos não voláteis têm grande interesse nutricional, pois permanecem dissolvidos no óleo de fritura e se incorporam aos alimentos preparados. Além disso, são importantes sob o ponto de vista analítico, uma vez que tais compostos ficam acumulados no óleo desde o início de sua utilização, e sua presença relaciona-se com a qualidade do mesmo (Lima e Gonçalves, 1994).

As principais formas de deterioração são as hidrólises, as oxidações e as polimerizações. A hidrólise envolve a quebra de ligações éster no glicerídeo com formação de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol. Os produtos da hidrólise são bastante voláteis e quimicamente mais reativos (Choe e Min, 2007).

Durante o processo de fritura, a uma temperatura de 180°C, as reações hidrolíticas têm pouca importância, pois a água é eliminada na forma de vapor. As maiores alterações ocorrem quando existe umidade no momento de aquecer ou resfriar o óleo (<100°C) e durante o seu armazenamento. O resultado da hidrólise é o aparecimento de ácidos graxos livres que provocam uma maior tendência à formação de fumaça (Jorge, 1997).

A oxidação é um processo degradativo, que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação dos óleos geram, em seus estágios mais avançados, produtos sensorialmente inaceitáveis (odores e sabores estranhos). O processo é catalisado por metais como cobre e ferro (Choe e Min, 2007).

A alteração térmica, ou polimerização, ocorre quando duas ou mais moléculas de ácidos graxos combinam-se devido às alterações do processo de oxidação e as altas temperaturas. Os polímeros resultantes promovem aumento na viscosidade do óleo. A polimerização pode também resultar na formação de compostos cíclicos. Monômeros

cíclicos podem ocorrer independentemente da polimerização e são nutricionalmente indesejáveis, pois esses compostos podem ser absorvidos pelo organismo juntamente com os ácidos graxos, sendo prontamente assimilados pelos sistemas digestivos e linfáticos (Lima e Gonçalves, 1994; Moretto e Fett, 1989).

Outro fator importante trata da relação entre a área superficial e do peso do alimento, uma vez que este parâmetro exerce influência sobre a quantidade de óleo que será absorvida (Moretto e Fett, 1989).

2.1.3 Controle de qualidade dos óleos de fritura.

No que concerne ao controle de qualidade do óleo de fritura, as primeiras especificações foram apresentadas pela Alemanha em 1973. Segundo a recomendação alemã, um óleo de fritura está deteriorado se, sem qualquer dúvida, seu odor e sabor são inaceitáveis ou se, em caso de se ter dúvidas em sua qualidade sensorial, o ponto de fumaça for menor que 170°C; ou, se o teor de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo for de 1% ou mais. Após 1979, foi proposto o método de cromatografia em coluna de sílica para determinação de compostos polares totais como complemento à análise sensorial, com limite máximo permitido para estes compostos passando de 27%, para 24% (Lima e Gonçalves, 1994).

As legislações de vários países europeus seguem, com algumas alterações, os mesmos princípios da legislação alemã. Os limites permitidos para compostos polares totais, determinados por cromatografia em coluna de sílica, oscilam entre 24 e 27% (m/v). A Áustria, Bélgica, Japão e Finlândia adotam o valor máximo para o teor de ácidos graxos livres de 2,5%(m/v), na Holanda este valor é de 4,5%(m/v) e nos Estados Unidos é de 1% (m/v). França e Bélgica não permitem a utilização de óleos com mais de 2%(m/v) de ácido linolênico em frituras (Lima e Gonçalves, 1994).

No Brasil, como em muitos outros países, não existem leis e regulamentos que estabeleçam padrões de qualidade para a utilização desses óleos. Devido a esta situação, nos últimos anos muitos esforços têm sido feitos para desenvolver métodos analíticos de quantificação dos compostos originados durante o processo, pois os índices clássicos parecem ser ineficientes (Lima e Gonçalves, 1994).

2.2 Fonte geradora de resíduos de óleo de fritura

Inúmeros foram os fatores que provocaram significativas alterações nos hábitos alimentares dos brasileiros, dentre os quais o aumento da frequência com que as refeições passaram a se realizar fora de casa, notadamente a partir da expansão dos grandes centros urbanos, propiciando o surgimento de vários restaurantes comerciais, muitos deles produzindo e fornecendo refeições fora dos padrões mínimos necessários para o consumo. (Ansaloni, 2002)

Quando uma pessoa passa a utilizar o mercado de alimentação coletiva, seu poder de escolha é delimitado pela administração desse mercado, que passa a gerenciar mudanças no comportamento alimentar e na saúde.

A preocupação das empresas com a boa saúde de seus funcionários é crescente em todo mundo. A visão holística do processo produtivo, não permite separar a saúde dos funcionários do conjunto de elementos que contribuem para a conquista de mercado da empresa. Há necessidade de análise criteriosa e preventiva, para a detecção dos problemas no estágio inicial, propiciando, então, melhores condições de trabalho e, conseqüentemente, de vida ao trabalhador (Wada, 1993).

Paralelo ao surgimento de alternativas de alimentação para o trabalhador, verificou-se no Brasil, a consolidação das empresas de refeições coletivas, pausadamente abandonando o esquema artesanal e familiar e se profissionalizando a fim de melhorar a produtividade e a qualidade de seu produto. Este setor apresenta grande importância na medida em que atende as necessidades relativas à saúde das pessoas e às de evolução da sociedade.

Surgem então, as Unidades de Alimentação e Nutrição – UAN's, que Ansaloni (2002) define como a organização ou setor da organização responsável pela produção de refeições coletivas, segundo os critérios recomendados pela ciência da Nutrição e pela Administração. Quanto ao aspecto nutricional, a UAN se diferencia de um serviço de alimentação (ou de um estabelecimento comercial) na medida em que deve buscar o fornecimento de alimentação balanceada e adequada à coletividade atendida, ao mesmo tempo em que se configura como um local de desenvolvimento de atividades educacionais, assistência nutricional e pesquisa na área de alimentação e nutrição. Caracteriza-se, ainda, por um processo de trabalho fortemente calcado na produção em larga escala, onde se

fazem presentes as diversas funções administrativas, sobretudo o planejamento, a coordenação das operações, a supervisão e a avaliação.

O Conselho Federal de Nutricionistas (Resolução CFN 380/05) de forma mais ampla define UAN como uma unidade gerencial do serviço de nutrição e dietética onde são desenvolvidas todas as atividades técnico administrativas necessárias para a produção de alimentos e refeições, até a sua distribuição para coletividades sadias e enfermas, além da atenção nutricional a pacientes na internação e em ambulatórios.

Nas UAN's é observado que a qualidade da alimentação e nutrição está associada ao fornecimento de refeições com alto valor nutritivo, adequadas a sua clientela e com o custo aceitável. Desta forma, qualidade em nutrição sugere a busca incessante de melhorias contínuas nas áreas: nutricional, sensorial e microbiológica, na produção de alimentos e na prestação de serviços para a coletividade.

A Associação Brasileira de Empresas de Refeições Coletivas (ABERC) apresenta conforme a tabela 2.1, o mercado real em volume de refeições produzidas por dia no Brasil. Os valores de 2009 estão estimados.

Diante do volume de refeições apresentado, para alcançarem seus objetivos, os serviços ou unidades de alimentação, acabam por gerar resíduos sólidos com variável composição física, e uma significativa geração de resíduos inerentes ao seu funcionamento o que contribui para o aumento da geração de resíduos sólidos no Brasil e no mundo.

Tabela 2.1 – Refeições (em milhões de refeições/dia)

Serviços	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**
Autogestão (Administrada pela Própria Empresa).	0,50	0,40	0,30	0,30	0,30	0,30	0,26	0,22	0,20
Refeições Coletivas (Prestadoras de Serviços)	4,40	4,70	5,20	5,80	6,50	7,00	7,50	8.30	8,80
Refeições Convênio (Tíquetes/Cupons para restaurantes comerciais)	3,60	3,80	3,50	3,50	4,00	4,20	4,60	5,20	4,90

Fonte: Associação Brasileira de Refeições Coletivas (ABERC).

Segundo Dias (2003) estudos evidenciam que a média de desperdício de alimentos no Brasil está entre 30% e 40% (da produção), sendo que nos Estados Unidos este índice não chega a 10%. Do total de desperdício no Brasil, 10% ocorrem durante a colheita, 50% durante o manuseio e transporte, 30% nas centrais de abastecimento, e 10% ficam diluídos entre supermercados e consumidores. Para Silva (2009), em estudo realizado com diversos segmentos de restaurantes, as sobras correspondem 5 a 30% das quantidades produzidas. A composição destas sobras é basicamente de resíduos orgânicos e são geradas durante o pré-preparo (14%) e o pós-consumo (86%).

Em estudo do diagnóstico dos resíduos de um Restaurante Universitário (RU) Siqueira (2002) verificou que este restaurante apresentava descarte especificamente formado por plásticos e material orgânico. Ao identificar as fontes geradoras observou-se a rotina do restaurante e a análise do conteúdo dos coletores, o que permitiu estabelecer categorias de resíduos gerados pelo RU: papelão, papel úmido, papel de escritório, papel de embalagem, vidro, alumínio, alimentos, fibras têxteis e os vários plásticos. O trabalho de caracterização revelou que para atender cerca de 3.000 pessoas, produzia-se diariamente um total de 398,3 quilos de material considerado como lixo. Ao final de um mês, tem-se um total de 8,7 toneladas.

Não se pode deixar de salientar o grande volume de óleo de soja utilizado nestes restaurantes, devido às suas dimensões de produção. Boa parte desse resíduo, depois de utilizada, é descartada na rede de esgoto e acaba chegando aos rios e mares, contaminando o meio ambiente. Segundo Jorge Hori (2008), do Instituto Pensamento Nacional das Bases Empresariais (PNBE), uma estimativa internacional revelou que são consumidos em torno de quatro bilhões de litros de óleo por ano no mundo. Desse total, cerca 1,5 bilhão é descartado depois de utilizado e uma parte, cerca de 15%, é coletado e reutilizado, o resto é despejado na rede de esgoto, no solo ou diretamente nos rios. Para o Brasil, segundo dados da assessoria de meio ambiente da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), 4 bilhões de litros de óleo de fritura são produzidos ao ano, sendo 2 bilhões descartados e o restante ingerido em frituras e produtos industrializados ou aderido aos recipientes de preparo. Destes 2 bilhões, estima-se que somente 5% sejam reciclados (www.sabesp.com.br, 2009). Estes dados são contrastantes já que os dois autores mencionam os mesmos valores, mas um em nível nacional e outro internacional.

Os serviços de alimentação não podem ser excluídos dos meios de produção que agridem o meio ambiente com os excedentes e consumo das matérias primas, devendo, portanto, ser parte integrante de estudos que visem colaborar para a redução destes

impactos. Os objetivos ambientais devem fazer parte da missão das empresas de alimentação, assim como devem estar implícitas neste tipo de empreendimento, as questões de responsabilidade social e a gestão humanitária (Silva, 2009).

2.3 Impactos Ambientais de resíduos de óleo de fritura

Segundo a resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) 001, de 23 de janeiro de 1986 (Ministério de Meio Ambiente, 2009) a definição de impacto ambiental é:

Art. 1º - "... Qualquer alteração nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante de atividades humanas que direta ou indiretamente afetem: a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos naturais".

A Legislação Brasileira não apresenta regulamentos que definam o monitoramento de descarte para óleos e gorduras no processo de fritura (Lima e Gonçalves, 1994). Em consequência, na maioria das vezes, esse óleo é jogado na pia, no ralo ou mesmo no lixo comum, provocando impactos ambientais significativos, conforme cita Reis *et al. (*2007):

- Os óleos emulsificam-se com a matéria orgânica, ocasionando entupimentos em caixas de gordura e tubulações;
- Quando lançados diretamente em bocas-de-lobo ocasionam obstruções, em função de emulsificarem-se formando "pastas", inclusive retendo resíduos sólidos. Em alguns casos a desobstrução de tubulações necessita da adição de produtos químicos tóxicos;
- Em grande parte dos municípios brasileiros há ligação da rede de esgotos cloacais à rede pluvial e aos arroios. Nesses corpos hídricos, em função da imiscibilidade do óleo com a água e de sua inferior densidade, há tendência à formação de filmes oleosos na superfície, o que dificulta a troca de gases da água com a atmosfera ocasionando depleção das concentrações de oxigênio e anaerobiose, resultando em morte de peixes e outras criaturas aeróbias. Na rede de esgotos, os entupimentos podem ocasionar pressões que

conduzem à infiltração do esgoto no solo, poluindo o lençol freático ou ocasionando refluxo à superfície;

- Os esgotos ingressos nos sistemas municipais dificultam o tratamento, podendo encarecê-lo em até 45%;
- No ambiente, em condições anaeróbias, pode haver metanização dos óleos, contribuindo para o efeito estufa;
- Quando não houver tratamento de esgotos prévio ao lançamento no corpo receptor, elevam-se as concentrações de óleos totais no mesmo, depreciando sua qualidade para vários fins, podendo verificar-se modificação pontual de pH e diminuição da taxa de trocas gasosas da água com a atmosfera. A temperatura do óleo sob o sol pode chegar a 60ºC, matando animais e vegetais microscópicos.
- Quando atinge o solo, o óleo tem a capacidade de impermeabilizá-lo, dificultando a infiltração de água das chuvas, o que pode resultar em enchentes.

Por estas razões, há de se pensar em um estudo aprofundado das unidades geradoras deste resíduo, cabendo a estas, medidas mitigadoras junto ao monitoramento ambiental de seus empreendimentos, assim como ao poder público no que se refere ao controle deste descarte em nível doméstico.

Quanto ao licenciamento ambiental, a resolução n° 237, de 19 de dezembro de 1997 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que trata de atividades ou empreendimentos sujeitas ao licenciamento, somente faz menção às indústrias de produtos alimentares de refino/preparação de óleo e gorduras vegetais (Ministério de Meio Ambiente, 2009). Assim, as Unidades de Alimentação e Nutrição e demais unidades produtoras de refeição ficam descobertas no estudo dos impactos de seus resíduos assim como a gestão dos mesmos.

2.3.2 Programas de Gestão do Óleo de Fritura em Descarte

Diante dos impactos, a necessidade urgente do controle deste resíduo é tema em diversos países, mesmo experiências testadas localmente, começam a tomar âmbitos internacionais.

Em Portugal, foi elaborado em 2004, o estudo Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados, visando a caracterização da realidade nacional e à detecção dos principais problemas sentidos pelos vários afetados na cadeia de produção, coleta e valorização, apresentando propostas para a minimização desses mesmos problemas (Agência Portuguesa do Ambiente, 2009).

Assim adaptou-se um modelo de gestão para este fluxo de resíduos que se baseiava na realização de um acordo voluntário estabelecendo o Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados (SGOAU). O funcionamento deste sistema de registo voluntário consistia no envio de informação geral relativa à atividade da empresa/operador, tendo como base o preenchimento de um formulário e respectivo termo de responsabilidade.

Após um ano o Relatório de Implementação do Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados refletiu uma fraca adesão das empresas. A partir daí, a Agência Portuguesa do Ambiente promoveu a realização de um estudo técnico-econômico do ciclo de vida dos óleos alimentares, para viabilizar um sistema de gestão de carácter vinculativo. A elaboração deste estudo encontra-se em andamento, prevendo-se a sua conclusão para breve (Agência Portuguesa do Ambiente, 2009).

Em fevereiro de 2004, no estudo Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados, verificou-se também algumas soluções em diversos países, (Agência Portuguesa do Ambiente, 2009):

Espanha

- Badajoz (Mérida)

A Rograsa é uma empresa que possui uma Unidade de Tratamento, Reciclagem e Valorização de Óleos Alimentares Usados, em Mérida / Espanha. Ela presta serviços de coleta de óleos alimentares usados (apoiado pelas Câmaras Municipais) nos municípios, nas unidades de hotelaria, restaurantes, hospitais, residências, colégios, estabelecimentos militares, *catering*, etc. de uma forma individual e por contrato de prestação de serviços com os municípios.

Depois de recolhidos, estes óleos são conduzidos e transportados para uma instalação de armazenamento e reciclagem, onde serão tratados e valorizados.

Os óleos tratados são depois encaminhados para a indústria química, energética, produção de combustíveis biodegradáveis, produção de lubrificantes, ceras, sabões, etc.

- Cidades da Andaluzia (Jerez de la Frontera, Almeria, Huelva e Sevilha).

Nestas cidades os sistemas de coleta de óleos são realizados de porta a porta em restaurantes e hotéis, gratuitamente, para posterior tratamento numa instalação própria, situada em Linares. Coletados em recipientes de cerca de 5 litros de capacidade, são encaminhados para particulares para fabricação artesanal de sabão, que posteriormente é enviado para países em vias de desenvolvimento.

- Ayuntamiento de Gijón

Este projeto conta com a colaboração de algumas médias e grandes empresas da cidade, para o recolhimento dos óleos usados.

Pretende-se valorizar estes óleos após um adequado sistema de tratamento, constituído por operações de filtração, decantação e centrifugação, podendo posteriormente após tratamentos adequados serem incorporados na produção de fertilizantes, na produção de combustível alternativo (biodiesel), etc.

- La Rioja

Existe a coleta seletiva de óleos alimentares domésticos usados, em coletores específicos colocados estrategicamente em centros comerciais e mercados.O óleo recolhido é utilizado, após tratamento, como matéria-prima para várias indústrias, como por exemplo, na indústria química (para a fabricação de lubrificantes, ceras, tintas e vernizes), e energética, podendo também ser usado como fertilizante.

-Universidade de Granada

A Universidade possui um acordo com associação de Avalon, que trabalha com ex-toxicodependentes e doentes de *Aids*, para que os seus membros retirassem os óleos usados das cafeterias e refeitórios da universidade. Este óleo é posteriormente usado na fabricação do biodiesel.

Foram também estabelecidos pontos de coleta em vários locais da universidade, para que qualquer aluno e funcionário da mesma pudesse depositar também o óleo usado das suas casas.

Áustria

- Cidade de Graz,

O projeto designado por "Ecodiesel - *collection of used edible oil in gastronomy"*, promove a coleta grátis de óleos alimentares usados nos hotéis e restaurantes. Posteriormente encaminha-os para serem processados e transformados em biodiesel, que é utilizado nos veículos de transportes públicos, apresentando várias vantagens entre as quais se pode destacar a reduzida quantidade de emissões de gases tóxicos (CO_2, etc.).

O sistema de coleta é realizado por uma organização sem fins lucrativos.

Estados Unidos

- São Francisco

A *Olympiam Oil Co*. e a *World Energy Alternatives* criaram uma estação de serviço de biodiesel, com óleos usados, provenientes da fritura das batatas fritas de vários restaurantes.

Este tipo de combustível é feito a partir do óleo vegetal virgem ou usado e pode ser utilizado por qualquer tipo de motor a diesel. A utilização pode ser por companhias de transportes, ou ao nível individual, reduzindo as emissões atmosféricas provenientes dos veículos a diesel.

A estação de serviço de biodiesel opera com um sistema de fechadura com cartão e, consequentemente, os clientes têm de possuir um cartão para que se possam abastecer. Cada cartão permite abastecer cerca 378,5 litros (100 galões americanos).

- Bloomington, Indiana

Este sistema de gestão de resíduos, se destina apenas a restaurantes, escolas, hospitais e estabelecimentos de grande dimensão. É um sistema obrigatório para estas entidades.

De acordo com tal sistema, os pequenos restaurantes possuem um equipamento de deposição adequado para este tipo de resíduo, facilitando assim a sua coleta e encaminhamento para solução final adequada (no caso, a autoridade local fornece uma lista de recolhedores deste tipo de resíduo). Por outro lado, os grandes estabelecimentos (restaurantes, cantinas, escolas, hospitais, etc.) são equipados com um depósito de grande

dimensão (cerca de 2 a 3 metros). As quantidades produzidas são igualmente recolhidas e encaminhadas.

- Brasil

No Brasil, não há um diagnóstico da situação real em relação à utilização e descarte de óleos para frituras. Sabe-se que somente 5% de um total de 2 bilhões de litros de óleo descartados são reciclados. Esta reciclagem tem se dado na seguinte forma: destina-se o óleo para alguma empresa ou ONG (Organização Não Governamental) especializada na coleta, que o re-aproveita na fabricação de sabão, biodiesel, tintas a óleo, massa de vidraceiro, entre outros usos. Em geral pagam por litro fornecido, dependendo do volume e da distância. Outra opção é a doação do óleo usado para cooperativas de catadores (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 2009).

O Brasil, ainda caminha lentamente nas iniciativas governamentais com interesse na gestão destes resíduos, ficando sob responsabilidade das ONG's ou da iniciativa privada. Esses gestores instalam pontos de coletas em escolas e/ou supermercados e orientam o pequeno consumidor a armazenar o óleo usado, depois de frio, em garrafas pet ou de plástico, que evitem o vazamento de seu conteúdo. Para grandes empresas, bares, lanchonetes e restaurantes, a orientação é de que o óleo deve ser armazenado em recipientes plásticos de 50 litros, e a partir de 40 litros pode-se solicitar a coleta mediante agendamento com os recolhedores (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 2009).

Até pouco tempo acreditava-se que a inteligência e a tecnologia resolveriam qualquer problema, que não havia limites para o desenvolvimento da espécie e para a utilização de matéria e energia na busca de conforto e qualidade de vida. Os efeitos globais têm contribuído bastante para a sensibilização recente da sociedade, merecendo destaque na mídia.

Assim é importante um esforço conjunto e sem precedentes a partir de ações mesmo que locais na busca da sobrevivência de nossa espécie. E estas ações acima citadas são o exemplo claro do amadurecimento ambiental da sociedade.

2.4 A importância das Orientações de Boas Práticas de Fabricação

O controle fim de tubo (*end-of-pipe*) significa capturar o poluente depois que ele é formado, mas antes de ser lançado no meio ambiente. Por outro lado, se pensa em prevenção à poluição, significa pensar na diminuição da quantidade de resíduo ou poluição produzida no primeiro local: a Redução na Fonte. Com menos resíduos ou poluentes produzidos, menor a necessidade de capturá-los. A conservação de recursos ou o aumento da eficiência de uso de matérias-primas como energia, água e outros recursos é também prevenção à poluição. (Mello e Pawlowsky, 2002).

Seguir os Procedimentos Operacionais Padrões, diminuindo o desperdício e racionalizando o seu descarte, consequentemente, produzindo menos resíduo, sem o comprometimento da saúde do usuário é o primeiro passo que uma empresa frequentemente dá para iniciar suas práticas de prevenção à poluição, ou seja prestar atenção às práticas de cuidados operacionais (*housekeeping)* (Mello e Pawlowsky, 2002).

Assim, no intuito de amenizar o descarte indevido deste óleo e fazer o bom uso do mesmo, a Associação Brasileira das Empresas de Refeições Coletivas (ABERC, 2002) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004), definem recomendações para o óleo de fritura em equipamentos com filtros e controle de temperatura.

Abaixo seguem as recomendações:

- Observe as recomendações do fabricante, mantendo a temperatura ideal de180°C.
- Não utilize excesso de óleo na fritadeira.
- Não sobrecarregue a fritadeira.
- Evite completar o óleo em uso presente na fritadeira com óleo novo. É preferível descartar a sobra de um óleo utilizado, pois, ao completá-lo a degradação do óleo adicionado será muito mais rápida.
- Utilize o equipamento por períodos longos ao invés de períodos curtos. Alterações ocorrem quando existe umidade no momento de aquecer ou resfriar o óleo (< 100°C). Logo, ao utilizar o equipamento por períodos curtos, haverá com maior freqüência o seu resfriamento e, como normalmente há umidade, as alterações serão maiores.
- Mantenha a fritadeira sempre limpa.
- O óleo deve ser filtrado a cada término de uso.

Durante a fritura dos alimentos, especialmente dos empanados, que tendem a liberar partículas de sua superfície, retire os resíduos visíveis no óleo com o auxílio de utensílio apropriado.

- Evite a exposição do óleo ao ar, quando não estiver sendo utilizado.

- Reutilize o óleo sob condições adequadas de controle. Na ausência de controle, troque a cada 6 horas de uso.

- As fritadeiras devem possuir os cantos arredondados, ou seja, não apresentar cantos mortos que propiciem o acúmulo de resíduos, pois o óleo polimerizado e depositado nas paredes, tende a catalisar certas reações de degradação.

- As fritadeiras devem ser de material resistente e quimicamente inerte, ou seja, que não contaminem os alimentos ou facilitem a oxidação do óleo com a presença de cobre ou ferro. As mesmas devem ser descartadas quando consideradas danificadas (riscadas, amassadas, descascadas).

- O óleo deverá ser desprezado quando apresentar uma das seguintes alterações: cor escura, cheiro não característico, modificação dos aspectos sensoriais dos alimentos; viscosidade alterada, nível de fumaça aumentado ou formação de espuma. Os testes colorimétricos que avaliam as alterações físico-químicas podem ser utilizados desde que apresentem comprovada eficácia.

- O óleo não deve ser descartado na rede pública de esgoto, estes devem ser acondicionados em recipientes próprios e entrar em contato com empresas, órgãos ou entidades licenciados pelo órgão competente da área ambiental.

Como os colaboradores das Unidades de Alimentação e Nutrição e até mesmo donas de casa trabalham com o processo de fritura diariamente, eles precisam ser frequentemente melhor informados de onde e como um processo pode ser modificado para minimizar a geração de resíduos e a emissão de poluentes.

2.5 Uso de biomassa em processos de sorção

Sorção é um termo geral que inclui adsorção e absorção. Adsorção é o processo de concentração de uma substância em uma superfície ou interface, absorção é o processo de acumulação material pela interpenetração de uma substância em outra fase (Luz *et al.*, 2002).

A adsorção de um soluto em um sólido ocorre como resultado das propriedades físico-químicas características para um dado sistema sólido-sorvente-soluto, ou a combinação desses. É necessário distinguir os diversos tipos de forças que agem no fenômeno de adsorção. Esse fenômeno superficial pode ser devido a forças de natureza hidrofóbica, atração eletrostática entre o soluto e o adsorvente, forças de *Van der Waals* ou simplesmente produto de uma reação química entre o soluto e o sorvente (Luz *et al.*, 2002).

A bioadsorção consiste em um processo de purificação em que materiais poluentes são removidos, através da adsorção em biomassas (Silva, 2000). Dentre as biomassas que são empregadas como bioadsorventes encontram-se as plantas aquáticas, as fibras de algodão, a serragem da madeira, o bagaço da cana, o sabugo de milho, o coco babaçu e o coco da praia, entre outros. Estes materiais, tanto podem ser utilizados como suporte para novos adsorventes ou serem utilizados "in natura" como tal, representando assim uma grande redução de custos (Santos *et al*., 2003).

A definição de biomassa ainda não é unificada. Segundo Viana *et al*. (2004), biomassa é um termo utilizado para designar uma série de materiais orgânicos como árvores, plantas, resíduos agrícolas que podem ser queimados diretamente, ou transformados em outros combustíveis (exemplo, o biodiesel, obtido a partir da mamona). Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL (2002), biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal ou vegetal que, no processo de fotossíntese, captura a energia do sol e a transforma em energia química.

De maneira geral, pode-se dizer que toda a matéria viva existente, bem como os restos dessas substâncias, pós-morte, são denominados biomassa. Alguns tipos de biomassa comuns são os resíduos florestais e agroindustriais, a lixívia negra (resíduo da indústria de papel e celulose), a borra do café, a palha do arroz, a serragem e os resíduos animais (dejetos de suínos, aves e gado) (Viana *et al*., 2004). Ainda segundo esse grupo de pesquisadores, a biomassa pode dividir-se em três tipos, de acordo com sua origem em:

Biomassa Florestal - de que fazem parte os restos de madeira provenientes da indústria, a lenha e os resíduos florestais provenientes da limpeza das florestas.

Biomassa Agrícola - de que fazem parte a palha, o estrume, a casca de arroz, o bagaço da azeitona, e os restos de culturas (como por exemplo: trigo, milho e cana-de-açúcar).

Resíduos Urbanos - constituem essa classe, os resíduos domésticos tais como papel, plásticos, cartões, tecidos e os efluentes industriais (designadamente do setor agro-alimentar).

Segundo Costa Neto e Freitas (1996) a purificação de óleo de fritura tem sido avaliada por diversos pesquisadores, através do processo de adsorção. Entre os adsorventes estudados destacam-se carvão ativo, sílica gel e argila ativada. Segundo os mesmos autores estas substâncias removem produtos não voláteis de decomposição dos triglicérides e são inócuas ao óleo quando usadas diretamente.

2.5.1 A biomassa da cana de açúcar

A cana-de-açúcar *(Saccharnm híbridas)* é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. É propagada de forma vegetativa, sendo uma cultura perene atual e semiperene no cultivo extensivo. É utilizada pelo homem há milhares de anos. Presume-se que seja originária da Ásia, numa região entre a Índia e a China.

Trazida pelos portugueses, a cana de açúcar aclimatou-se muito bem ao Brasil (Ministério da Agricultura, 2009). É cultivada principalmente nas regiões tropicais e subtropicais numa extensa área, compreendida entre os paralelos 35° de latitude Norte e Sul do Equador. O clima ideal é aquele que apresenta duas estações distintas, uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, perfilhamento e desenvolvimento vegetativo, seguido de outra fria e seca, para promover a maturação e consequente acúmulo de sacarose nos colmos (Ministério da Agricultura, 2009). Graças à sua localização geográfica e sua grande extensão territorial, o Brasil conta com dois períodos de safra distintos. As usinas do Norte/Nordeste colhem sua cana no período que vai de novembro a abril, enquanto as do Centro/Sul têm safra de junho a novembro. Esta característica permite que uma região seja complementada pela produção da outra, em casos de má safra.

A cana de açúcar destaca-se graças à sua múltipla utilidade, podendo ser empregada "in natura", sob a forma de forragem, para alimentação animal, ou como matéria prima para a fabricação de rapadura, melado, aguardente, açúcar e álcool. Seus resíduos também têm grande importância econômica: o vinhoto é transformado em adubo e o bagaço, apresenta vasto potencial de aproveitamento que inclui sua utilização como matéria-prima para a indústria de papel e celulose e fertilizante da própria plantação. O bagaço de cana também pode ser utilizado como combustível para termelétricas, tornando as usinas sucro-

alcooleiras auto-suficientes em energia e possibilitando ainda a venda da energia excedente (Ministério da Agricultura, 2009).

O aproveitamento do bagaço da cana tem ganhado destaque entre os biosorventes, pois a quantidade do bagaço produzida é muito elevada e o Brasil lidera a lista dos 80 países produtores de cana, respondendo por 25 % da produção mundial.

A tabela 2.2 traz a produção brasileira de cana-de-açúcar e bagaço de 1990 a 2005.

Tabela 2.2 - Produção brasileira de cana-de-açúcar e bagaço em milhões de tonelada.

Ano	Cana de Açúcar	Bagaço
1990	133.457	54.776
1991	137.533	58.801
1992	134.075	62.002
1993	123.921	60.584
1994	144.520	70.543
1995	144.697	69.847
1996	200.140	73.632
1997	206.717	82.039
1998	215.444	82.183
1999	211.352	82.487
2000	173.559	66.309
2001	191.936	78.040
2002	200.894	87.233
2003	228.428	97.321
2004	230.724	101.795
2005	232.462	106.470

Fonte: Ministério da Agricultura (maio/2009)

O bagaço de cana é o resíduo da cana após a moagem. É um material fibroso obtido após a extração do caldo num terno de moendas. Ao sair da moenda, o bagaço tem aproximadamente 30% da massa da cana e uma umidade em torno de 50% (Silva *et al.*, 2007).

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio. A tabela 2.3 mostra a composição média característica do bagaço de cana.

Tabela 2.3 – Composição média do bagaço de cana

Composição química	Porcentagem
Carbono	39,7 – 49,0
Oxigênio	40,0 – 46,0
Hidrogênio	5,5 – 7,4
Nitrogênio e cinzas	0 – 0,3
Propriedades físico-químicas	Porcentagem
Umidade	50
Fibra	46
Brix	2
Impurezas minerais	2
Composição da fibra	Porcentagem
Celulose	26,6 – 54,3
Hemicelulose	14,3 – 24,4
Lignina	22,7 – 29,7

Fonte: Silva *et al*. (2007).

O bagaço de cana tem sido produzido cada vez em maior quantidade devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana de açúcar, decorrentes principalmente de investimentos públicos e privados na produção alcooleira. A melhoria do balanço energético das antigas usinas e a entrada de atividade de um número cada vez maior de destilarias autônomas aumentou a porcentagem de sobras, consideravelmente (Silva *et al*., 2007).

Grande parte do bagaço produzido é utilizada pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e na geração de energia elétrica. É bem verdade que o bagaço da cana hoje tem sido alvo de vários estudos visando seu potencial energético, no que diz respeito à geração de energia elétrica, porém, seu uso não está restrito a esse fim como mencionado anteriormente. As características físicas e químicas desse material têm ainda justificado pesquisas recentes e bem sucedidas sobre o seu uso como biomassa adsorvente de

contaminantes orgânicos (Silva *et al*., 2007). Este quadro promissor nos leva a crer que o potencial desse material tão abundante e de fácil aquisição no Brasil, é de grande relevância e pode fazer a diferença no mundo globalizado que vive a busca de desenvolvimento sustentável.

O uso da biomassa de cana de açúcar na purificação de resíduos de óleo de frituras não é relatado na literatura.

2.6 Aplicação Lipoquímica como Reciclagem do Óleo de Fritura

A reciclagem é uma forma muito atrativa de gerenciamento de resíduos, pois transforma estes resíduos em insumos, com diversas vantagens ambientais e contribui para a economia dos recursos naturais, assim como para o bem estar da comunidade. Embora a tecnologia atual já permita reciclar com eficiência diversos materiais amplamente consumidos, no Brasil, a reciclagem não é ainda um hábito, reciclamos 1,5% do resíduo orgânico sólido produzido nas áreas urbanas, 10% da borracha consumida, 15% das garrafas PET, 18% dos óleos lubrificantes, 35% das embalagens de vidro e de latas de aço. Os números mais favoráveis estão na reciclagem das latas de alumínio, 65% e na de papel, 71% (Alberici e Pontes, 2004).

A reciclagem de óleos de fritura não só pode reduzir os problemas de desperdício, mas também aumentar o uso efetivo de alimentos e recursos agrícolas (Miyagi e Nakajima, 2003).

Ao contrário da grande maioria dos resíduos, os óleos exauridos, tanto de origem vegetal quanto animal (gorduras), possuem valor econômico positivo, pela possibilidade de serem bem aproveitados. Os principais aproveitamentos de tais óleos são através de saponificação, com aproveitamento do subproduto da reação, a glicerina, padronização para a composição de tintas, produção de massa de vidraceiro, produção de farinha básica para ração animal, queima em caldeira, produção de biodiesel, obtendo-se glicerina como subproduto (Reis *et al*., 2007). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgotos, o que é considerado um crime ambiental inadmissível.

A minimização deste resíduo como fonte de matéria prima na aplicação lipoquímica, ou seja, a saponificação do óleo de fritura em descarte, gera um produto de grande necessidade na higienização de materiais diversos no cotidiano. Ao ser descartado

por meio de sistemas de esgotos não trará problema algum ao ambiente, não permanecendo mais que um dia em um recurso hídrico, tempo necessário para sua degradação.

O uso medicinal dos sabões nos remete aos registros nos quais são mencionadas suas propriedades medicinais e de limpeza. Alguns estudiosos usaram sabão para tentar solucionar diversos problemas de pele, incluindo a escabiose, a psoríase, a tinea, o versicolor e a herpes tonsurans. Na Europa, no século XIX, foram descritos tratamentos da acne vulgar e da micose com o uso de sabonete. E nos Estados Unidos, experimentaram tratar a acne com um sabão fino, feito de azeite de oliva e soda cáustica (Neto e Delfino, 2006).

Assim a produção de sabão atende à reciclagem, com a utilização do óleo usado como matéria-prima, evitando o despejo do óleo de fritura em locais inapropriados, promovendo saúde da população, protegendo recursos naturais e até mesmo gerando renda na estruturação de coleta e fabricação do produto propriamente dito. O estudo de novas formulações permitirá a obtenção de melhores rendimentos da produção bem como a obtenção de produtos de maior qualidade.

2.6.1 História do sabão

A fabricação de sabão é, sem dúvida, uma das atividades industriais mais antigas de nossa civilização. Sua origem remonta a um período anterior ao século XV a.C. Nesses mais de 4500 anos de existência, a indústria saboeira evoluiu acumulando enorme experiência prática, além de estudos teóricos desenvolvidos por pesquisadores.

Tecnicamente, a indústria do sabão nasceu muito simples e os primeiros processos exigiam muito mais paciência do que perícia. Tudo o que tinham a fazer, segundo a história, era misturar dois ingredientes: cinza vegetal, rica em carbonato de potássio, e gordura animal. Então, era esperar por um longo tempo até que eles reagissem entre si. O que ainda não se sabia era que se tratava de uma reação química de saponificação (Conselho Regional de Química, 2009). De acordo com uma antiga lenda romana a palavra saponificação tem sua origem no Monte Sapo, onde realizavam sacrifícios de animais. A chuva levava uma mistura de sebo animal (gordura) derretido, com cinzas e barro para as margens do Rio Tibre. Essa mistura resultava numa borra (sabão). As mulheres

descobriram que usando esta borra, suas roupas ficavam muito mais limpas (Alberici e Pontes, 2004).

> *"Segundo Plínio, o Velho (Histórias Naturais, livro 18), os franceses e os alemães foram os primeiros a utilizar o sabão. A técnica de produção desenvolvida foi passada posteriormente aos romanos, entre os quais adquiriu notoriedade. Conforme escritos encontrados no papiro Ebers, datado de 1550 a.C., os povos orientais e os gregos, embora não conhecessem o sabão, empregavam, na medicina, substâncias químicas semelhantes - obtidas por um método similar ao de obtenção do sabão, utilizadas como bases para a confecção de pomadas e unguentos. Somente no segundo século d.C o sabão é citado, por escritos árabes, como meio de limpeza. Conta-se que os gauleses, tanto quanto os germânicos, dominavam a técnica de obtenção de sabões e, por volta do século I d.C., este produto era obtido em um processo rudimentar por fervura de sebo caprino com cinza de faia, processo este que lhe conferia um aspecto ruim. Somente no século IX, será vendido, como produto de consumo na França, onde também surge, nesta época, mais especificadamente na cidade de Marselha, o primeiro sabão industrializado. No século XVIII, os sabões finos mais conhecidos na Europa vinham da Espanha (Alicante), França (Marselha) e Itália (Nápoles e Bolonha). No Brasil, a difusão e produção do sabão demoraram mais tempo, mas em 1860 já existiam fábricas de sabão em todas as cidades importantes*"(Neto e Delfino, 2006).

2.6.2 Reação de Saponificação

Os óleos e gorduras fazem parte de um grupo de substâncias existentes na natureza, derivados de um ácido graxo e um álcool (Azevedo *et al*, 2009).

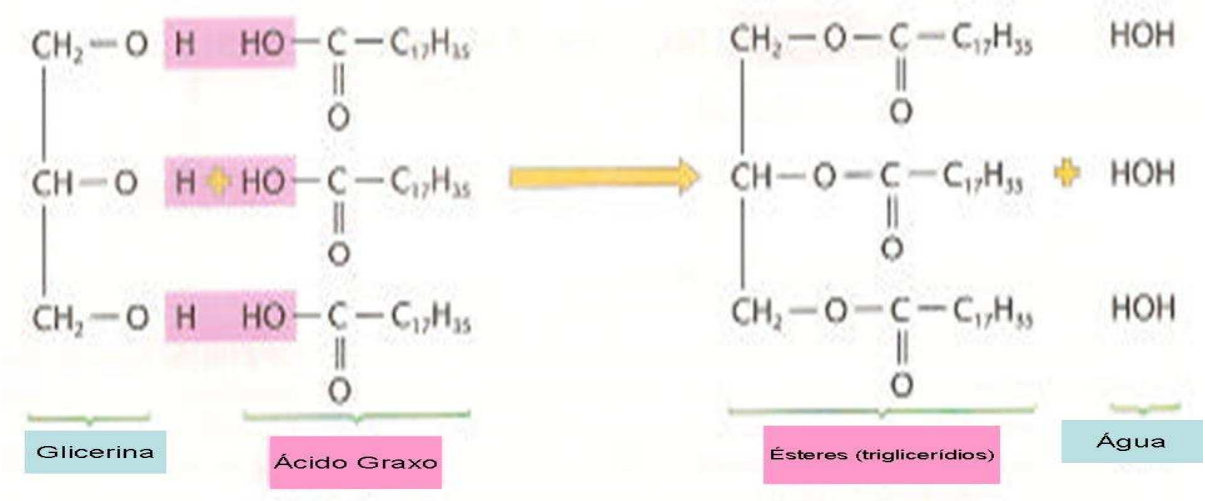

Figura 2.3 - Reação de formação dos ésteres

No caso descrito foi utilizado um triálcool (três grupos de OH), foi caracterizada a produção de um triéster. Os ácidos que ao reagirem com o glicerol formam óleos e gorduras são chamados de ácidos graxos, ácidos carboxílicos de cadeia longa, o que possibilita a ocorrência de uma cadeia com grande parte hidrofóbica, tornando-os imiscíveis à água. Uma vez que os óleos e gordura são ésteres eles sofrem reação de hidrólise básica ou ácida. A hidrólise ácida produz glicerol e os ácidos graxos constituintes, porém, a hidrólise básica produzirá o glicerol e os sais de ácidos graxos, esses sais são o que se chama de sabão, e a reação, por sua vez, de saponificação (Azevedo *et al.*, 2009).

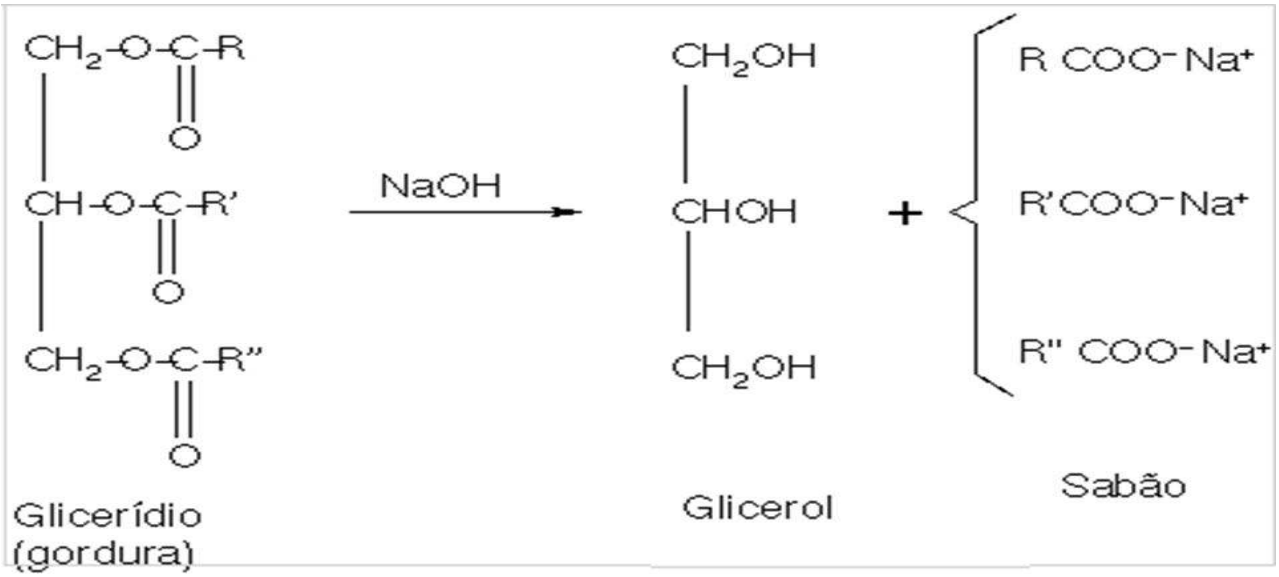

Figura 2.4 - Mecanismo da Reação de saponificação

O sabão é um agente umectante que diminui a tensão superficial da água (solvente), permitindo maior contato dos corpos com o líquido, que realmente limpa. Assim, o sabão pode se misturar com óleo, gordura e água ao mesmo tempo. A extremidade carboxílica aniônica de um sabão (polar) proporciona sua solubilidade em água (também polar), sendo chamada parte hidrofílica. A cadeia longa, hidrocarbônica (apolar), do sabão proporciona sua absorção e mistura em óleo e é chamada hidrofóbica. Esta estrutura possibilita que os sabões dispersem glóbulos de óleo em água. Quando uma gota de óleo é atingida pelo sabão, a cadeia hidrocarbônica do sabão penetra nos globos oleosos, e as extremidades polares ficam na água, o que arrasta a gota de gordura envolta por sabão e água em forma de micela (Azevedo *et al.*, 2009).

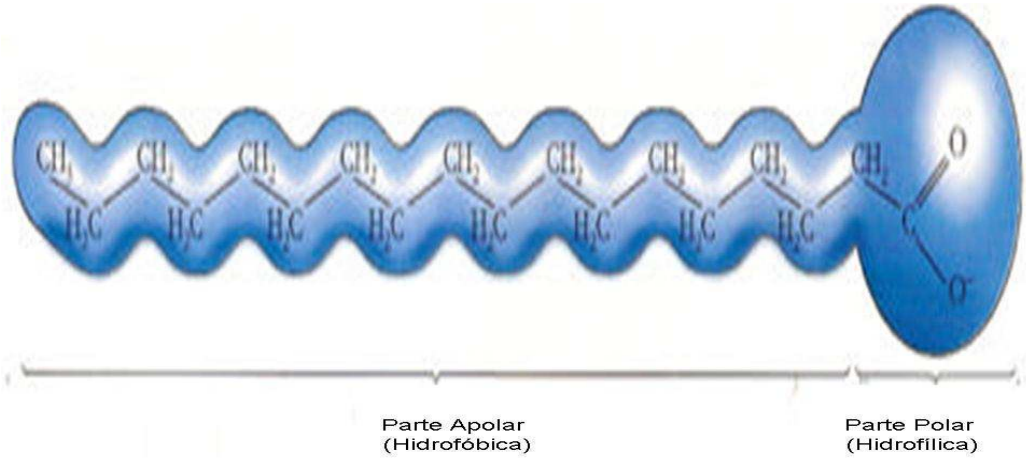

Figura 2.5 - Aspecto de uma molécula de sabão

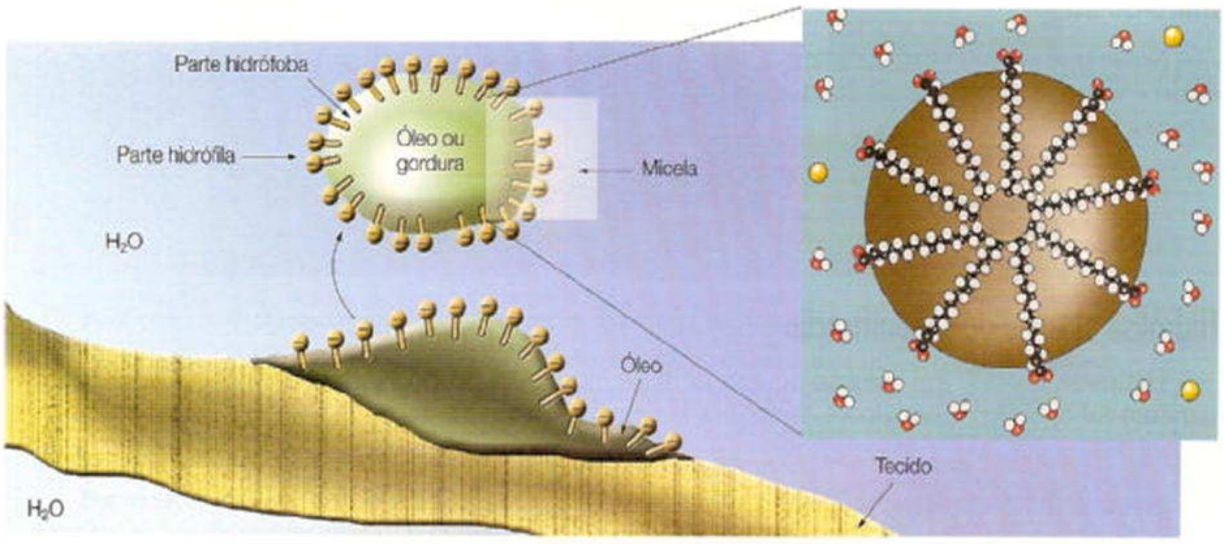

Figura 2.6 - Interação do sabão, gordura e água formando a micela.

O sabão é um produto biodegradável, o que significa dizer que é uma substância que pode ser degradada pela natureza. Essa possibilidade de degradação das moléculas formadoras do sabão muitas vezes é confundida com o fato do produto ser poluente ou não. Ser biodegradável não indica que um produto não causa danos ao ecossistema, mas sim, que o mesmo é decomposto por microorganismos (geralmente bactérias aeróbicas), aos quais serve de alimento, com facilidade e num curto espaço de tempo (Neto e Delfino, 2006).

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – LOCALIZAÇÃO DO UNIVERSO DE ESTUDO

As cidades de Ouro Preto e Mariana/MG fazem parte dos 228 municípios (202 em Minas Gerais e 26 no Espírito Santo) que compõem a Bacia Hidrográfica do Rio Doce, concentrando uma população total da ordem de 3,1 milhões de habitantes.

Os formadores do rio Doce são os rios do Carmo, que nasce em Ouro Preto, e o rio Piranga, que nasce em Ressaquinha. Seus principais afluentes são os rios Piracicaba, Santo Antônio, Suaçuí Grande, Corrente Grande, Casca, Matipó, Caratinga, Manhuaçu, Guandu, Santa Maria, Pancas, Santa Joana e São José. O encontro do rio Doce com o oceano Atlântico acontece em Regência, no município de Linhares, ES (Ministério do Meio Ambiente, 2009).

Entre as UAN's amostradas, duas tem seus esgotos lançados especificamente no rio do Carmo e a terceira no afluente da bacia do rio doce, o rio Piracicaba.

O rio do Carmo corre por uma extensão de 134km e, junto à cabeceira, em Ouro Preto, tem como principais formadores o ribeirão do Funil e o córrego do Tripuí, que nascem na Serra do Veloso. Sua foz encontra-se no município de Rio Doce, na confluência com o rio Piranga, quando formam o rio Doce. Entre seus afluentes destacam-se, pelo porte, os rios Gualaxo do Norte, pela margem esquerda, e Gualaxo do Sul, pela margem direita (Barbosa *et al*., 2005).

O rio Piracicaba, com uma extensão de 241 km, nasce na Serra do Espinhaço em Ouro Preto e tem foz no rio Doce, no município de Ipatinga. Sua bacia hidrográfica, de 5.868,5 km^2, engloba 19 municípios e drena uma região de destacada importância econômica no Estado de Minas Gerais (Guedes, 2004).

Figura 3.1: Cidades de Ouro Preto e Mariana compondo a bacia do Rio Doce.
Fonte: Agência Nacional de Águas, 2009.

Das cidades da bacia do Rio Doce, cerca de 95% não conseguem reduzir sua carga poluente antes de lançá-la nos ribeirões, córregos e rios. Praticamente todo o esgoto e lixo são lançados diretamente nos cursos d'água ou em suas margens. O esgoto que o Rio Doce não consegue depurar sozinho acaba chegando ao oceano.

3.2 Materiais

Sabendo-se que a região de Ouro Preto e Mariana no Estado de Minas Gerais possui cinco Unidades de Alimentação e Nutrição, amostras de óleos de soja refinados, procedentes de três destes restaurantes industriais, foram coletadas em garrafas PET de 2 litros, no momento do descarte. Conservadas sob refrigeração e identificadas como amostras A, B e C, tiveram os parâmetros analisados em triplicata.

Para o estudo da padronização do sabão artesanal foi coletada, no momento de descarte, uma amostra de óleo de soja refinado na Unidade de Alimentação e Nutrição da Universidade Federal de Ouro Preto.

O sebo animal foi cedido por um açougue e a soda cáustica comercial foi adquirida em supermercado, ambos de Ouro Preto.

O bagaço de cana foi gentilmente cedido por uma lanchonete da cidade de Mariana.

As análises foram feitas nos Laboratórios de Qualidade de Águas e de Tecnologia Farmacêutica da Escola de Farmácia e Laboratório de Físico Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, todos da Universidade Federal de Ouro Preto.

3.3. Protocolos Analíticos para avaliação da qualidade dos óleos descartados.

3.3.1 Determinação de ácidos graxos livres (% de ácido oléico).

Para as determinações de índice de acidez são utilizados:

Materiais e reagentes:

Bureta de 25ml,

Erlenmeyer de 125ml,

Pipeta graduada 50ml

Solução neutra de éter - álcool etílico (2+1)

Solução de hidróxido de sódio 0,1M

Solução alcoólica de fenolftaleina 1%

Biftalato de potássio (marca Impex)

Neste estudo a metodologia descrita no *The United States Pharmacopeia* (2006), é seguida. Esta recomenda o procedimento relatado a seguir.

Padronização de NaOH 0,1M

Três amostras de 0,5 grama de biftalato de potássio, dessecadas por 2 horas e 30 minutos a 105ºC foram pesadas, em balança analítica. Após pesagem, as amostras foram transferidas para três erlenmeyers de 250ml identificadas e dissolvidas em 150ml de água destilada. Duas gotas do indicador fenolftaleína a 1% foram adicionadas. Ao erlenmeyer foi adicionado NaOH 0,1M lentamente, e com agitação constante, a partir de uma bureta. Ao aparecimento de coloração rósea persistente a titulação é considerada concluída.

Determinação de ácidos graxos livres (% de ácido oléico)

Após a homogeneização, 2,0 gramas da amostra de óleo foram pesados, e dissolvidos em 25ml da solução neutralizada de éter – álcool etílicos (2+1). Duas gotas do indicador fenolftaleína a 1% foram adicionadas. A titulação foi realizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1M, previamente padronizada até aparecimento da coloração rósea persistente. Após o término da titulação, realizam-se os cálculos em % de ácido oléico de acordo com a equação 3.1:

$$\text{Acidez em ácido oléico, (\%), m/m} = \frac{V \times F \times 100 \times 0{,}0282}{P}$$

Onde:

P = peso da amostra (g)

V = volume da solução de NaOH 0,1M usado na titulação (ml)

F = fator de correção da solução de NaOH 0,1M

(equação 3.1)

3.3.2 Determinação do Índice de peróxidos (meq/Kg)

Para as determinações de índice de peróxidos foram utilizados: Erlenmeyer de 250ml com tampa esmerilhada, Bureta de 25ml.

Como reagentes: - Solução de ácido acético clorofórmio (3+2)

- Solução saturada de iodeto de Potássio
- Solução de tiossulfato de sódio 0,lM
- Solução de amido a 1%.

Na determinação analítica do índice de peróxidos (meq/Kg), também foi seguida a metodologia descrita em *The United States Pharmacopeia* (2006), que para este parâmetro orienta: após homogeneização, cinco gramas de amostra devem ser pesados e dissolvidos em 30ml de solução de ácido acético clorofórmio (3+2) sob agitação. Um volume de 0,5 mililitro da solução saturada de iodeto de potássio é adicionado e aguarda-se um minuto com agitação ocasional. Em seguida 30ml de água destilada são adicionadas e a titulação é realizada com solução de tiossulfato de sódio 0,lM até levemente alaranjado. A seguir, 0,5 mililitro da solução aquosa de amido a 1% é adicionado e a titulação prossegue até o desaparecimento da cor azul. Paralelamente, realiza-se um ensaio em branco. Os cálculos são efetuados conforme a equação 3.2:

$$\text{Índice de Peróxido, meq/1000g de amostra} = \frac{(A - B).\ N \times 1000}{P}$$

Onde:

A = volume em ml da solução titulante para a amostra

B = volume em ml da solução titulante para o branco

P = peso da amostra em gramas

(equação 3.2)

3.3.3 Determinação de compostos polares totais (%)

Para as determinações de compostos polares são utilizados: Béquer de 100ml, erlenmeyer de 250ml, pipeta graduada 5 mililitros, pera, coluna cromatográfica 10mm de diâmetro interno e 150mm de comprimento, provetas de 100ml, 50ml, e 10ml, balão volumétrico de 50ml, aparelho de rota vapor e dessecador.

Como reagentes: - Éter de Petróleo;

- Éter Etílico;
- Solução eluente: éter de petróleo + éter etílico (90/10 v/v)
- Sílica Gel com partículas 0,063 – 0,200mm;
- Algodão.

Para a determinação analítica de compostos polares totais (%), o método de cromatografia em minicoluna, descrito por *International Union of Pure and Applied Chemistry* (2000) foi seguido:

Preparo da Minicoluna: a coluna é preenchida com 5 mililitros de solução eluente (éter de petróleo + éter etílico (90/10 v/v)) e um chumaço de algodão é introduzido. Em um béquer, 5 gramas de sílica são pesados e suspensos em 10 mililitros de solução eluente; a pasta resultante é introduzida na coluna. Para assegurar transferência completa da sílica para a coluna, a mesma é enxaguada com a solução eluente, para remover o excesso de sílica.

Após homogeneização, um grama de amostra deve ser pesado e dissolvido em 8ml de solução eluente.

Separação da fração não polar: 5 mililitros da amostra são introduzidos na coluna, a torneira da coluna é aberta e o eluente é recolhido em um balão volumétrico previamente

pesado. Ao restante da amostra são acrescentados 60ml de solução eluente e passados pela coluna a uma velocidade de 1, 5 mililitros /minuto. Logo ao término da passagem, a parede da coluna é lavada com solução eluente com ajuda de uma pipeta.

Separação da fração polar: Em um outro balão volumétrico também previamente pesado, a fração polar é recolhida após passar 50ml de éter etílico na coluna.

O solvente dos balões são evaporados a 60°C sob pressão reduzida e dessecados à vácuo por pelo menos uma hora. Os balões são pesados e as frações não- polares e polares são calculadas de acordo com as equações 3.3 e 3.4, respectivamente:

Fração não polar

$$W_{np} = \frac{m_{np}}{m} \times 100\%$$

Onde: m_{np} = Massa em gramas da fração não polar

m = Massa inicial da amostra em gramas

(equação 3.3)

Fração Polar

$$W_{p} = \frac{m_{p}}{m} \times 100\%$$

Onde: m_{p} = Massa em gramas da fração polar

m = Massa inicial da amostra em gramas

(equação 3.4)

3.4 Protocolos Analíticos para Avaliação do uso de Biomassa – bagaço da cana de açúcar – como Sorvente na Purificação de Óleo de Fritura.

Para a realização dos ensaios, o bagaço, previamente preparado, foi colocado em contato com o óleo, em sistema do tipo batelada, com agitação mecânica, por diferentes tempos de contato e em diferentes concentrações, visando selecionar o melhor tempo de contato e o efeito da quantidade de bagaço na qualidade do óleo tratado.

Em todos os experimentos a temperatura de agitação foi de 40°C. Todos os dados foram obtidos em duplicata.

Os parâmetros de desempenho (PD) para cor (unidades de absorbância) e índice de acidez (% ácido oléico), foram avaliados e comparados entre si e com resultados obtidos por outros autores, adotando a fórmula proposta por Miyagi e Nakajima (2003):

$$PD = 100 \times \frac{(Ca-Cp)}{(Ca-Cn)}$$

Sendo Ca = característica do óleo amostrado (em descarte)

Cp = característica do óleo processado (tratado com o bagaço)

Cn = característica do óleo novo (sem alterações)

(equação 3.5)

3.4.1 Preparo do bagaço de cana

Seguindo adaptações de trabalhos da literatura (Pereira, 2008; Karnitz Junior, 2007 e Gurgel, 2007) chegou-se à aplicação do bagaço de cana na purificação do óleo de fritura.

A amostra do bagaço integral é lavada em água destilada abundante e seca em estufa à 70ºC por 24 horas. A seguir, a moagem em liquidificador industrial é realizada e o resíduo é peneirado a 60mesh. Posteriormente, 50 gramas do resíduo de granulometria definida na ordem de 250μm são mantidos sob agitação a 40ºC em dois litros de água destilada, durante uma hora. Na seqüência, o resíduo é seco em estufa, a 100°C.

3.4.2 Estudo da otimização do tempo de contato do bagaço com óleo de fritura.

Baseando-se nos estudos de Miyagi e Nakajima (2003), que testaram dez gramas de vários adsorventes (carvão ativado e sílica, dentre outros) para a purificação de 25 mililitros de óleo, testou-se inicialmente esta mesma proporção para a relação bagaço(g)/óleo(ml).

Verificou-se que esta relação (1g/2,5ml) originava uma pasta, cuja agitação seria inviável. Assim, mais óleo foi adicionado gradativamente ao bagaço até se chegar à proporção de um grama de adsorvente para 10 mililitros de óleo. Esta proporção mostrou-se, experimentalmente confortável e é então a aplicada.

Assim, um grama de bagaço tratado conforme item 3.3.1 é colocado em contato com 10 mililitros de óleo de fritura nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos, em mesa agitadora (Incubadora Shaker) a 40°C e com rotação de 140rpm.

Em seguida a mistura bagaço/óleo é filtrada à vácuo, utilizando kitasato e bomba de vácuo. O óleo purificado é caracterizado quanto à acidez e à cor residual.

3.4.2.1 Avaliação da acidez, em função do tempo de contato entre o bagaço e o óleo.

A avaliação da acidez do óleo purificado, neste momento, foi realizada através do uso do Monitor de Óleos e Gorduras, pois testes rápidos têm o objetivo de fornecer um resultado imediato para o monitoramento da qualidade e ponto de descarte de óleos e gorduras de fritura. Caso fosse verificado sucesso nesta análise os experimentos seriam prosseguidos.

Figura 3.2 - Monitor de Óleos e Gorduras

Este monitor (figura 3.2) destina-se a determinar o grau de degradação da gordura utilizada em fritadeiras comerciais, usando como parâmetro a concentração de ácidos graxos.

A metodologia segue as indicações do fabricante. A tira de prova é imersa na gordura quente (temperatura operacional de 180°C) (figura 3.3) de forma que todas as faixas azuis fiquem submersas e são mantidas nesta condição durante 1 a 2 segundos. Ao retirar a tira de prova da gordura, deve-se permitir que o excesso de óleo escorra ou enxugar levemente com uma toalha de papel. Após 15 a 30 segundos, a tira de prova é colocada contra a luz. A leitura da tira de prova é feita contando o número de faixas sem nenhuma coloração azul. Uma faixa que contenha placas azuis deve ser considerada como faixa azul. A partir desta contagem (figura 3.4) prossiga usando ou descartando o óleo. As tiras de prova usadas devem ser descartadas.

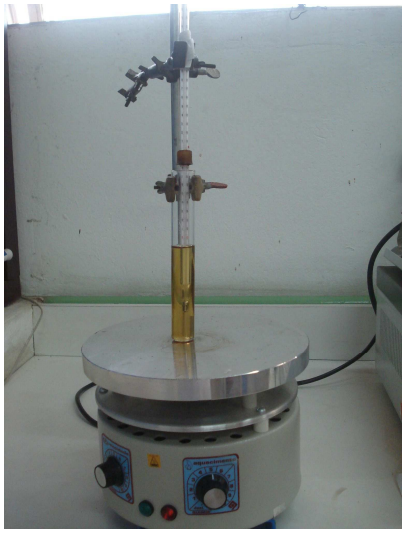

Figura 3.3 - Aquecimento do óleo purificado para análise dos medidores de óleo.

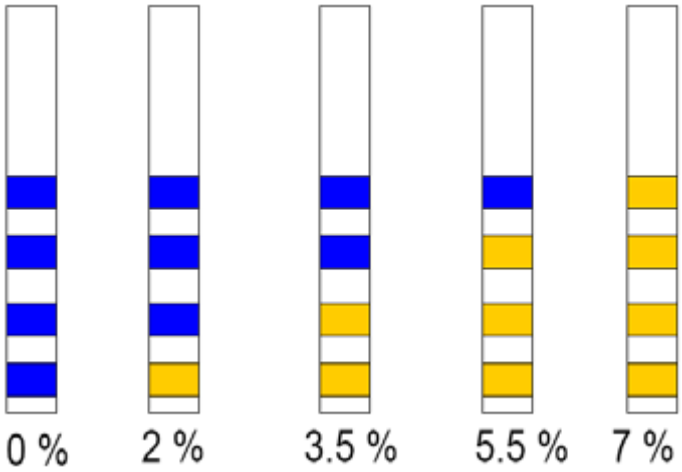

Figura 3.4 - Variação do número de faixas azuis indicando a % de degradação do óleo/gordura.

- Diretrizes gerais:

Uma (1) faixa amarela. A gordura começou a degradar.

Duas (2) faixas amarelas. Descarta-se a gordura caso a qualidade dos alimentos fritos (batata, cebola, etc.) não for aceitável.

Três (3) faixas amarelas. Descarta-se a gordura caso a qualidade dos alimentos passados na farinha (frango, peixe, etc.) não for aceitável.

Quatro (4) faixas amarelas. Recomenda-se o descarte da gordura de todos os produtos alimentícios.

3.4.2.2 Avaliação da cor do óleo, em função do tempo de contato entre o bagaço e o óleo.

Uma nova quantidade óleo foi purificada conforme descrito no item 3.3.2, pois as amostras primeiramente purificadas passaram por aquecimento para avaliação da acidez. Assim, determinou-se a cor na região do visível, no comprimento de onda de 460nm, utilizando-se cloreto de metila como branco, segundo procedimento proposto por Miyagi e Nakajima (2003). Foram utilizadas cubetas de quartzo de um cm de espessura em espectofotômetro HP (modelo 8453).

3.4.3 Avaliação variação da massa de bagaço em contato com o óleo de fritura.

Experimentalmente, a massa de bagaço foi fixada em um grama e variaram-se as quantidades de óleo adicionadas para facilitar os procedimentos operacionais. Para efetuação dos cálculos, os valores foram convertidos em massa de bagaço presente em um litro de óleo (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Concentração da suspensão do bagaço em óleo.

Concentração (g/ml) Massa de bagaço fixa (1g)		**Concentração (g/l) Volume de Óleo fixo (1 L)**	
Óleo de fritura (ml)	**Concentração (g/ml)**	**Massa de Bagaço (g)**	**Concentração (g/l)**
10	0,1000	100	100
15	0,0667	60	60
20	0,0500	50	50
25	0,0400	40	40
30	0,0333	33	33
35	0,0286	28	28
40	0,0250	25	25
45	0,0222	22	22
50	0,0200	20	20
55	0,0182	18	18

Os erlenmeyers foram devidamente identificados e levados à mesa agitadora (Incubadora Shaker) a 40°C, com rotação de 140rpm. O tempo de contato foi fixado em uma hora, com base no resultado obtido anteriormente na seleção de melhor tempo de contato bagaço/óleo.

Em seguida procedeu-se à filtração a vácuo da mistura óleo/bagaço.

A metodologia para avaliação de acidez foi a mesma descrita no item 3.2.1. E a avaliação da cor, em função da biomassa em contato com o óleo de fritura também foi realizada de acordo com a metodologia descrita em 3.3.2.2.

3.5 Protocolos Analíticos para a Reciclagem do óleo usado – Fabricação do Sabão Artesanal

3.5.1 Índice de Saponificação

Para a determinação do índice de saponificação são utilizados: Erlenmeyer de 250ml, Pipeta volumétrica de 25ml, Balões volumétricos de 50ml, Condensador de refluxo, Aparelho de banho-maria, Balança analítica e Bureta de 25ml.

Como reagentes: - Solução alcoólica de Hidróxido de Potássio 0,5 mol.Litro^{-1};

- Solução de Ácido Clorídrico 0,5 mol.Litro^{-1};
- Solução alcoólica de fenolftaleina 1%

A determinação analítica do índice de saponificação (mgKOH/g) foi realizada de acordo com a metodologia descrita em *The United States Pharmacopeia* (2006). Dois gramas da amostra são pesados, após homogeneização, e transferidos para um balão de fundo redondo. Adiciona-se 25ml da solução alcoólica de Hidróxido de Potássio 0,5 mol.Litro^{-1}. E aquece-se ao refluxo, em banho-maria, por 30 minutos. Após o aquecimento, realizou-se a titulação do excesso de Hidróxido de Potássio com Ácido Clorídrico 0,5 mol.Litro^{-1}, usando fenolftaleína 1% como indicador. Os cálculos são efetuados conforme a equação 3.6.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(A - B)\ N \times 56{,}1}{P}$$

Onde:

A = volume em ml da solução titulante para a amostra

B = volume em ml da solução titulante para o branco

P = peso em gramas da amostra inicial

(equação 3.6)

A resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) recomenda para óleo de soja novo, o limite de 189 – 195 para índice de saponificação.

3.5.2 Matéria Insaponificável

Para a determinação da matéria insaponificável são utilizados: Erlenmeyer de 125ml, provetas de 50ml, 10ml, 25ml, aparelho de banho-maria, condensador de refluxo, funil de separação de 250ml, Balões de fundo redondo de 50ml, rotavapor, cadinho de porcelana, estufa, dessecador, balança analítica e bureta de 25ml.

Como reagentes: - Solução alcoólica de Hidróxido de Potássio 10%;

- Solução de Hidróxido de Potássio 3%;
- Éter etílico;
- Fenoftaleína;
- Acetona;
- Álcool Etílico;
- Solução alcoólica de Hidróxido de Sódio 0,1 mol.Litro^{-1}.

Na determinação analítica da matéria insaponificável (%), também foi seguida metodologia descrita em *The United States Pharmacopeia* (2006). A cinco gramas da amostra adiciona-se 50ml da solução alcoólica de Hidróxido de Potássio 10%. A mistura é aquecida ao refluxo durante uma hora, agitando frequentemente a amostra. Após o resfriamento, o conteúdo é transferido para um funil de separação de 250ml. O erlenmeyer contendo a amostra deve ser lavado com duas porções de 50ml de água destilada, sendo posteriormente este conteúdo também transferido para o funil de separação. Uma extração é realizada, utilizando 50ml de Éter etílico.

Os extratos de éter foram combinados em outro funil de separação e lavados três vezes com 40ml de água destilada. Posteriormente, ao extrato de Éter foram adicionados 40ml da solução de Hidróxido de Potássio 3% e 40ml de água. A fase aquosa foi descartada. O conteúdo restante deve ser lavado com 40ml de água destilada, até que a camada aquosa não seja mais alcalina na presença de Fenoftaleína.

Em seguida, o extrato é transferido para um balão de fundo redondo de 50ml, e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Ao resíduo obtido foram adicionados 6 mililitros de acetona e o mesmo é transferido para uma cápsula de porcelana, previamente

tarada. Após a volatilização da acetona, a cápsula é levada para a estufa à 105^{o}C. Após resfriamento em dessecador, a cápsula é pesada sucessivamente, até não haver diferença nas pesagens de mais de um miligrama. Na seqüência, é realizada a titulação do resíduo obtido na cápsula de porcelana com solução alcoólica de hidróxido de sódio 0,1mol.Litro^{-1}, utilizando como indicador a fenoftaleína. A quantidade de hidróxido de sódio consumida não deverá exceder 0,2 mililitro. Logo, a quantidade pesada deve ser tomada como a matéria insaponificável, de acordo com a equação 3.7.

$$\text{Matéria insaponificável} = \frac{m_1}{m} \times 100\%$$

Onde:

m_1 = massa em gramas do resíduo obtido

m = massa inicial da amostra em gramas

(equação 3.7)

Os limites aceitáveis pela resolução RDC nº. 482, de 23 de setembro de 1999 da ANVISA para matéria insaponificável é de até no máximo 1,5% em óleos de soja novos.

3.5.3 Fabricação do sabão

Segundo Souza (2008) óleos ou gorduras, como produtos naturais que são, apresentam-se sempre como misturas, contendo diferentes tipos de ácidos graxos. Assim, tornava-se pouco prático determinar o cálculo das respectivas massas molares, qual a quantidade exacta de base (hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio) que reagiria com determinada quantidade de uma certa gordura. Para se fazer esse cálculo, teria de se saber quais os ácidos graxos envolvidos e em que percentagem relativa eles se encontram na gordura em questão.

Sendo assim, a determinação das quantidades correctas de reagente eram feitas de uma forma experimental: fazendo-se reagir certa quantidade de base (em excesso) com a gordura e depois determinava-se qual a quantidade de base que não reagiu (ou seja, o excesso) (Souza, 2008).

Esses dados experimentais, no entanto, já existem em tabelas para cada tipo de gordura.

A percentagem de KOH na reação determina-se pela equação 3.8:

$$\% \text{ KOH} = \frac{\text{I.S.}}{10}$$

(equação 3.8)

Como a relação entre a massa molecular do KOH e a massa molecular do NaOH é 1,4 (massa molecular do KOH=39+16+1=56 , NaOH= 23+16+1=40, 56/40=1.4), a percentagem de NaOH na reação determina-se pela equação 3.9 (Souza, 2008):

$$\% \text{ NaOH} = \frac{\text{I.S.}}{14}$$

(equação 3.9)

Para a fabricação do sabão são utilizados: béqueres de 100ml e de 500ml, bastão de vidro, provetas de 50ml e 100ml, manta aquecedora, balança analítica, luvas de borracha e formas para sabão. A matéria-prima consiste na amostra de óleo de fritura em descarte e também no sebo animal. Papel indicador universal do potencial hidrogeniônico (pH) na faixa de 0-14.

Como reagentes: Soda cáustica comercial (com o intuito de se chegar à realidade artesanal)

Ácido Esteárico

Ácido acético

Ácido Sulfônico

Vários protocolos foram utilizados a fim de obter a padronização do método, (tabela 3.2).

A quantidade de soda cáustica necessária para saponificar as amostras foi determinada a partir da equação 3.9 e correções foram realizadas de acordo com a concentração de NaOH na soda comercial.

Tabela 3.2 - Composição das formulações de sabão

FORMULAÇÕES	1	2	3	4	5
Óleo de fritura (ml)	100,00	100,00	100,00	100,00	50,00
Sebo (g)	-	100,00	100,00	100,00	50,00
Soda Caústica (g)	22,10	32,06	32,06	32,06	16,03
Água (ml)	58,15	84,37	84,37	84,37	42,19
Ácido Esteárico (ml)	-	-	10,00	-	-
Ácido Sulfônico (ml)	-	-	-	-	20,00
Ácido Acético (ml)		-	-	20,00	-

Quantidades da matéria-prima foram pesadas de acordo com a tabela 3.2. À massa de soda cáustica necessária para saponificar a amostra (valor obtido pela equação 3.9) foi adicionada uma quantidade de água destilada suficiente para perfazer uma solução de 38% (Santos Filho *et al*., 2006), agitando com ajuda de um bastão de vidro até completa dissolução da soda.

A adoção dos ácidos utilizados foi orientada por autores que obtiveram sucesso em suas formulações. Assim, temos o ácido esteárico descrito por Zanin *et al*. (2001), o ácido acético por Alberici e Pontes (2007) e o ácido sulfônico, descrito por Souza (2008).

As quantidades de ácido foram gradativamente medidas em experimentos, a partir da medida do pH da solução feita em Papel Indicador Universal de pH.

A massa do óleo ou de sebo animal é aquecida durante 10 a 15 minutos, a temperatura de 150ºC.

Adiciona-se à formulação (óleo ou óleo + sebo) aquecida, a solução de soda caustica com constante agitação usando o aparelho mixer (marca Fisatom Brasil, modelo

713 D), por 20 minutos. Posteriormente à mistura são acrescidos os respectivos ácidos, de acordo com a formulação planificada.

As formulações são transferidas para uma forma e secas por 2 à 3 dias, antes do corte.

O sabão obtido é caracterizado pelo pH e pelo índice de espuma.

3.5.3.1 Análise de potencial hidrogeniônico (pH)

Na determinação do pH do sabão são utilizados: béqueres de 50ml, bastão de vidro, proveta de 10ml, balança analítica e pHmetro .

Na determinação do pH do sabão seguiram-se as instruções do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) (Fraga *et al*. 2002). Um grama do sabão é pesado e dissolvido em 10ml de água destilada. Essa solução é levada ao pHmetro devidamente calibrado, para medida do valor do pH da solução.

Essa determinação é feita para cada sabão obtido a partir das amostras de óleos.

3.5.3.2 Índice de Espuma

Para a quantificação de espuma são utilizados: béquer de 500ml; proveta de 500ml; funil de 7mm de diâmetro; bastão de vidro; timer; régua.

O método seguido é uma adaptação do método Ross-Miles (1941) : uma solução do sabão a analisar a 0,1% é preparada, utilizando 0,3g da amostra em 300ml de água destilada, 50ml da solução de sabão é escoada cuidadosamente, sem bolhas, para um recipiente cilíndrico (proveta de 500ml). Um funil (com 7mm de diâmetro) é posicionado a 90cm de altura e 200ml da solução de sabão é escoada, através do funil, sobre os 50ml da amostra contida na proveta. O funil deve sempre ser mantido cheio. Mede-se a altura inicial de espuma, e posteriormente a medição da altura é realizada após 5 e 10 minutos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS ÓLEOS DE FRITURAS DE UNIDADES DE ALIMENTAÇÃO E NUTRIÇÃO.

Todas as amostras coletadas foram de óleo de soja refinado.

As variáveis do processo de fritura, tais como, tempo e temperatura do banho de fritura, tipos de alimentos fritos, reposição do óleo fresco e número de banhos de fritura, foram caracterizadas. Os dados de caracterização coletados durante a amostragem do óleo estão resumidos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização das amostras de óleo.

VARIAVÉIS	**AMOSTRAS**		
	A	**B**	**C**
T (ºC) e t(h) acumulados de frituras descontínuas	T >180, t ≥ 20	T >180, t ≤10	T >180, t ≥ 20.
Produtos fritos	vários	único	vários
Reposição de óleo novo	Sim	Não	Sim
Banhos de fritura	> 3	1	> 3

Vale ressaltar ainda, que a característica sensorial cor foi observada mais predominante (escura) no óleo A, seguida por C e finalmente por B. O que pode levar à suposição de que nesta ordem o óleo sofreu maiores exposições aos agentes desencadeadores de alterações.

4.1.2 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra. Este índice revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, uma vez que, com o tempo pode ocorrer o fenômeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres (Moretto e Fett, 1989).

Esta hidrólise é acelerada na presença de minerais metálicos e de processamentos que envolvam aquecimento. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos (Moretto e Fett, 1989).

Os resultados para o índice de acidez, determinados pelo método descrito em *The United States Pharmacopeia* (2006) estão apresentados na tabela 4.2, e corresponde a média de três determinações. Os desvios-padrão indicam a precisão do método. Estes resultados encontraram-se dentro dos parâmetros adotados nos Estados Unidos para ácidos graxos livres em óleos de fritura utilizados, ou seja, inferiores a 1% (Lima e Gonçalves, 1994).

Tabela 4.2 - Resultados do índice de acidez (%)

Amostras	Índice de acidez
Restaurante A	**0,72 ± 0,24**
Restaurante B	**0,28 ± 0,07**
Restaurante C	**0,33 ± 0,07**
Média	**0,44 ± 0,24**
Limite Aceitável	**1,0**

Ans *et al*. (1999) avaliaram 60 amostras de óleos de fritura provenientes de restaurantes, lanchonetes, bares e pastelarias de São José do Rio Preto - SP, quanto ao índice de acidez. Os resultados encontrados apresentaram um valor médio de 0,7% variando de 0,1 a 5,4%, com desvio padrão de 0,99. Fazendo um comparativo, tem-se um valor médio de 0,44% variando de 0,28 a 0,72%, com desvio padrão de 0,24, para os resultados obtidos na análise dos óleos nesse trabalho. Para os valores médios, nos dois trabalhos, os valores de ácido graxos livres encontravam-se abaixo do limite permitido, mas o estudo de Ans *et al.* (1999) apresentou 30% de amostras fora dos limites e, portanto indicando que deveriam ser descartadas, o que não seria necessário com as amostras dos restaurantes avaliados nesse trabalho.

Mendonça *et al*. (2008) em estudo das alterações físico-químicas em óleos de soja de fritura de duas unidades de produção de refeições em Brasília verificou 0,91% de índice de acidez para o óleo da unidade I e 1,2% para o da unidade II, sendo ambos os óleos para o descarte. Apesar de na unidade I, o valor ter se apresentado dentro do limite de 1% este se mostra próximo e merece efetivo monitoramento e na unidade II, o valor ultrapassa o limite estabelecido confirmando a decisão de descarte. No presente estudo, o restaurante A é o que mais se aproxima dos valores encontrados por Mendonça *et al*. (2008). Estes dados reforçam a importância do controle da qualidade da fritura nas unidades de produção de refeições.

A velocidade de formação de ácidos graxos livres é influenciada por vários fatores, entre os quais a temperatura de fritura, a quantidade de água liberada pelo alimento que está sendo frito, o número de ciclos de aquecimento e resfriamento do óleo e a quantidade de partículas queimadas provenientes do alimento e acumuladas no recipiente. Além disso, a acidez livre encontrada no óleo não reflete apenas os ácidos graxos formados durante o processo de fritura, como também aqueles inicialmente presentes no óleo antes do aquecimento e os extraídos dos alimentos que estão sendo fritos (Jorge, *et al.*, 2005).

Observa-se que os ácidos graxos livres aumentaram de acordo com o aumento do tempo de fritura, com a variação de alimentos fritos e número de banhos (tabela 4. 3). A reposição de óleo novo reforça ainda o fato da diluição do óleo usado com óleo novo não melhorar a qualidade do processo. Ou seja, a amostra que apresentou menor valor de índice de acidez foi a amostra B, onde um único produto foi frito, por um tempo menor, em apenas um banho e sem reposição de óleo novo.

Tabela 4.3 - Análise da caracterização da amostra e índice de acidez.

Amostras	Índice de acidez (%)	Temperatura (ºC) e tempo (h) de frituras descontínuas	Produtos fritos	Reposição de óleo	Nº de banhos de fritura
A	0,72 ± 0,24	T>180, t≥20	variedades	sim	> 3
B	0,28 ± 0,07	T>180, t≤10	único	Não	1
C	0,33 ± 0,07	T>180, t ≥20	variedades	Sim	> 3

4.1.3 Índice de peróxidos

Peróxidos são produtos formados pela oxidação de óleos e gorduras com formação de radicais livres e consequentemente de radicais peróxidos. O radical livre produzido provoca novas reações de oxidação, o que gera multiplicação de radicais livres e de peróxidos. Os radicais peróxidos possuem estabilidade baixa decompondo-se em produtos intermediários (aldeídos, álcoois, cetonas e hidrocarbonetos). Portanto, inicialmente há uma elevação na concentração de peróxidos que em determinado momento se reduz, devido a baixa estabilidade deste radical (Souza, 2003).

A determinação do índice de peróxidos é a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000gramas de gordura. O método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio na amostra. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação (Moretto e Fett, 1989).

As condições que propiciam a ocorrência de hidrólise da gordura são também responsáveis pela formação de peróxidos.

Os dados obtidos da determinação dos índices de peróxidos estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultados do índice de peróxido (meq/kg)

Amostras	Índice de peróxidos
Restaurante A	**4,53 ± 0,94**
Restaurante B	**5,72 ± 1,63**
Restaurante C	**6,43 ± 0,92**
Média	**5,56 ± 0,96**
Limite Aceitável	**15,00**

Para índice de peróxidos estabeleceu-se como ponto de descarte valores acima de 15meq/kg (Ans, *et al*., 1999).

Observa-se, que 100% das amostras de óleos dos restaurantes industriais estudados possuem valores abaixo de 15 miliequivalentes por quilo de óleo indicando que, estas amostras até poderiam ser reutilizadas. Porém, de acordo Ans *et al*. (1999) alguns autores dizem que, o índice de peróxido é um método químico utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, e, não distingue entre os vários ácidos insaturados que sofreram oxidação, nem fornece informações sobre os produtos de oxidação secundária. Segundo eles, este índice aumenta no início do processo de fritura até que se chegue próximo a 20 horas de utilização do óleo e a partir deste momento começa a diminuir. Nas temperaturas utilizadas no processo de fritura, os hidroperóxidos se decompõem rapidamente dando origem aos produtos secundários de oxidação, fazendo com que este índice não seja um bom indicador do estado de alteração do óleo. Portanto, a velocidade de degradação dos peróxidos e a formação de compostos secundários é maior que a velocidade de formação de peróxidos (Sanibal e Mancini Filho, 2000).

No trabalho onde Ans *et al*. (1999) avaliaram 60 amostras de óleos de fritura provenientes de restaurantes, lanchonetes, bares e pastelarias de São José do Rio Preto – SP. Os resultados encontrados para o índice de peróxidos apresentaram um valor médio de 7,7meq/kg variando de 1,3 a 24,3meq/kg com desvio padrão de 5,14. Comparando, o resultado dos óleos analisados nesse trabalho tem-se um valor médio de 5,56meq/kg variando de 4,53 a 6,53meq/kg, com desvio padrão 0,96. Na média, nos dois trabalhos, os

valores de peróxidos encontram-se abaixo do limite permitido, mas o estudo de Ans *et al.* (1999) apresentou 8,3% das amostras fora dos limites, indicando que estas amostras deveriam ser descartadas, o que não seria necessário com as amostras dos restaurantes avaliadas nesse trabalho.

Mendonça *et al*. (2008) no estudo das alterações físico-químicas em óleos de soja de fritura de duas unidades de produção de refeições em Brasília verificaram uma elevada degradação em relação aos índices de peróxidos dos óleos no momento de descarte, na unidade produtora de refeição I foi encontrado 11,03meq/kg e na unidade produtora de alimentos II o valor encontrado foi 13,54meq/kg. Naquela situação os óleos se encontravam fora do limite de utilização que foi estabelecido em 10meq/kg, valor estabelecido para óleo de soja a ser comercializado, não o de fritura, visto que o Brasil não possui legislação específica para o óleo de fritura. Mas, nos resultados obtidos no presente estudo (tabela 4.5) adota-se o valor internacional citado por Monferrer, (1993) *apud*, Ans, *et al.* (1999) de 15 meq/kg. Assim, estes valores ainda que altos estariam dentro do limite de utilização.

Tabela 4.5 - Análise da caracterização da amostra e índice de peróxidos.

Amostras	Índice de Peróxidos (meq/Kg)	T (ºC) e t (h) de frituras descontínuas.	Produtos fritos	Reposição de óleo	Nº de banhos de fritura
A	4,53 ± 0,94	T>180, t≥20	variedades	sim	> 3
B	5,72 ± 1,63	T>180, t≤10	único	Não	1
C	6,43 ± 0,92	T>180, t ≥20	variedades	Sim	> 3

Jorge *et al*.(2005) em um trabalho sobre alterações físico-químicas de diferentes óleos em frituras acompanhou vários tempos de fritura e verificou que para o óleo de soja nos tempos 2,5, 6,5 e 7,5 horas (tempo máximo avaliado), algumas amostras apresentaram

valores acima de 15meq/kg, o que não ocorreu nos tempos 3,5, 4,5 e 5,5 horas. O que pode explicar a partir da tabela 4.5, os valores um pouco mais elevados na amostra B em relação a amostra A, apesar de seu menor tempo de exposição ao calor. Lima e Gonçalves (1994) também observaram em tempos maiores de exposição, cerca de 44 horas de uso descontinuo, valores de índice de peróxidos não lineares em relação ao tempo de utilização do óleo para fritura, mas nenhum dos tempos apresentou valores acima de 15meq/kg nas condições do estudo.

4.1.4 Teor de compostos polares.

Entende-se por compostos polares totais todos aqueles compostos que têm uma polaridade maior que os triacilgliceróis; estes correspondem aos produtos não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica (Del Ré, 2006).

A determinação da quantidade total dos produtos de alteração, originados como consequência do processo de fritura, constitui a base das limitações de uso dos óleos existentes em alguns países, estabelecida em torno de 24-27% de compostos polares (Del Ré, 2006).

Segundo Cella (2002), a determinação dos compostos polares totais tem sido reportada por vários autores como um dos melhores métodos para determinação do estado de alteração do óleo de fritura. O método de separação em minicoluna cromatográfica, utilizando sílica como adsorvente, é rápido, fácil de ser realizado e permite boa separação entre triglicerídeos não alterados e material polar. Existe uma boa correlação entre o grau de deterioração do óleo e o teor de compostos polares totais determinado por este método (Dobarganes e Velasco, 2000).

Os teores de compostos polares obtidos estão explicitados na tabela 4.6.

Tabela 4. 6 - Resultados da quantificação de compostos polares (%).

Amostras	Compostos polares
Restaurante A	**20,95 ± 1,16**
Restaurante B	**14,75 ± 1,14**
Restaurante C	**18,32 ± 0,19**
Média	**18,00 ± 3,11**
Limite Aceitável	**25,00**

De acordo com os resultados obtidos para compostos polares totais, observou-se, primeiramente, que os valores das amostras iniciais, para os três óleos, encontraram-se dentro dos limites estabelecidos para óleos de fritura.

Ans *et al.* (1999), encontraram para o teor de compostos polares um valor médio de 19,5% variando de 2,1 a 57,4%, com desvio padrão de 11,83 para compostos polares. Em uma análise comparativa, os resultados obtidos (tabela 4.6) têm-se um valor médio de 18,00 % variando de 14,75 a 20,95%, com desvio padrão 3,11. Na média, nos dois trabalhos, os valores de compostos polares encontravam-se abaixo do limite permitido, mas o estudo de Ans *et al.* (1999) apresentou 30% das amostras fora dos limites, ou seja, estas deveriam ser descartadas, enquanto no presente trabalho, nenhuma das amostras apresentou-se fora dos padrões estabelecidos.

Jorge *et al.* (2005) em estudos sobre a avaliação físico-quimica de diferentes tipos de óleos verificaram que para o óleo de soja em descarte a partir de um ensaio de fritura doméstica de batatas, o valor para compostos polares totais foi de 26,49% com 7,5 horas de uso deste óleo, ultrapassando portanto, o limite de uso. No presente estudo somente o óleo do restaurante A mais se aproximou dos valores encontrados por Jorge *et al*. (2005), ficando ainda dentro do limite estabelecido para descarte.

Sendo os compostos polares produtos da degradação dos triglicerídeos, a medida que o óleo alcança o estágio de degradação, as reações de oxidação tornam-se mais observáveis, com produção de moléculas complexas e compostos voláteis. Portanto, analisando a tabela 4.7, verifica-se que apesar de estar dentro dos limites recomendados,

quando se observa a sequência da característica sensorial cor, mais predominante (escura) no óleo A, em seguida na amostra C e finalmente na amostra B, a hipótese de que quanto mais escura a cor, mais o óleo sofreu exposições aos agentes desencadeadores de alterações é confirmada. Concomitante às outras características, tempo e temperatura do banho de fritura, tipos de alimento, reposição de óleo fresco e número de banhos de fritura seguem o mesmo padrão.

Tabela 4.7 - Análise da caracterização da amostra e o teor de compostos polares.

Amostras	**Compostos Polares (%)**	**T (ºC) e t (h) de frituras descontínuas.**	**Produtos fritos**	**Reposição de óleo**	**Nº de banhos de fritura**
A	20,95 ± 1,16	T>180, t≥20	variedades	sim	> 3
B	14,75 ± 1,14	T>180, t≤10	único	Não	1
C	18,32 ± 0,19	T>180, t ≥20	variedades	Sim	> 3

4.2 AVALIAÇÃO DO USO DA BIOMASSA – BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR COMO SORVENTE NA PURIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA EM DESCARTE.

4.2.1 Avaliação da acidez em função do tempo de contato entre o bagaço e o óleo de fritura

Para avaliar os resultados da purificação do óleo de fritura, por biomassa do bagaço da cana, realizou-se primeiramente após o contato do óleo com a biomassa, o teste de acidez com tiras monitoras de óleos e gorduras.

A figura 4.1 apresenta os resultados da variação da acidez do óleo, através das mudanças na coloração dos medidores de óleo, para diferentes tempos de contato óleo/bagaço**.** A tira na parte superior resulta da análise da amostra do óleo usado sem tratamento, seguido pelas tiras relativas à imersão em óleo após cinco, dez, quinze, trinta, sessenta e cento e vinte minutos de contato com bagaço, respectivamente.

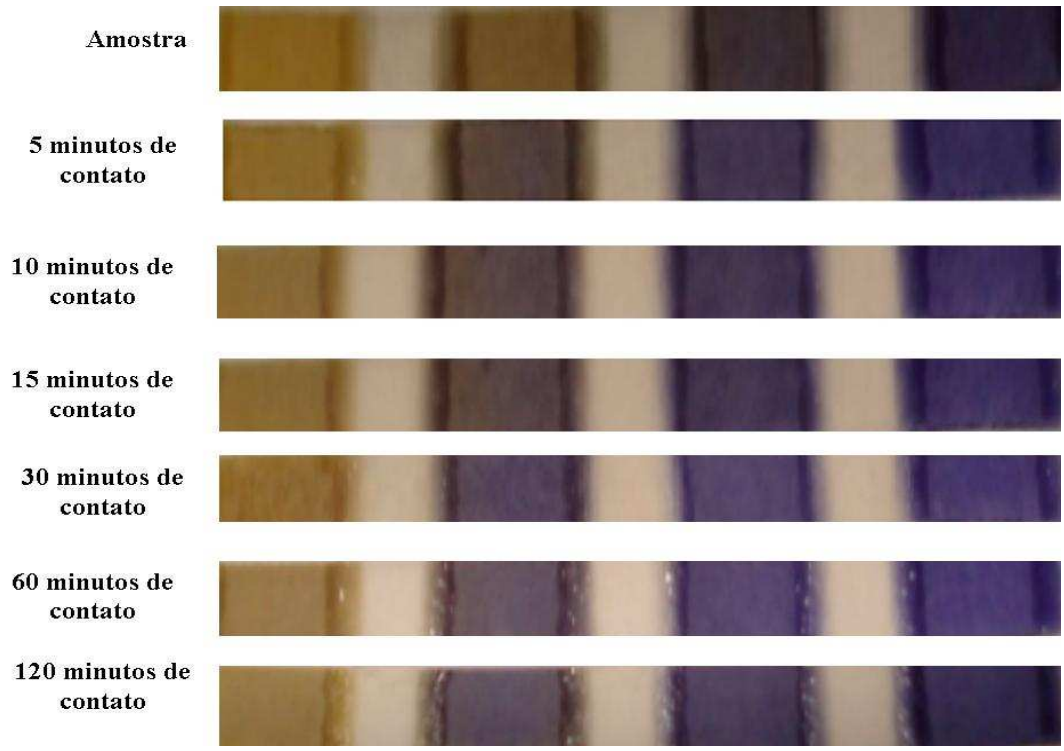

Figura 4.1 - variação da porcentagem de acidez através dos medidores de óleo.

O Brasil não possui nenhuma regulamentação que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras do processo de fritura (Lima e Gonçalves, 1994).

Os *kits* de testes rápidos são baseados em uma mudança química que ocorre no óleo ou gordura durante o processo de fritura, normalmente relacionada com a quantidade de compostos polares (Sanibal e Mancini Filho, 2002).

O Monitor de Óleos e Gorduras destina-se a determinar o grau de degradação da gordura utilizada em fritadeiras comerciais, usando como parâmetro a concentração de ácidos graxos. Cada faixa azul muda para a cor amarela quando exposta a uma concentração específica de ácidos graxos livres (3M do Brasil, 2008).

Percebe-se, ao se analisar visualmente as tiras monitoras de óleo, uma progressiva melhora na sua coloração que se manifesta já nos primeiros cinco minutos de contato. Como a mudança de cor indica o grau de quebra da gordura, esta alteração se encontra em sensível relação com o aumento do tempo de contato óleo/bagaço, permitindo vislumbrar uma diminuição na concentração de ácidos graxos livres.

4.2.2 Avaliação da absorbância em função tempo de contato entre bagaço e óleo

Os resultados da análise de cor por espectrofotometria na região do visível estão apresentados no gráfico da figura 4.2. A cor é avaliada pela absorbância determinada no comprimento de onda de 460nm nos tempos de contato do sistema óleo/bagaço.

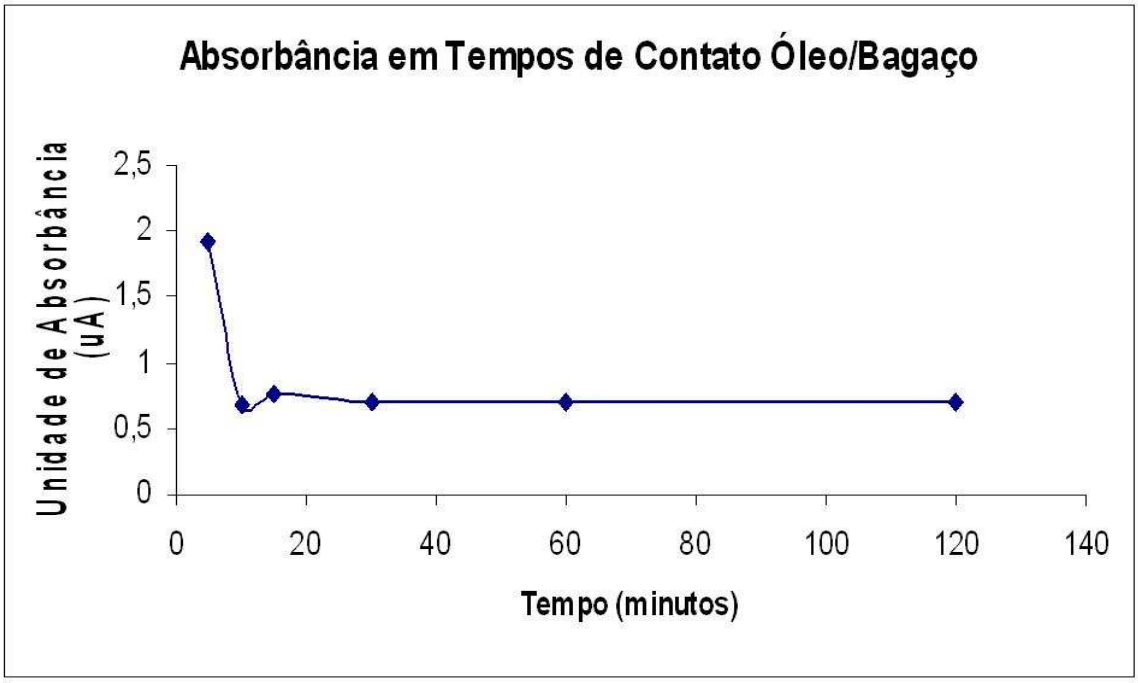

Figura 4.2 - Absorbância em tempos de contato diferentes para o sistema óleo/bagaço de cana.

Regulamentações de vários países estipulam que a cor pode ser um critério para descarte de óleo de frituras (Miyagi e Nakajima, 2003).

A cor das substâncias se deve a absorção de certos comprimentos de ondas da luz branca que incide sobre elas, deixando transmitir aos nossos olhos apenas aqueles comprimentos de ondas não absorvidos (Lowe, 2009).

A absorbância em 460nm foi empregada como índice de cor neste estudo com base no trabalho de Miyagi e Nakajima, (2003). Assim, para um contato por cinco minutos entre o óleo usado e o bagaço, verifica-se uma atenuação da cor do óleo que evolui para valores mais baixos e resulta em um platô de estabilidade nos tempos 30, 60 e 120 minutos.

O parâmetro de desempenho (PD) para cor (unidades de absorbância), foi avaliado para os diferentes tempos de contato óleo/bagaço, seguindo a expressão proposta por Miyagi e Nakajima (2003), segundo a equação 3.5, e está apresentado na tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Parâmetros de desempenho (PD) para cor por tempo de contato.

Tempo de contato com bagaço (min)	Absorbância (UA)	Parâmetros de Desempenho (%)
5	1,9219	21,80
10	0,6733	72,26
15	0,7574	68,80
30	0,7105	70,73
60	0,7039	71,00
120	0,6948	71,38

Cor inicial do óleo (amostra) = 2,4274 UA
Cor do óleo novo (sem utilização) = 0,1083 UA

O platô de desempenho verificado a partir de 30 minutos corresponde a uma melhora de aproximadamente 71 % na cor apresentada.

4.2.3 Avaliação da acidez em função da massa de bagaço em contato com o óleo de fritura

Sendo os ácidos graxos, os constituintes dos óleos e gorduras, na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, ou seja, os ácidos graxos originais. Por esse motivo, o cálculo do índice de acidez é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração (rancidez hidrolítica) do óleo ou gordura de consumo alimentar.

O gráfico apresentado na figura 4.3 demonstra as variações de acidez do óleo usado quando colocado em contato com diferentes concentrações de bagaço de cana.

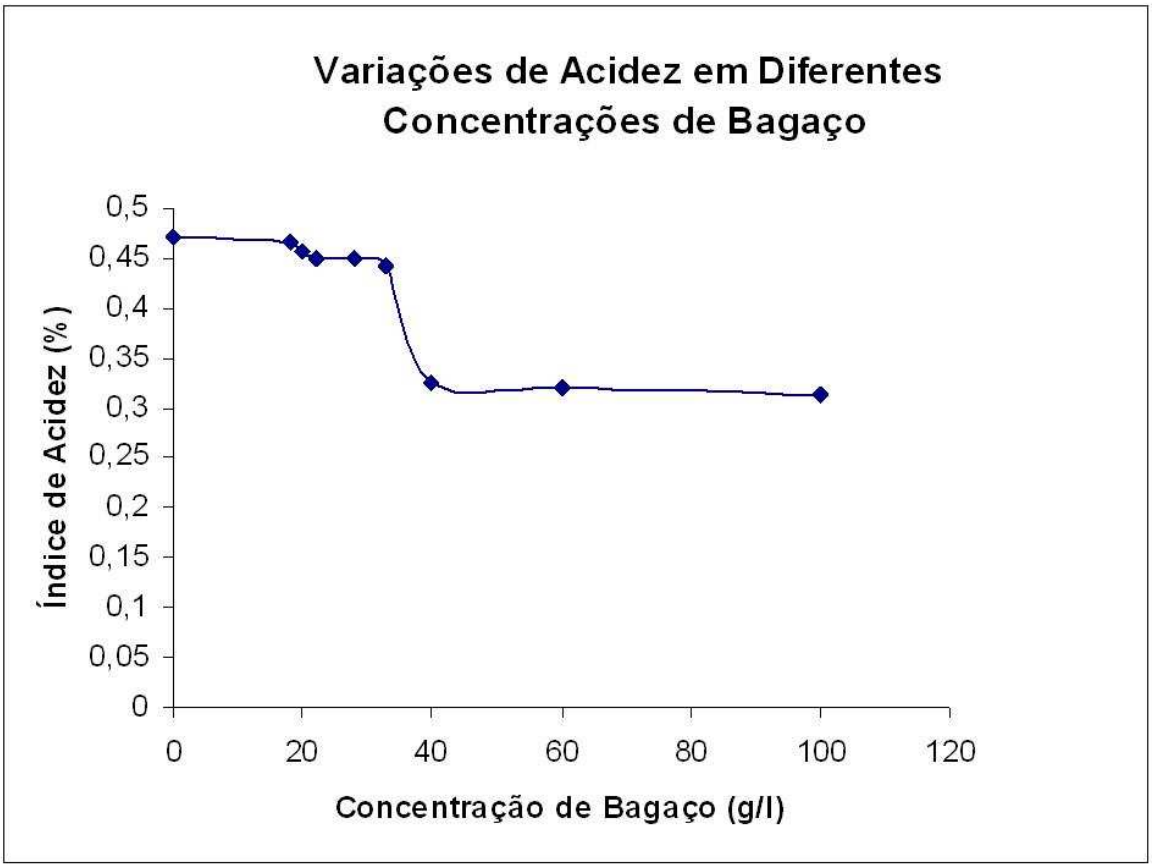

Figura 4.3 - Variações de Acidez em Diferentes Concentrações de Bagaço em óleo.

O gráfico permite supor que a redução do índice de acidez envolve duas etapas. Na fase inicial que corresponde a uma concentração de bagaço de cerca de 20-30 gramas em um litro de óleo se passa uma redução parcial da acidez. Apenas para concentrações superiores a 40gramas em um litro a remoção se completa e atinge um platô de estabilidade.

Sendo o valor do índice de acidez recomendado pela Resolução nº. 482, de 23 de setembro de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, para óleo novo de 0,3%, a partir de 40 gramas de bagaço de cana por litro de óleo já se tem um valor em acordo com esta recomendação.

Para efeito de comparações, os dados de dois estudos foram utilizados: o primeiro de Miyage e Nakajima (2003), no qual a amostra mais degradada é a chamada de UO-I, e o segundo de Costa Neto e Freitas (1996), no qual foi utilizada para análises a amostra do óleo usado por 79 horas denominado A. Nomeou-se o óleo de fritura usado no presente estudo como B. Os dados qualitativos iniciais de índice de acidez destes óleos e dos óleos

novos que foram utilizados paralelamente nos respectivos estudos são apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Comparação entre os Índices de Acidez prévios de óleos relatados na literatura

Amostras antes de Purificação	Índice de Acidez (%)
UO – I	0,780
A	0,800
B	0,470
Óleo Novo UO-I	0,040
Óleo Novo A	0,086
Óleo Novo B	0,300

Fonte: UO-I /Miyage e Nakajima; A/Costa Neto; B/presente estudo

Os parâmetros de desempenho (PD) para acidez (% em ácido oléico) nas variadas concentrações de massa de bagaço deste estudo foram avaliados segundo a equação 3.5 e estão apresentados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Parâmetros de desempenho (PD) para acidez (% em ácido oléico) nas variadas concentrações de massa de bagaço

Massa de Bagaço (g/L)	Acidez Residual (%)	PD (%)
100	0,3135	92,06
60	0,3213	87,48
40	0,3256	84,95
33	0,4433	15,76
28	0,4494	12,17
22	0,4509	11,29
20	0,4559	8,35
18	0,4656	2,65

Acidez inicial (%) = 0,4701
Acidez do óleo novo (%) = 0,3000

Percebe-se, portanto uma melhora de 92% no valor de redução do índice de acidez de um litro do óleo amostrado quando em contato com massas de bagaço da ordem de 40 gramas ou superiores.

Costa Neto e Freitas (1996) estudaram a purificação de óleos de fritura utilizando os sorventes: carvão ativado, sílica amorfa, diatomita ativada, terra fuller, filtrol, tonsil, docosil, fulmont, argila atapulgita e bauxita. Miyage e Nakajima (2003) estudaram a regeneração dos óleos de fritura a partir dos adsorventes: sílica gel, óxido de magnésio, argila ativada e hidróxido de alumínio.

A tabela 4.11, traz o parâmetro de desempenho de cada adsorvente estudado pelos diferentes pesquisadores e os resultados do presente estudo, identificando o sorvente empregado como Bagaço de Cana.

Tabela 4.11 - Parâmetro de desempenho (PD) % dos diferentes adsorventes, para acidez

Adsorventes	**Acidez**
Carvão ativado*	46,22
Silica Amorfa*	50,42
Diatomita Ativada*	71,43
Terra Fuller*	54,62
Filtrol*	43,42
Tonsil*	60,22
Docosil*	42,02
Fulmont*	50,42
Argila Atapulgita*	102,94
Bauxita*	101,96
Sílica Gel**	67,60
Óxido de Magnésio**	86,50
Argila Ativada**	01,40
Hiróxido de Alumínio**	89,20
BAGAÇO DE CANA	**92,06**

Dados: Costa Neto e Freitas *(1996); Miyage e Nakajima** (2003)

Os mesmos resultados são apresentados na figura 4.4 na forma de um gráfico de barras que permite uma melhor visualização do desempenho do bagaço de cana em relação a outros materiais

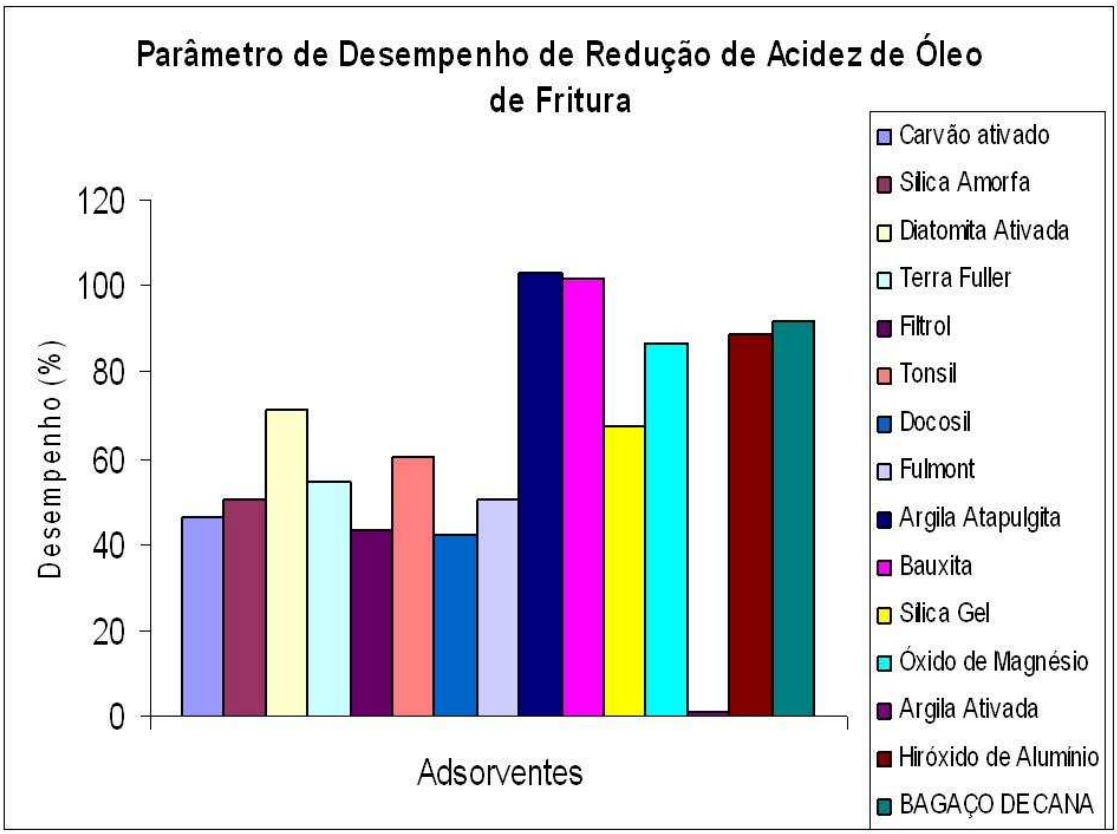

Figura 4.4 - Parâmetro de Desempenho de Redução de Acidez de Óleo de Fritura por diferentes adsorventes.

A análise da figura 4.4 permite visualizar que o bagaço da cana ficou muito próximo do desempenho da argila atapulgita e da bauxita e que a sua ação foi superior a da maioria dos adsorventes testados até o momento com a finalidade de reduzir o índice de acidez de óleos usados e descartados.

4.2.4 Avaliação da absorbância relacionada à variação de massa de bagaço em contato com o óleo de fritura

A espectrofotometria é o método de análises óptico mais usado nas investigações biológicas e fisico-químicas. O espectrofotômetro é um instrumento que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém uma quantidade desconhecida de soluto e uma quantidade conhecida da mesma substância (Lowe, 2009).

Quando a luz atravessa uma substância, parte da energia é absorvida (absorbância); a energia radiante não pode produzir nenhum efeito sem ser absorvida.

A figura 4.5 mostra a evolução da absorbância do óleo de fritura em função da concentração de bagaço em contato com o óleo.

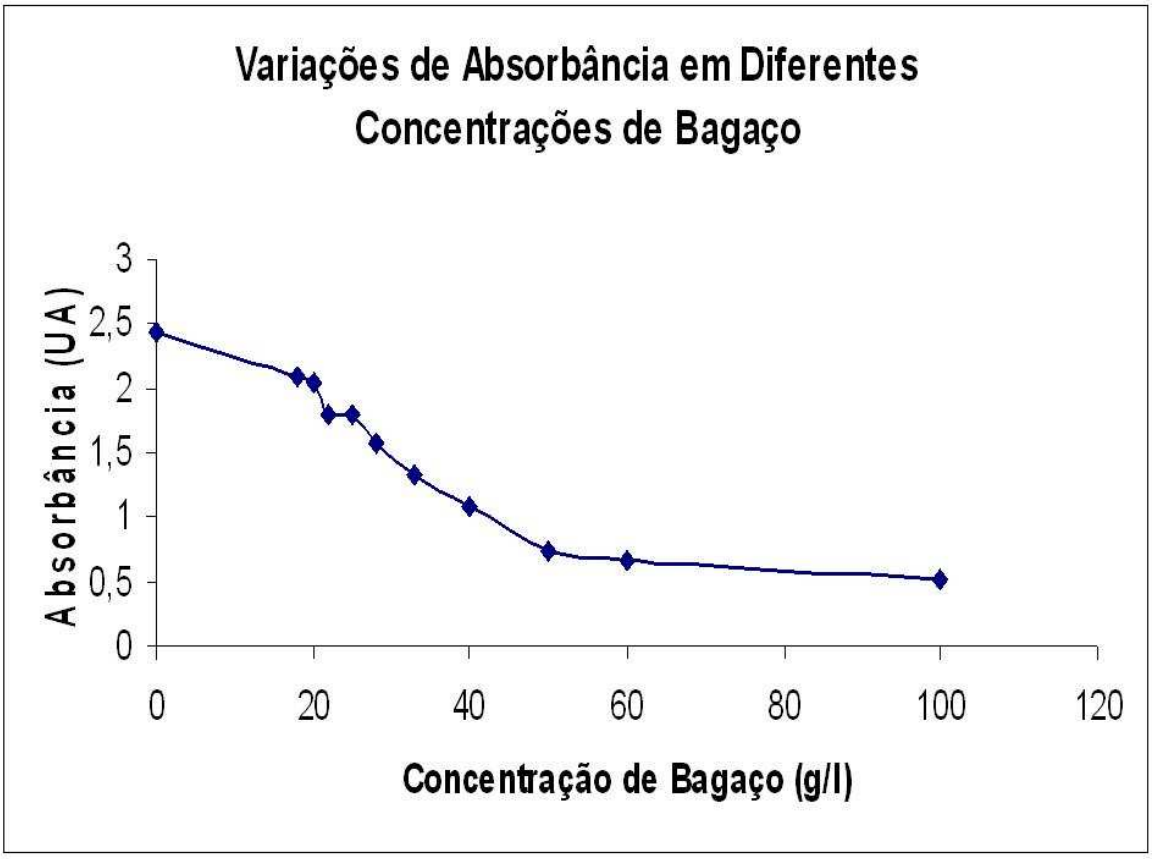

Figura 4.5 - Absorbância do óleo de fritura em relação à concentração de bagaço.

Percebe-se um decaimento significativo na cor do óleo a partir da observação do primeiro ponto no gráfico apresentado na figura 4.5 que representa a cor do óleo sem purificação.

O gráfico mostra também que com a adição de 100g de bagaço tem-se um valor de 0,51161UA. Segundo a Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, a cor do óleo precisa ser "característica" para óleos de soja refinados. Tal conceito é pouco claro, pois não estabelece um valor mensurável, tal como o valor de absorbância.

Mas há uma preocupação em manter o óleo com uma coloração padrão. Se o usuário final perceber uma diferença na cor, este recebe um sinal inconsciente de que "diferente" significa não tão bom. Por isso, a medição de cor é uma das análises realizadas rotineiramente durante o processo de refinação (Oliveira, 2001).

Novamente para efeito de comparação, os valores obtidos nos trabalhos de Miyage e Nakajima (2003) e de Costa Neto e Freitas (1996) são apresentados na tabela 4.12, onde registrou-se o óleo deste presente estudo como B. Os parâmetros de desempenho (PD) para cor (unidade de absorbância), obtidos no presente trabalho estão apresentados na tabela 4.13.

Tabela 4.12 - Comparação dos resultados de cor (em unidades de absorbância a 460 nm)

Amostras	Cor (UA)
UO – I**	1,360
A*	1,237
B	2,427
Óleo Novo UO-I **	0,146
Óleo Novo A *	0,150
Óleo Novo B	0,108

Fonte: *Costa Neto e Freitas (1996); **Miyage e Nakajima (2003)

Tabela 4.13 - Os parâmetros de desempenho (PD) para cor (unidade de absorbância) nas variações de concentração de massa de bagaço

Massa de Bagaço (g)	Cor Residual do Óleo (UA)	Parâmetros de Desempenho (%)
100	0,51161	82,61
60	0,67198	75,69
50	0,74901	72,37
40	1,0864	57,82
33	1,3373	47,00
28	1,5791	36,58
25	1,7829	27,79
22	1,7933	27,34
20	2,0518	16,19
18	2,0808	14,94

Cor Inicial da amostra de óleo (UA) = 2,4274
Cor do óleo Novo (UA) = 0,1083

Verifica-se aproximadamente 83% de melhora no desempenho na remoção da cor, quando em presença de 100g de bagaço em 1 hora de contato.

Citando novamente os estudos de Costa Neto e Freitas (1996) e Miyage e Nakajima (2003) que estudaram a regeneração dos óleos de fritura a partir de vários adsorventes, faz-se a comparação de desempenho dos diferentes materiais, apresentada na tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Parâmetro de desempenho (PD) de diferentes sorventes estudados e o do Bagaço de Cana

Adsorventes	PD de Cor (%)
Carvão ativado[2]	31,74
Silica Amorfa[2]	47,71
Diatomita Ativada[2]	40,18
Terra Fuller[2]	52,68
Filtrol[2]	65,27
Tonsil[2]	69,68
Docosil[2]	58,60
Fulmont[2]	54,91
Argila Atapulgita[2]	68,34
Bauxita[2]	47,02
Sílica Gel[1]	63,80
Óxido de Magnésio[1]	38,30
Argila Ativada[1]	76,80
Hiróxido de Alumínio[1]	65,70
BAGAÇO DE CANA	**82,61**

Fonte: [2] Costa Neto e Freitas (1996); [1]Miyage e Nakajima, (2003).

Os mesmos resultados são apresentados na figura 4.6 na forma de um gráfico de barras que permite uma melhor visualização do desempenho do bagaço de cana em relação a outros materiais

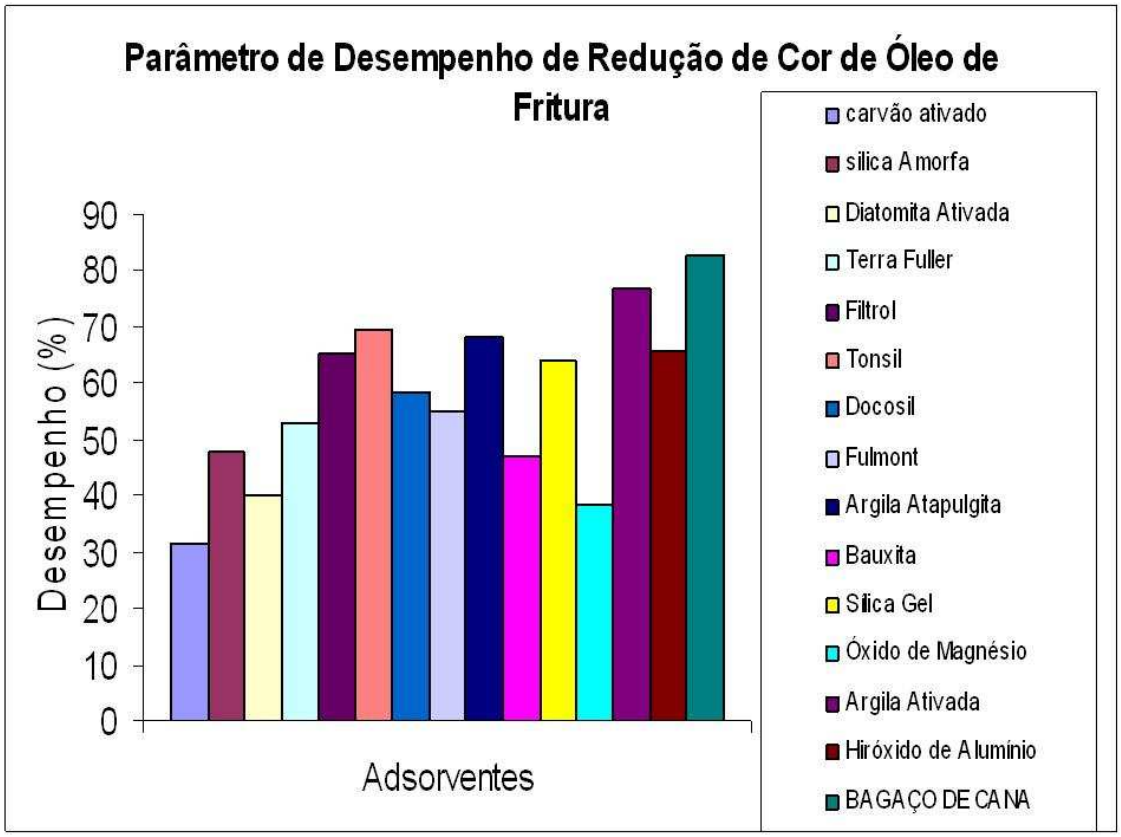

Figura 4.6 – Parâmetros de Desempenho de Redução de Cor de Óleo de Fritura

Ao se analisar estes resultados percebe-se que o bagaço de cana se mostrou o mais eficiente no desempenho de remoção da cor do óleo, com 82% de eficiência.

4.3 RECICLAGEM DE ÓLEO FRITURA NA FABRICAÇÃO DO SABÃO ARTESANAL.

4.3.1 Índice de Saponificação e Matéria Insaponificável

O índice de Saponificação é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra.

A matéria insaponificável corresponde à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras, que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em solventes comuns de gorduras (Kobori e Jorge, 2005).

O teor de matéria insaponificável em óleos vegetais está em torno de 1%, e os componentes majoritários do material insaponificável na maioria dos óleos vegetais são representados pelos esteróis (Lago, 2001).

A tabela 4.15 traz as análises de Índice de Saponificação e de Matéria Insaponificável avaliadas no óleo de fritura. Também foi avaliado o índice de saponificação da mistura óleo e sebo animal para posterior utilização deste dado na fabricação do sabão.

A resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) recomenda para óleo de soja novo, o limite de 189 – 195 para índice de saponificação. Como quanto maior o índice de saponificação, maior quantidade de base será consumida, sendo, portanto, uma gordura que se presta para a fabricação de sabão (Moretto e Fett, 1989), os valores acima desta recomendação se enquadram para a fabricação do sabão.

Para a mistura sebo e óleo de fritura, o valor encontrado serviu de base para os cálculos de hidróxido de sódio necessários na fabricação do sabão.

Como matéria insaponificável refere-se àquelas substâncias presentes em óleos ou gorduras que não são saponificáveis por hidróxidos alcalinos, são insolúveis em água, e a sua análise é uma orientação sobre a qualidade do óleo utilizado. Neste estudo, os resultados obtidos mostram que o óleo esta ainda se encontra abaixo do limite para descarte, em termos de matéria insaponificável.

Tabela 4.15 - Índice de saponificação e Metéria Insaponificável.

Amostras	Índice de saponificação	Matéria Insaponificável (%)
Óleo de Fritura	201,05 ± 1,49	0,4177 ± 0,15
Limite aceitável	189 – 195*	1,0*
Sebo Animal + Óleo de fritura	145,88 ± 22,29	-
Limite aceitável para sebo animal	196**	-

Fonte: * Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **www.mundoquimico.hpg.com.br

4.3.2 Viabilidade do sabão

O sabão é produzido através da reação conhecida como saponificação. De acordo com essa reação geral de produção podem-se utilizar matérias-primas de diversas origens. O triglicerídeo usado como matéria-prima na fabricação do sabão, é o tipo de gordura mais abundante na natureza, pode ser proveniente do sebo de origem animal, dos óleos vegetais ou da mistura de ambos. Basicamente, a reação de saponificação consiste em misturar determinada quantidade de gordura com uma solução de hidróxido de sódio (soda) sob agitação constante e em presença de calor (na maioria das receitas este é um componente essencial) (Conselho Regional de Química, 2008).

Para a padronização do método de fabricação do sabão, duas formulações foram testadas inicialmente, uma com o óleo e outra com o óleo e o sebo.

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam o sabão com óleo de fritura e o sabão com óleo e o sebo, respectivamente.

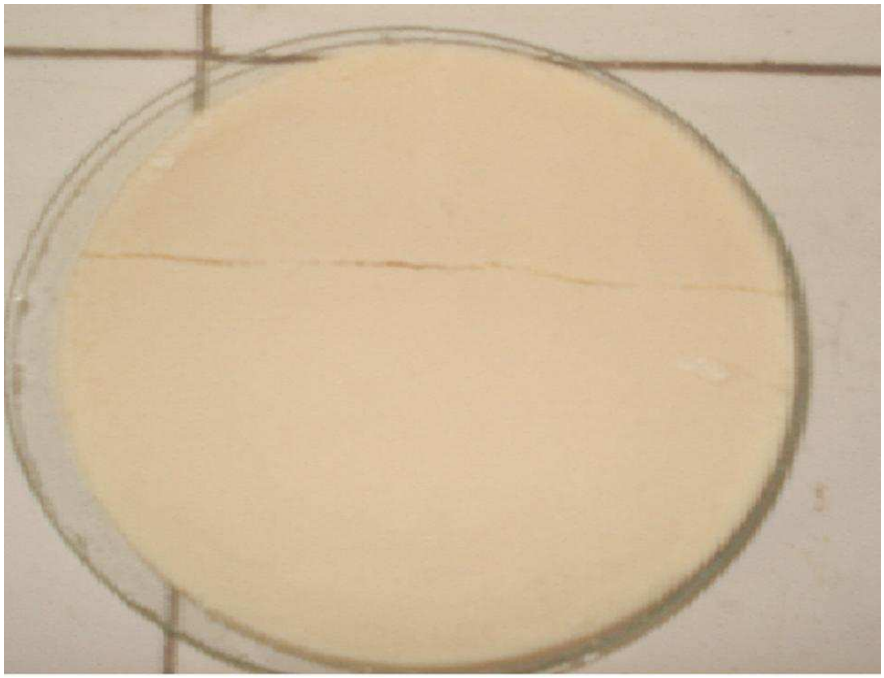

Figura 4.7 Sabão obtido somente com óleo de fritura

Figura 4.8 - Sabão obtido com óleo de fritura e sebo animal

Verificou-se que a formulação contendo óleo e sebo era a que se apresentava mais próxima ao sabão comercial em cor, odor. O enrijecimento da massa se deu em apenas dois dias, diferente da massa da formulação óleo de fritura, que levou quatro dias.

O pH destas duas formulações foi medido e reafirmou a escolha pela formulação óleo e sebo (pH = 11,33), enquanto para o sabão produzido apenas com óleo foi de 12,49. Estes valores são apresentados na tabela 4.16.

Para as duas formulações, o rendimento foi de 90%, calculado pela massa obtida de sabão seco e a massa de matéria-prima utilizada, que correspondeu à água, hidróxido de sódio, óleo ou óleo com sebo. Este rendimento se encontra bem próximo ao valor de 93% encontrado por Santos Filho *et al*. (2006) em estudo de formulação de sabão com óleo, água, hidróxido de sódio e breu.

Na sequência, as formulações foram acrescidas de ácidos, a fim de obter um pH mais apropriado.

A figura 4.9 apresenta a formulação do sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido acético.

Figura 4.9 - Sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido acético.

Esta formulação não se apresentou viável, o cheiro do ácido acético predominou muito, a massa não enrijeceu conforme o esperado, mesmo transcorridos vinte dias.

A figura 4.10 apresenta a formulação do sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido esteárico.

Figura 4.10 - Sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido esteárico.

O produto se apresentou em boa consistência a partir do oitavo dia, mas com alguns pontos esbranquiçados que lembram o ácido esteárico. Odor e cor foram característicos de sabão comercial.

E a figura 4.11 apresenta a formulação do sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido sulfônico.

Figura 4.11 - Sabão obtido com óleo de fritura, sebo animal e ácido sulfônico.

Esta se apresentou ideal, com tempo de enrijecimento de 10 dias. Cor e odor característicos de sabão comercial.

Para todas as formulações o rendimento foi de 90%, calculado pela massa obtida de sabão seco e a massa de matéria-prima utilizada, que correspondeu à água, hidróxido de sódio, óleo, sebo e o ácido correspondente.

4.4.3 Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH) do Sabão

Tabela 4.16 - Valores de pH das formulações de sabão

Formulação	pH
1 - Óleo de Fritura	12,49
2 - Óleo de Fritura + Gordura animal	11,33
3 - Óleo de Fritura + Gordura animal + ácido esteárico	11,07
4 - Óleo de Fritura + Gordura animal + ácido acético	------
5 – Óleo de Fritura + Gordura animal + ácido sulfônico	10,25
Sabão Comercial	**10,05**

Apesar das medidas de volumes de ácidos terem sido calculadas buscando a faixa de pH 7 no papel indicador universal, verificou-se que após os dias de enrijecimento do sabão, o pH dos produtos obtidos teve um ligeiro aumento, mas percebe-se também que ficaram em torno do pH do sabão comercial testado em paralelo.

O ácido que apresentou melhor comportamento em relação aos resultados esperados foi o ácido sulfônico. A formulação de sabão acrescida de ácido acético não apresentou boa diluição para avaliação de pH, assim exclui-se este valor, pois o encontrado não seria o real.

4.4.4 Método de Quantificação de Espuma

A tabela 4.17 apresenta os índices de espuma para as respectivas formulações nos tempos zero, cinco e dez minutos.

A espuma nada mais é do que a emulsão de ar no sabão, e nada tem a ver com a limpeza. Ter maior ou menor grau de espuma não é indicativo de poder de limpeza, mas existe uma tendência dos consumidores em associar a formação de espuma com alta capacidade detergente (Bittencourt Filha *et al*., 1999).

O composto lauril-éter sulfato de sódio (LESS), é um composto derivado do Lauril Sulfato de Sódio, indicado na formulação de cosméticos em geral e tem a função de limpar e produzir espuma (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas,2009). Ou seja, este composto é adicionado às formulações com a finalidade de produzir espuma.

Vislumbrando um produto aceitável pelos usuários, a determinação da capacidade de formação de espuma dos sabões deste experimento traz somente um indicador aproximado de sua qualidade.

A partir destes dados o sabão que apresentou maior índice de espuma foi a formulação óleo, sebo e ácido sulfônico.

Tabela 4.17 - Quantificação de Espuma – média/desvio (ml)

Tempo / Formulações	Tempo 0	Após 5 minutos	Após 10 minutos
1 - Óleo de Fritura	2,70 ± 0,250	1,55 ± 0,202	1,18 ± 0,250
2 - Óleo de Fritura + Gordura animal	2,37 ± 0,200	1,89 ± 0,303	1,70 ± 0,300
3 - Óleo de Fritura + Gordura animal + ácido esteárico	2,07 ± 0,200	1,60 ± 0,210	1,20 ± 0,276
4 - Óleo de Fritura + Gordura animal + ácido acético	0,7 ± 0,122	0,5 ± 0,099	0,2 ± 0,100
5 - Óleo de Fritura + Gordura animal + ácido sulfônico	2,50 ± 0,250	2,20 ± 0,330	1,87 ± 0,290
Sabão Comercial	6,50 ± 0,178	6,43 ± 0,115	5,57 ± 0,200

4.4.5 Análise de Custo do Sabão Artesanal

A reciclagem hoje vem auxiliar também no aumento da renda doméstica, com produtos de qualidade pelo menor custo.

Assim, sendo a formulação mais viável a partir da verificação dos dados anteriores, a formulação em presença de ácido sulfônico, faz-se a comparação de custo desta com o sabão comercial.

O sabão comercial é vendido na região de Ouro Preto/MG por R$ 5,00 (cinco reais) o quilo (são cinco unidades de 200g).

A tabela 4.18 apresenta o custo para fabricação do sabão artesanal.

Tabela 4.18 - Comparação de Custos na fabricação do sabão

Matéria - Prima	Quantidade de Matéria Prima para uma unidade de 160g	Custo por unidade de 160g. (R$)	Custo em Quilo de Sabão Artesanal (R$)
Óleo de fritura	50g	-	-
Sebo Bovino	50g	-	-
Água	-	-	-
Soda Cáustica	16 g	0,10	0,625
*Ácido Sufônico®	20ml	0,10	0,625

Fonte: *www.pbcbrasil.com.br

O sabão artesanal apresentou um custo de R$ 1,25 o quilo, ou seja, um valor bem abaixo do apresentado pelo sabão comercial.

A proposta apresentada reflete portanto, vantagem financeira para o consumidor, além de minimizar o impacto ambiental melhorando a qualidade de vida da sociedade.

Considerando a extensão da Bacia Hidrográfica onde se localizam as Unidades de Alimentação e Nutrição, e sabendo-se que as nascentes que formam essa bacia se localizam em Ouro Preto e proximidades, os óleos de frituras descartados nas cidades de Ouro Preto e Mariana irão fazer um longo percurso e atingir as cidades mais distantes da Bacia Hidrográfica, cruzará as fronteiras do Estado de Minas Gerais e contribuirá para a poluição do Oceano Atlântico.

Assim, a minimização desses resíduos, numa ação local trará benefícios muito mais abrangentes, em se tratando em termos de área de Bacia Hidrográfica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A avaliação da qualidade do óleo diagnosticou que as amostras analisadas se apresentaram dentro dos limites especificados pelas regulamentações de vários países, ou seja, o óleo descartado ainda apresentava condições de uso, apesar de avaliações subjetivas (odores e sabores estranhos e presença de espuma na fritadeira) levarem a conclusão que o óleo não poderia mais ser utilizado.

O Brasil não possui legislação específica para descarte de óleos de fritura.

Quando realmente constatada a exaustão destes óleos, medidas como a purificação precisam ser colocadas em prática. O trabalho apresentou como alternativa para a purificação destes óleos, a eficácia de sorção do bagaço-de-cana, sendo esse também um resíduo em abundância principalmente em nosso país. O estudo sugere minimizações para dois resíduos.

Foi verificado que o melhor tempo de contato bagaço/óleo foi de uma hora e que a massa ideal seria 100 gramas de bagaço para purificação de 1 litro de óleo, segundo as avaliações de cor e acidez.

No desempenho de redução de cor, o bagaço apresentou a melhor performance em relação aos dados de literatura que avaliaram diversos adsorventes.

O bagaço apresentou uma redução de 82% da cor e 93% da acidez do óleo usado. O mecanismo de sorção que se manifesta entre bagaço e óleo não foi proposto. Trabalhos futuros pretendem esclarece-lo.

Como alternativa de reciclagem, o presente trabalho apresentou a saponificação do óleo de fritura, padronizando um protocolo de formulação para fabricação de sabão artesanal. A formulação que se apresentou mais viável é composta por óleo de fritura, sebo animal, água, hidróxido de sódio em forma de soda cáustica comercial, e ácido sulfônico. O pH de

10,25 determinado está muito próximo do valor encontrado para o pH de sabão comercial (pH = 10);

O custo apresentado por esta formulação se apresentou em R$ 1,25 (um real e vinte e cinco centavos) muito menor que R$ 5,00 do sabão comercial na região de Ouro Preto/MG.

Todos os esforços precisam ser efetuados para que os óleos não sejam descartados indevidamente, gerando um problema ambiental.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

Sugestões para trabalhos futuros:

- Elaboração de Manual de Treinamento para efetiva utilização do óleo de fritura em Unidades de Alimentação e Nutrição.

- Aplicação deste manual e avaliação da eficácia do treinamento com a quantificação de parâmetros analíticos de qualidade do óleo.

- Estudo do mecanismo de sorção exercido entre bagaço e óleo de fritura, com aprimoramento no método para aplicações como biodiesel. Avaliação bromatológica do óleo purificado para possível reutilização alimentar.

- Elaboração de projetos sociais em parceria com as prefeituras da região, empresas e organizações não governamentais para produção em escala do sabão formulado para geração de renda familiar.

Referencial Bibliográfico

1. 3M DO BRASIL. *Ficha técnica do Monitor de Óleos e Gorduras*. Agosto/2008. Disponível em: <http://www.3m.com>. Acesso em: 13 mar. 2009.

2. ABERC. *Manual ABERC de Práticas de Elaboração e Serviço de Refeições para Coletividades*. 4. ed. São Paulo: ABERC, 2002. 288p.

3. ALBERICI, R. M.; PONTES, F. F. F. Reciclagem de óleo comestível usado através da fabricação do sabão. *Engenharia Ambiental*., Espírito Santo do Pinhal, v.1, n.1, p. 73-76, jan./dez. 2004.

4. ANS**,** V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade de óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v.19, n.3., p. 413-419, set./dez. 1999.

5. ANSALONI, J. A. Pela adequação nutricional da alimentação coletiva. *Nutrição online*. Informativo da Escola de Nutrição. Universidade Federal de Ouro Preto, 2002. Disponível em: <http://www.enut.ufop.br/nutline/artigos/artigo06/artigo06.html>. Acesso em: 23 de jan. 2008.

6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT . NBR 1004. *Resíduos sólidos*: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

7. ATLAS Geográfico. Disponível em: <http://www.worldatlas.com/>. Acesso em 20 de maio 2009.

8. AZEVEDO, O. A.; RABBI, M. A.; COELHO NETO, D. M.; HARTUIQ, M. H. Fabricação de Sabão a Partir do Óleo Comestível Residual: Conscientização e Educação Científica. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ENSINO DE FÍSICA, 18., 2009, Vitória. *Resumos dos trabalhos apresentados...* Disponível em: <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/snef/xviii/sys/resumos/T0805-1.pdf >.

9. BARBOSA, S. E. S.; BARBOSA JÚNIOR, A. R.; SILVA; G. Q.; CAMPOS, E. N. B.; RODRIGUES, V. C. Geração de modelos de regionalização de vazões máximas, médias de longo período e mínimas de sete dias para a bacia do rio do Carmo, Minas Gerais. *Eng. Sanit. Ambient***.**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, Mar. 2005 .

10. BITTENCOURT FILHA, A. M. B.; COSTA, V. G.; BIZZO, H. R. Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume de espuma formado. *Química Nova na Escola*. n. 9, p. 43-45, maio 1999..

11. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 17 maio 2009.

12. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Informe Técnico, nº. 11, de 5 de outubro de 2004. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm>. Acesso em: 03 mar. 2008.

13. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135.> Acesso em: 03 mar. 2008.

14. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Energia Elétrica Disponível em: <http://www.aneel.gov.br>. Acesso em: 17 maio 2009.

15. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 11 maio 2009.

16. CELLA, R. C. F.; REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 22, n. 2, p. 111-116, mai./ago. 2002.

17. CHOE, E.; MIN, D.B. Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science.* v. 72, n. 5, p. 77-86, 2007.

18. CONSELHO FEDERAL DE NUTRICIONISTAS. Disponível em: <http://www.cfn.org.br/>. Acesso em: 20 maio 2009.

19. CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA (São Paulo). *História do Sabão*. Disponível em: <http://www.crq4.org.br>. Acesso em: 11 maio 2009.

20. CORSINI, M. S., JORGE, N. Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais Utilizados em Frituras de Mandioca Palito Congelada. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, n. 1, p. 27-32, jan./mar. 2006.

21. COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S. Purificação de Óleo de Fritura. *Boletim CEPPA*, v. 14, n. 2, p. 163-170, jul./dez., 1996.

22. DEL RÉ, P.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, n. 1, p. 56-63, 2006.

23. DIAS, M. C. Comida jogada Fora. *Correio Brasiliense*, DF, 31 de ago. 2003. Disponível em: <http://www.conciencianet/comida.com>. Acesso em: 11 maio 2009.

24. DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J. D., A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fat. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 8, p. 1563–1575, 2000.

25. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.embrapa.gov.br>. Acesso em: 20 maio 2009.

26. FERNÁNDEZ-ARMESTO, F. *Comida*: *uma história*. Tradução de Vera Joscelyn. Rio de Janeiro: Record, 2004. 362p.

27. FRAGA, I. C. S.; COUTO, P. R. G.; RIBEIRO, R. V.; SOUZA, V. *Confiabilidade Metrológica de Algumas Soluções Tampão utilizadas para a Medição de pH.* In: ENQUALAB 2002 - ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS, 30/07 a 01/08/2002, Escola SENAI Suiço Brasileira, São Paulo, SP, promoção da REMESP, SENAI e SBM, 2002. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 11 maio 2009.

28. GUEDES, C. D. Coagulação/Floculação de Águas Superficiais de Minerações de Ferro com Turbidez Elevada. 2004. 159 f. Tese (Doutorado em Ciência Naturais) – Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

29. GURGEL, L.V. A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana de açúcar com anidrido succínico etrietilenotetramina*: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

30. HORI, J. *Óleo de fritura vira problema ambiental*. 03 nov.2008. Disponível em: <http://www.institutopnbe.org.br>. Acesso em: 11 maio 2009.

31. JORGE, N. Alterações em Óleos de Frituras. *Higiene Alimentar*, v.11, n.52, p. 15-23, nov./dez. 1997.

32. JORGE, N; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Physico-chemical alterations of sunflower, corn and soybean oils in deep fat frying. *Química Nova* , São Paulo, v. 28, n. 6, nov./dez. 2005 .

33. JORNAL NIPO-BRASIL. Disponível em: <http://www.nippo.com.br>. Acesso em: 20 maio 2009.

34. KARNITZ JUNIOR, O. *Modificação Química do Bagasso de Cana e Celulose usando anidrido do EDTA*: Uso destes Materiais na Adsorção de Metais Pesados em Solução Aquosa. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

35. KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos Óleos de Algumas Sementes de Frutas como Aproveitamento de Resíduos Industriais. *Ciênc. Agrotec.*, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out. 2005.

36. LAGO, R. C. A. Lipídios em Grãos de Café. *Boletim CEPPA*, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 319-340, jul./dez. 2001.

37. LEITE, Z. B; PAWLOWSKY, U. Alternativas de Minimização de Resíduos em uma Indústria de Alimentos da Região Metropolitana de Curitiba. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.10, n.2., p. 96-105, abr./jun. 2005.

38. LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. *Química Nova*, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

39. LOWE, J. *Boas Práticas de Laboratório*. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ. Disponível em: <http://www.biof.ufrj.br>. Acesso em: 11 maio 2009.

40. LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. *Tratamento de Minérios*. 3ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

41. MELLO, E. T.; PAWLOWSKY, U. Minimização de resíduos em uma indústria de bebidas. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 8, n. 4, p. 249-256, out./dez. 2003.

42. MENDONÇA, M. A.; BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. *Comunicação em Ciências da Saúde*, Brasília, v. 19, n. 2, p. 115-122, 2008.

43. MIYAGI, A.; NAKAJIMA, M. Regeneration of Used Frying Oil Using Adsorption Processing. *JAOCS*, v. 80, n. 1, p. 91-96, 2003.

44. MORETTO, E.; FETT, R. *Óleos e Gorduras Vegetais: processamento e análises.* São Paulo: Varela, 1989. 179p.

45. OLIVEIRA, C. G. *Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais-experimentos cinéticos e simulação do processo industrial*. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

46. PEREIRA, F.V. *Remoção de Íons Zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente*. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

47. PORTUGAL. Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em: <http://www.apambiente.pt>. Acesso em: 11 maio 2009.

48. REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras:aplicações e implicações. *Revista Analytica*. n. 27, p. 60-67, fev./mar. 2007.

49. REIS, M. F. P; ELLWANGER, R. M.; FLECK, E. Destinação de Óleos de Fritura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E

AMBIENTAL, 24. , 2007. Disponível em: <http://www.facabiodiesel.com.br>. Acesso em: 01 maio 2009.

50. ROSS, J.; MILES, G. D. An apparatus for comparison of foaming properties of soap and detergents. *Oil Soap*. v. 18, n. 5, p. 99-102, 1941.

51. SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.sabesp.com.br>. Acesso em: 11 maio 2009.

52. SANIBAL, E. A. A; MANCINI FILHO, J. *Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas*. 2000. Disponível em: <http://www.feg.unesp.br/~rioparaiba/biodiesel/alteracoes_oleo_de_fritura.pdf> Acesso em: 03 fev. 2008.

53. SANTOS FILHO, L. C. M. dos; AMARAL, G. N. do; PARAGINSKI, G. L.; JAHN, S. L.; FOLETTO E. L. Aproveitamento de óleo de fritura para a produção de sabão de baixo custo. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, 21., Feira de Protótipos, 6., 2006, Ijuí (RS). *Resumos dos trabalhos apresentados*... Ijuí:[s.n.], 2006.

54. SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>. Acesso em: 20 maio 2009.

55. SILVA, J. F.; TARANTO, O. P. Estudo da Modelagem para a Retenção de Metais Pesados Através de Biosorção. Livro de Resumos do III Encontro Brasileiro de Adsorção Recife-PE, p.35, 2000.

56. SILVA, S. D.; UENO, M. Restaurante: Estudo sobre o Aproveitamento da Matéria Prima e Impactos das Sobras no Meio Ambiente. *Revista Nutrição em Pauta*, jan./fev. 2009.

57. SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 1, p. 27-32, 2007.

58. SIQUEIRA, L. C. *Produção de Resíduos no Restaurante Universitário*: diagnósticos para ações de Educação Ambiental no Programa Agenda 21. 2002. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

59. SOUZA, A. V. C. Avaliação da qualidade e valor nutricional de óleos e gorduras. *Poli Nutri*, artigo do mês, ago. 2003. Disponível em: <http://www.polinutri.com.br/conteudo_artigos_anteriores_agosto03.htm>. Acesso em: 03 fev. 2008.

60. SOUZA, L. D. Sabão neutro produzido a partir de óleo de cozinha usado**.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48., 2008, Rio de Janeiro. *Resumos dos trabalhos apresentados*... Rio de Janeiro: [s.n.], 2008.

61. THE UNITED States Pharmacopeia: the national formulary: (USP) 29, NF24. Rockville, MD: United States Pharmacopeial Convention, 2006. 3539p.

62. VIANA, F.G.; BERGAMINI, C.P.; MAIA, F. *Geração de Energia Elétrica a Partir de Biomassa – Uma Opção Para o Aproveitamento de Dejetos Suínos*. 2004. Disponível em: <http://www.comciencia.br>. Acesso em: 17 nov. 2008.

63. WADA, C. C. B. B. Saúde: determinante básico do desempenho. *Alimentação e Nutrição*, São Paulo, n. 56, p. 36-38, 1993.

64. ZAGO NETO, O. G.; Del Pino, J. C. *Trabalhando a química dos sabões e detergentes*. 2006. Disponível em: <http://www.iq.ufrgs.br/aeq/html/publicacoes/matdid/livros/pdf/sabao.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2008.

65. ZANIN, S. M. W.; Miguel, M. D.; Budel, J. M.; Dalmaz, A. C. Desenvolvimento de sabão base transparente. *Revista Visão Acadêmica*, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 19-22, jan./jun. 2001.