

# EMPREGO DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ NA CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E REDUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES.

Danielle Lessa Junger<sup>1</sup>, Ana Brígida Soares<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IFES, Vitória e CCLQ – Av. Vitoria, 1729, Jucutuquara – 29040-780 - Vitória – ES – danilj@gmail.com

<sup>2</sup> IFES, Vitória e CCLQ – Av. Vitoria, 1729, Jucutuquara – 29040-780 - Vitória – ES - brigida@ifes.edu.br

**Resumo:** O presente trabalho estudou o emprego das cinzas das cascas de arroz (CCA) previamente tratadas por lixívia ácida e calcinadas a 550°C para clarificação do óleo residual de fritura (ORF). As cascas de arroz (CA) foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG) a fim de verificar a melhor temperatura de calcinação, que foi 470°C, também foram analisadas por fluorescência de raio-X (FRX) antes e após a lixívia ácida para análise de sua composição. As CCA foram analisadas por área específica BET e verificou-se uma área específica de 276,7 m<sup>2</sup>/g. O ORF foi caracterizado antes e depois da clarificação por Índice de acidez, índice de refração, índice de cor e teste de Kreis. Verificou-se clarificação de 23% e redução de índice de acidez em 50%. Desta forma, a CCA mostrou-se promissora para a redução dos ácidos graxos livres no ORF.

**Palavras-chave:** Cascas de arroz, clarificação, óleo residual de fritura

## INTRODUÇÃO

A implantação de Programas de Qualidade Total tem reduzido o impacto poluidor. No entanto, muitos casos ainda prevalecem sem proposta de solução definitiva. Dentre os materiais que representam riscos de poluição ambiental, figuram as cascas de arroz e os óleos vegetais usados em processos de fritura por imersão.<sup>[2]</sup>

Segundo MITTELBACH (1988, p. 1185–1187) existe a possibilidade de utilização do ORF para a produção de biodiesel com boa qualidade<sup>[4]</sup>. No entanto, o ORF sofre alterações físicas e químicas durante o processo de fritura, como: escurecimento, aumento da viscosidade, formação de espuma, hidrólise de óleos e gorduras havendo formação de ácidos graxos livre, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou oxidação para formar peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados e epóxidos.<sup>[3]</sup>

Um dos parâmetros que deve ser analisado quanto às características do óleo vegetal é sua cor, definida de acordo com a resolução n° 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)<sup>[1]</sup>. Para posterior obtenção do biodiesel utilizam-se adsorventes para a clarificação do ORF. O descolorimento do ORF por adsorção envolve a remoção de componentes coloridos (carotenóides e derivados), traços de metais, fosfolípidos, sabões e produtos de oxidação. As CA tem se apresentado um excelente adsorvente. Desta forma, o objetivo deste trabalho é a obtenção das CCA por lixívia ácida e posterior aplicação na clarificação do ORF e redução dos ácidos graxos livres.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**Preparo do material adsorvente:** As cascas de arroz usadas foram provenientes da região de Castelo-ES. Inicialmente 500 g de CA foram lavadas com 5 L de água destilada mais 500 mL de água ultra pura e secadas a temperatura ambiente por 24h. Depois foram submetidas à lixívia ácida, com adição de ácido clorídrico (HCl) 20% (v/v) a 100°C por 1h. Posteriormente, lavou-se a CA com água destilada, até atingir o pH entre 5-6. Secou-se por 12h em estufa a 60°C e o material foi calcinado a 550°C por 2h.

Foram analisadas a área específica BET, fluorescência de raio-X e ATG das CA.

**Tratamento prévio do (ORF) e clarificação:** O ORF foi coletado na cantina do IFES e foi caracterizado antes e depois do ensaio de descolorimento, através do índice de acidez, índice de refração, teste de cor e teste de Kreis. Inicialmente foi retirado o excesso de água do óleo através de um agente secante, depois filtrado para retirada de resíduos sólidos. Os ensaios de descolorimento foram realizados simulando reator de leito fluidizado conforme descrição: 20g de óleo de soja, foi misturado com o material em estudo em proporção de 10, 15, 20% em massa de óleo. A suspensão é agitada por 12, 24 e 48h. O material foi separado por filtração. Foram realizados triplicatas.

Determinou-se antes e depois da clarificação por medida de absorbância, no comprimento de onda de 410 nm, a remoção de cor do óleo. O grau de clarificação foi calculado pela equação:  $[(A_o - A) / A_o] \times 100$ , sendo  $A_o$ : absorbância do óleo antes da clarificação e  $A$ : após o processo de clarificação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As CA foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG). Analisando o gráfico de ATG pode-se observar que a melhor temperatura de calcinação é de 470°C. Em seguida com análise de área específica BET das CCA verificou-se uma área específica de 276,7 m<sup>2</sup>/g. Fez-se fluorescência de raios-X (FRX) da amostra e pode se verificar os elementos presentes e sua porcentagem em massa, tanto nas cinzas das cascas de arroz sem lixívia ácida, como nas CCA lixiviada. Pelo pré-tratamento com HCl 20% houve remoção de parte de álcalis nas CCA. Para determinar a absorvância das amostras de ORF verificou-se o comprimento máximo de 410 nm, através da análise de varredura. Ao observar a Tabela 1 pode-se afirmar que não obtivemos uma porcentagem muito alta de clarificação demonstradas pelo grau de clarificação (GC). Porém conforme aumentamos a porcentagem em massa de CCA e o tempo de reação, a clarificação fica mais eficiente.

Tabela 1: Resultados das análises do ORF após contato com as CCA. Foram analisados o Grau de Clarificação (GC), Índice de Acidez (IA) em mg KOH/ g óleo e Índice de Refração (IR) a 24°C.

Tempo de Agitação (h)	Porcentagem de Cinzas de casca de arroz (%)								
	10			15			20		
	GC (%)	IA	IR	GC (%)	IA	IR	GC (%)	IA	IR
12	7,9748 ±0,028	0,972	1,4750	12,2694 ±0,040	0,893	1,4750	20,8866 ±0,031	0,823	1,4745
24	6,9535 ±0,058	0,904	1,4745	13,7332 ±0,061	0,876	1,4745	14,5719 ±0,008	0,799	1,4740
48	10,9648 ±0,030	0,876	1,4745	14,7979 ±0,028	0,8250	1,4740	23,5680 ±0,020	0,785	1,4735

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e esta relacionado com o grau de insaturação das cadeias, compostos de oxidação e tratamento térmico. Foi determinado para o ORF o valor de 1,4730 e para o óleo virgem de 1,4680 através da análise em refratômetro de bancada. De acordo com a ANVISA, o índice de refração para óleos vegetais deve atender os limites entre 1,466 e 1,470. Conforme tabela 1 pode-se observar uma boa recuperação do ORF com análise de IR. E o melhor resultado foi 1,4685, 99% menor que o IR do ORF.

O índice de acidez (IA) foi obtido em miligramas de KOH (0,0109 mol/L) por 1g de amostra de óleo. Obteve-se o IA do óleo sujo de 1,652mg KOH/g óleo e do óleo virgem de 0,297mg KOH/g óleo. Analisando os valores da tabela 1 para o IA dos óleos clarificados conclui-se que a redução dos ácidos graxos máxima foi de 52,48%.

Através do teste de Kreis pode-se observar uma redução da cor avermelhada que identifica a presença de compostos aldeídicos. E pelo teste de cor pode-se observar uma redução da cor de 2,5 para 1,5 em 48h, 20% em massa.

## CONCLUSÃO

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que as CCA como materiais adsorbtivos de compostos indesejados do ORF não apresentou um bom grau de clarificação, portanto foi eficiente na remoção de ácidos graxos analisados pelo índice de acidez. Com o teste de Kreis também pode-se visualizar uma menor quantidade de ácidos graxos. Por meio desses fatos podemos confirmar a eficiência das CCA como adsorvente na recuperação do ORF.

Pode-se observar também que as CCA possui uma boa área específica e os resultados obtidos são promissores para a utilização deste rejeito.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro necessário à execução do projeto e ao IFES e a UENF pelo suporte necessário.

## REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). Resolução n° 7, de 19 de março de 2008. Diário Oficial da União, Brasília, 2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2008/mar%C3%93q=\\$x=\\$nc=663](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%93q=$x=$nc=663)>. Acesso em: 15 de janeiro de 2011.
2. BIODIESEL. Transesterificação de óleo comestível usado para a produção de biodiesel e uso em transportes. Disponível em: <[www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com)>. Acessado em 06 de maio de 2010.
3. Cella, R.C.F.; Regitano-D'Arce, M.A.B.; Spoto, M.H.F. (2002) Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal; Ciência e Tecnologia dos alimentos, Campinas (22)2, 111-116p.
4. MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, III. Emission Test using Methyl Esters of Used Frying Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 65, n.7, pp. 1185-1187. 1988.