

Artigo

Processos Térmicos em Óleos e Gorduras**Martins, G. B. C.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z.****Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (1), 16-25. Data de publicação na Web: 18 de janeiro de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Thermal Processes in Fats and Oils**

Abstract: During several millennia fats and oils (FOs) have been used in large scale for food purposes. However, human being did learn that, when in presence of light, water, oxygen and high temperatures, FOs undergo degradation processes that limit their use as food but that lead to different materials suitable to be used in formulations of non-edible products, like paints and coatings. In this article, physical and chemical processes for FOs transformation involving thermal energy in the presence of water, oxygen, nitrogen and hydrogen are discussed, describing the mechanisms involved and the products formed.

Keywords: Oils; Fats; Thermal heat; Pyrolysis; Thermal polymerization; Oxidative polymerization.

Resumo

Por milênios os óleos e as gorduras (OGs) foram utilizados em larga escala com propósitos alimentícios. No entanto, o homem aprendeu que os OGs ao serem expostos à luz, água, oxigênio e altas temperaturas, sofrem processos de degradação que permitem a formação de muitos compostos, limitando o uso dessa classe de substância como alimentos. Entretanto, esse processo de degradação gera materiais que podem ser utilizados na produção de insumos industriais, como tintas e vernizes. Este artigo discute os processos físicos e químicos de transformação de OGs gerados por energia térmica na presença de água, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, descrevendo os mecanismos envolvidos e os produtos formados.

Palavras-chave: Óleos; Gorduras; Aquecimento Térmico; Pirólise; Polimerização térmica; Polimerização oxidativa.

* Universidade de Brasília, Laboratório de Materiais e Combustíveis, INCT-Catálise, Instituto de Química, Caixa Postal 4478, CEP: 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

✉ psuarez@unb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130003](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130003)

Processos Térmicos em Óleos e Gorduras

Guilherme B. C. Martins, Vinicius M. Mello, Paulo A. Z. Suarez*

Universidade de Brasília, Laboratório de Materiais e Combustíveis, INCT-Catálise, Instituto de Química, Caixa Postal 4478, CEP: 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

* psuarez@unb.br

Recebido em 27 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 16 de janeiro de 2013

1. Os Óleos e Gorduras
2. Aquecendo o óleo a baixas temperaturas
3. Novos produtos obtidos em altas temperaturas na ausência de oxigênio
4. Aumentando ainda mais a temperatura: a pirólise e seus inúmeros produtos
5. Considerações finais e perspectivas

1. Os Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras (OGs) são amplamente utilizados em nosso cotidiano, seja colocando azeite em uma salada, comendo um pedaço de picanha ou cozinhando alimentos pelo processo de fritura. Mas não é só na alimentação que esta abundante e tão bem conhecida matéria-prima está presente. Ela possui, também, grande aplicação na produção de insumos químicos. Entre eles, podemos citar cosméticos, saneantes, tintas, solventes, e até mesmo diferentes biocombustíveis que podem ser utilizados em motores de combustão interna.¹⁻³

O principal constituinte dos OGs são moléculas conhecidas como acilglicerídeos, que são ésteres do glicerol e ácidos graxos, iguais ou diferentes. Dependendo do número de ácidos graxos esterificados com o glicerol têm-se triacilglicerídeos, como ilustrado na Figura 1, diacilglicerídeos ou monoacilglicerídeos. Além disso, os OGs

ainda possuem pequenas quantidades de ácidos graxos livres, geralmente decorrentes da hidrólise dos triglicerídeos, e de substâncias diversas como glicolipídios, esteróis, carotenoides e vitaminas. Por representar grande parte da composição dos OGs, seja na forma livre ou esterificados com o glicerol, os ácidos graxos são os principais responsáveis pelas propriedades físico-químicas e a reatividade dessa classe de substâncias.⁴ São comumente constituídos por 4 a 24 carbonos e possuem até 3 ligações duplas em sua estrutura. As ligações duplas são geralmente encontradas com geometria *cis* (Z) não conjugadas,⁵ sendo responsáveis pela reatividade dos OGs em diversos processos e também pelas suas propriedades físico-químicas. É possível encontrar na natureza OGs que possuem ácidos graxos com grupos funcionais na cadeia graxa, como cetonas e alcoóis, além de insaturações conjugadas e com configuração *trans* (E), os quais, embora pouco comuns, são demandados no meio industrial. Uma descrição completa sobre a natureza química

e as propriedades físico-químicas dos OGs pode ser encontrada num artigo publicado nesta edição da RVQ.⁶

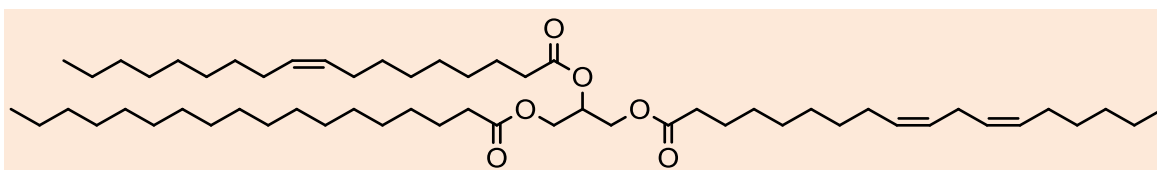


Figura 1. Exemplo de triacilglicerídeo formado por esterificação do glicerol e dos ácidos esteárico (saturado), oleico (uma insaturação) e linoleico (duas insaturações)

2. Aquecendo o óleo a baixas temperaturas

O controle do fogo é considerado o principal evento ocorrido na pré-história. Com ele a humanidade acentuou seu desenvolvimento e o utilizou para os mais diversos fins práticos, como a produção de alimentos, defesa contra animais ou grupos

rivais e aquecimento. Relatos do uso de OGs para a produção de alimentos podem ser encontrados em hieróglifos do Egito Antigo e até mesmo na Bíblia.⁷ Nos dias atuais, os OGs são largamente usados na indústria alimentícia, seja como ingrediente ou como meio para o processo de fritura (Figura 2). Deve-se destacar que atualmente a maior parte da produção mundial de óleos está relacionada com a produção de alimentos.

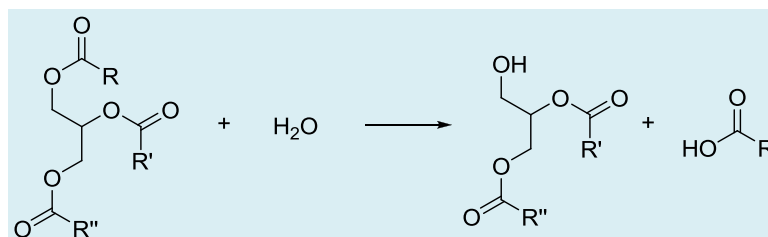


Figura 2. Um típico acarajé baiano frito em azeite de dendê. Foto: Paulo A. Z. Suarez

A fritura consiste em colocar alimentos imersos em OGs aquecidos em temperatura de 180°C, usualmente em um sistema aberto, exposto ao oxigênio atmosférico. Durante a fritura ocorrem dois processos simultâneos. No primeiro, ocorre a transferência de calor do OG para o alimento e no segundo, a transferência de massa, ou de substâncias, entre o alimento e o OG. Nesse segundo caso, ocorre principalmente a desidratação do alimento, ou passagem da água deste para o material graxo, enquanto que certa quantidade de OG penetra no alimento,

sendo este processo, quando feito em escala comercial, regulado pela legislação.⁸ Este complexo ambiente químico submetido a alta energia, proveniente do aquecimento, pode gerar uma série de reações de degradação dos triacilglicerídeos, seja por transformações das ligações duplas, ou dos grupos éster. No caso dos ésteres, o contato dos triacilglicerídeos com água em altas temperaturas leva ao processo chamado de hidrólise, que gera diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerol, além de grandes quantidades de ácidos graxos livres,

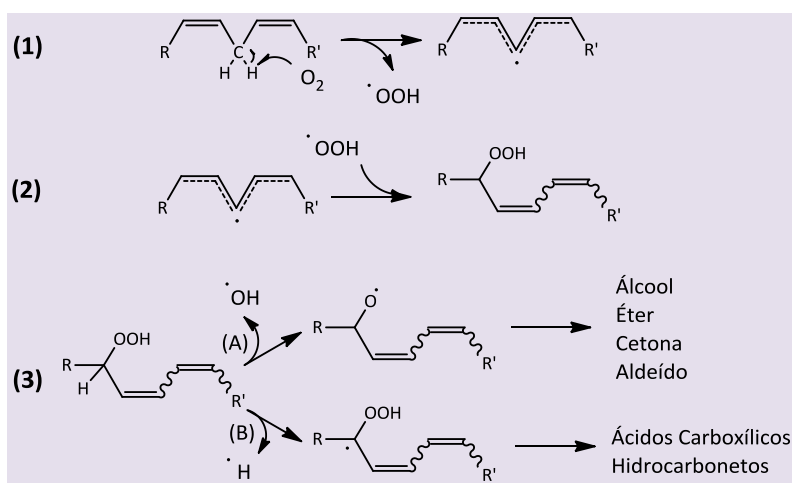
aumentando a acidez do meio⁹ (Esquema 1).



Esquema 1. Exemplo de hidrólise parcial do triacilglicerídeo, formando uma molécula de diacilglicerídeo e uma de ácido carboxílico

Por outro lado, ácidos graxos insaturados como, por exemplo, o ácido linoleico, presente nos triacilglicerídeos do óleo de soja, em contato com oxigênio do ar no estado singlete, ou seja, com elétrons desemparelhados e de mais alta energia, perde um dos hidrogênios entre as duas ligações duplas, dando origem a um radical livre bis-aliílico, estabilizado por ressonância (Esquema 2). Posteriormente, ocorre a combinação dos dois radicais gerados, levando à formação de um hidroperóxido (eq. 2 Esquema 2). Nesta etapa, ocorre a conjugação e a isomerização das ligações duplas. O hidroperóxido, por ser instável, se decompõe por clivagem da ligação O-O (caminho A, decomposição homolítica) ou da ligação C-H (caminho B, oxidação induzida da

cadeia). Esta decomposição leva a formação de diversos compostos, como novos peróxidos, cetonas, aldeídos, éteres e alcoóis, ou, através da oxidação induzida da cadeia, esta pode ser clivada com a formação de compostos com menor número de átomos de carbonos.¹⁰ Caso a temperatura seja superior a 200 °C, os compostos gerados com baixo número de carbono geram vapores suficientes para iniciar a combustão dos OGs, o que é conhecido na literatura como *flash point*. As reações de degradação dos OGs durante o processo de fritura ou aquecimento são limitações a esta prática, pois os compostos oxigenados formados são geralmente associados a problemas de saúde.



Esquema 2. Reações de OGs aquecidos com oxigênio do ar: (1) formação de radicais estabilizados por ressonância; (2) formação de hidroperóxidos; (3) decomposição homolítica (A) e oxidação induzida da cadeia (B)

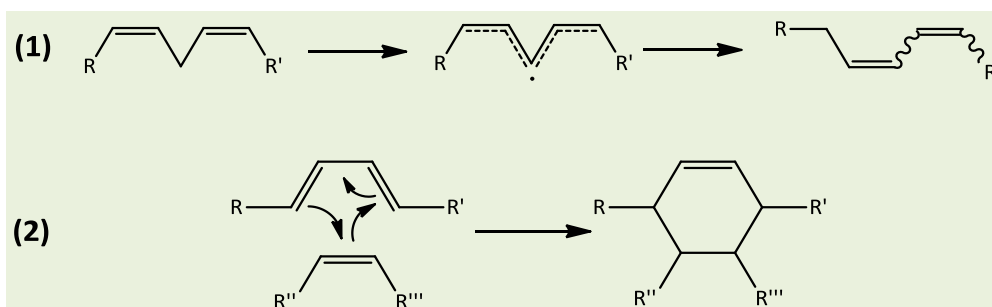
Os primeiros relatos do processamento térmico dos óleos para fins não alimentícios datam do período renascentista. Nesta época, os irmãos Hubert (1366-1426) e Jan Van Eyck (1390-1441) observaram que o aquecimento de óleo de linhaça em contato com o ar produzia um material altamente viscoso que se podia usar para produzir tintas e vernizes. Eles também observaram que a velocidade da reação aumentava de forma significativa quando o processo era conduzido na presença de alguns pigmentos. Hoje em dia sabemos que o material viscoso é um polímero gerado pela combinação dos radicais, principalmente éteres entre cadeias de duas moléculas de triacilglicerídeos. Sabe-se também que os pigmentos, óxidos e outros compostos de metais como o manganês, agem como catalisadores das reações mostradas no Esquema 2.¹¹

3. Novos produtos obtidos em altas temperaturas na ausência de oxigênio

Em 1938 foi depositada a primeira patente relacionada com a utilização de óleos em temperaturas acima de 200 °C.¹² Este processo só foi possível de ser realizado em atmosfera inerte, ou seja, limitando o acesso do oxigênio, evitando-se, assim, a combustão. Desta forma, foi possível a obtenção de um polímero de alta viscosidade ao aquecer óleo de linhaça a uma temperatura próxima de 310 °C, utilizando um sistema inertizado com gás nitrogênio. Este novo material possuía características extremamente interessantes para ser usado em formulações de tintas, esmaltes e lacas, como acidez reduzida, alta viscosidade e alto peso molecular. Porém, o alto custo de obtenção em relação à resinas derivadas de petróleo lhe conferiam pouca competitividade, fazendo com que a sua

utilização fosse marginalizada até a crise de 1970, período que o alto valor do petróleo proporcionou o retorno de pesquisas baseadas em fontes renováveis. Uma década depois, com o aperfeiçoamento da metodologia e a utilização de matéria-prima de baixo valor comercial, foi possível o retorno desta tecnologia para a produção de insumos.¹³⁻¹⁵ Por exemplo, foram produzidas tintas para impressão de jornais e revistas (offset) utilizando 80 % de polímero obtido pelo tratamento térmico de óleo de soja e 20 % de pigmentos e aditivos. Ao se comparar com os produtos a base de petróleo, foi possível observar vantagens na adesividade, resistência ao atrito, viscosidade, compatibilidade do material ao negro de fumo e na confecção de tintas coloridas.¹⁶⁻¹⁹ Além das propriedades físico-químicas, o baixo preço das tintas a base de óleo de soja tornaram o produto competitivo e representam atualmente uma parcela significativa do mercado mundial para impressões offset.

A química envolvida na formação de polímeros na ausência de oxigênio é complexa e dependente da temperatura de reação. Nos óleos que possuem uma grande quantidade de cadeias com duas ligações duplas, a reação inicia-se a aproximadamente 220 °C, quando ocorre a isomerização e conjugação das ligações duplas (Esquema 3), sendo favorecida a formação do isômero de menor energia.¹² Quando a temperatura atinge 300 °C são observadas reações Diels-Alder, formando um ciclo-hexeno tetrassubstituído através da reação entre um dieno *trans-trans* (*E-E*) e uma ligação dupla que age como dienófilo (reação 2, Esquema 3). Desta forma, é de grande importância a utilização de óleos com alto grau de insaturações em suas cadeias, pois conferem maior reatividade e redução do tempo para a obtenção do produto com a viscosidade desejada.¹⁶⁻¹⁸



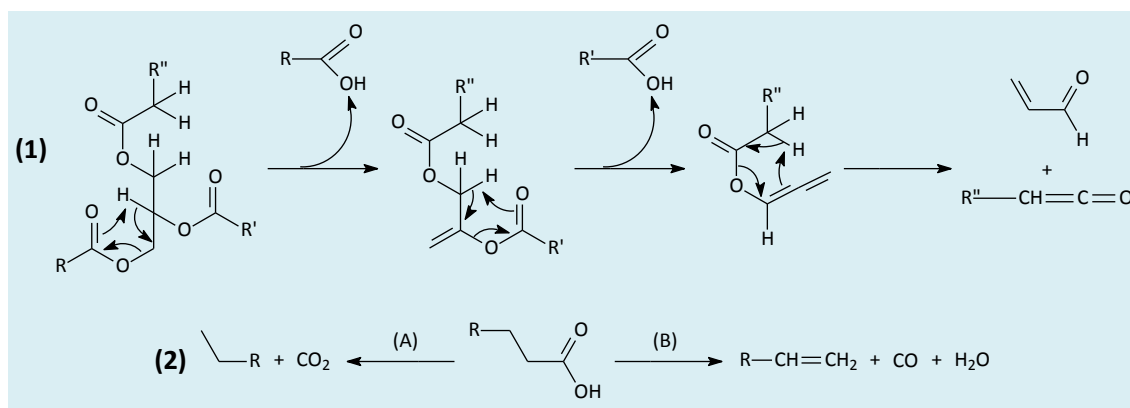
Esquema 3. Etapas envolvidas na polimerização térmica de óleos poli-insaturados na ausência de oxigênio: (1) isomerização e conjugação de ligações duplas; (2) reação tipo Diels-Alder entre dieno (duas duplas conjugadas com isomeria *trans*) e dienófilo (ligação dupla)

4. Aumentando ainda mais a temperatura: a pirólise e seus inúmeros produtos

Se o OG for mantido sobre atmosfera isenta de oxigênio a uma temperatura superior a 350 °C, ao contrário dos produtos da reação de ciclização da reação de Diels-Alder, se verifica a formação de produtos leves, que evaporam ao serem formados. Este processo é conhecido como pirólise, ou craqueamento térmico, e produz uma série de produtos que variam com a natureza da matéria-prima utilizada, o tempo de reação, a temperatura, a utilização de catalisadores e a atmosfera empregada. O produto obtido é uma mistura líquida de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e aldeídos, conhecida como bio-óleo, além de uma mistura gasosa não condensável a temperatura ambiente de hidrocarbonetos leves e dióxido e monóxido de carbono e outros compostos oxigenados.¹⁹ O primeiro relato do uso de produtos da pirólise remonta a segunda guerra mundial, período em que os japoneses ao invadir a Manchúria limitaram o acesso da China as fontes de combustíveis. A partir desta

situação, os chineses começaram a utilizar um bio-óleo obtido a partir da pirólise do óleo de tungue, formado essencialmente por hidrocarbonetos, para obtenção de combustíveis líquidos para motores a combustão interna.²⁰

Do ponto de vista químico, a pirólise é um processo extremamente complexo que envolve diversas reações consecutivas e paralelas. Simplificadamente, conforme ilustrado no Esquema 4, o processo pode ser dividido em duas etapas de craqueamento: o primário, onde ocorre a clivagem dos triacilglicerídeos, e o secundário, responsável pela desoxigenação do produto.²¹ No craqueamento primário, o mecanismo mais aceito é a eliminação do hidrogênio em posição beta a carbonila e presente no fragmento glicerol (reação (1), Esquema 4), que, após rearranjo, leva a produção de ácidos graxos, cetenos e acroleína. A segunda etapa do processo de pirólise é referente à decomposição dos ácidos graxos livres (reação (2), Esquema 4), que pode ocorrer por descarboxilação (A), formando gás carbônico e hidrocarboneto com terminação saturada, ou descarbonilação (B), formando monóxido de carbono, água e hidrocarboneto com insaturação terminal.



Esquema 4. Pirólise de OGs: (1) craqueamento primário via mecanismo de eliminação de H beta do fragmento glicerol; (2) desoxigenação dos produtos por descarboxilação (A) e descarbonilação (B)

A reação de pirólise é extremamente complexa e envolve muitas reações paralelas, como clivagens das cadeias, ciclização via Diels-Alder e aromatização dos produtos cíclicos gerados. Assim, são obtidos hidrocarbonetos cíclicos, alifáticos ou aromáticos, com uma variação muito grande no número de átomos carbonos, variando desde um composto gasoso até um sólido poliaromático (coque). Da mesma forma, são obtidos diversos compostos oxigenados, com variação tanto na cadeia carbônica quanto no grupo funcional (ácido, aldeído ou cetona). Obviamente, as condições na qual é realizada a pirólise, principalmente a temperatura, tem importância fundamental na composição da mistura obtida. Longos períodos e baixas temperaturas geram um produto mais sólido, favorecendo a formação do coque. Já o emprego de temperaturas próximas a 500 °C e tempo de residência de alguns segundos geram produtos basicamente líquidos.²² Por processos posteriores de separação, por exemplo, a destilação fracionada, se pode separar a mistura obtida e isolar produtos com características específicas para um determinado uso. Por exemplo, no caso dos hidrocarbonetos, a fração gasosa com carbonos (entre 1 e 4 carbonos) pode ser utilizada como gás combustível e frações líquidas usadas como solventes ou como combustíveis para motores do ciclo Otto (entre 5 e 12 carbonos) ou do ciclo Diesel (entre 12 e 18 carbonos). Já o produto sólido (coque) pode ser usado para produção de

materiais carbonosos, como carvão ativado ou fibras de carbono, bem como ser aproveitado como combustível sólido.^{19,23} Recentemente, foi construída pelo nosso grupo de pesquisa, em parceria com a Embrapa, uma planta piloto de pirólise de OGs, a qual pirolisa o material graxo e separa os produtos formados por destilação fracionada (veja foto na Figura 3), que foi otimizada para a produção de combustível passível de ser usado como substituto de diesel de petróleo.²⁴

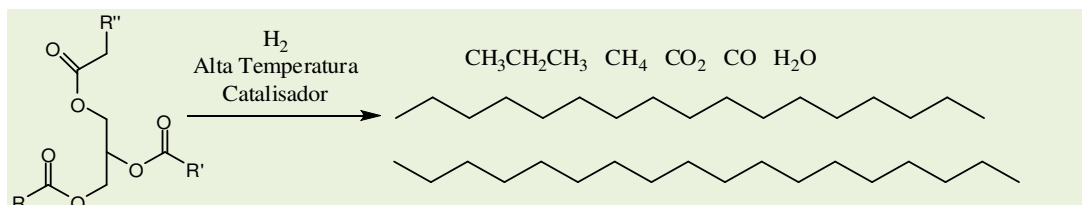
Apesar da simplicidade de utilizar apenas a temperatura nas reações de pirólise, várias modificações do sistema podem ser realizadas para melhorar a seletividade dos produtos obtidos. De fato, já foram descritos diversos catalisadores heterogêneos capazes de alterar a composição do produto formado. Por exemplo, zeólitas e óxidos de alumínio dopados com estanho e zinco são ativos para a desoxigenação do produto. Enquanto os segundos não alteram significativamente a cadeia carbônica, os primeiros também são associados à reações de clivagem e aromatização das cadeias para formação de benzeno e derivados.^{25,26} Óxidos básicos como o óxido de magnésio e cálcio também podem ser utilizados, porém estes estabilizam os ácidos graxos formados na primeira etapa de pirólise, de modo que o bio-óleo obtido fica mais ácido.²⁷



Figura 3. Planta piloto para pirólise de OG: (A) reator de pirólise; e (B) torre de destilação de pratos. Foto: Paulo A. Z. Suarez

A modificação da atmosfera de reação se apresenta como outra variável para se alterar a seletividade dos produtos. Por exemplo, a utilização de vapor de água no sistema (*steam cracking*) facilita a hidrólise dos triacilglicerídeos e a estabilização dos ácidos carboxílicos formados, gerando bio-óleos mais ácidos.²⁸ Já o uso de um ambiente redutor, como o uso de pressão de hidrogênio, associado a catalisadores ativos

para hidrogenação, leva a eliminação das ligações duplas, evitando reações paralelas, e auxiliando na desoxigenação do produto, levando a formação de bio-óleos com maior seletividade na faixa do diesel, além de baixa quantidade de produtos insaturados e oxigenados²⁷ (Esquema 5). Este processo foi patenteado pela Petrobras com o nome de processo H-Bio.



Esquema 5. Principais produtos obtidos a partir da pirólise com H₂ de óleos e gorduras

5. Considerações finais e perspectivas

Como descrito ao longo do artigo, os processos térmicos envolvendo OGs levam a diferentes produtos, sendo mostrado na Figura 4 um diagrama que resume as principais transformações físicas e químicas em função da temperatura a qual o material é submetido. Destaca-se que essas modificações químicas levaram ao

desenvolvimento de novas tecnologias nas últimas décadas para a produção dos mais variados insumos capazes de substituir similares derivados do petróleo. O aumento no custo dessa matéria-prima fóssil, aliada a um aumento na conscientização ecológica, viabilizou o uso de compostos obtidos por processamento térmico de óleos e gorduras. Em alguns casos, como por exemplo, as tintas de impressão, os derivados de OGs são competitivos e conseguiram deslocar os produtos de origem fóssil, ocupando uma importante fatia do mercado.

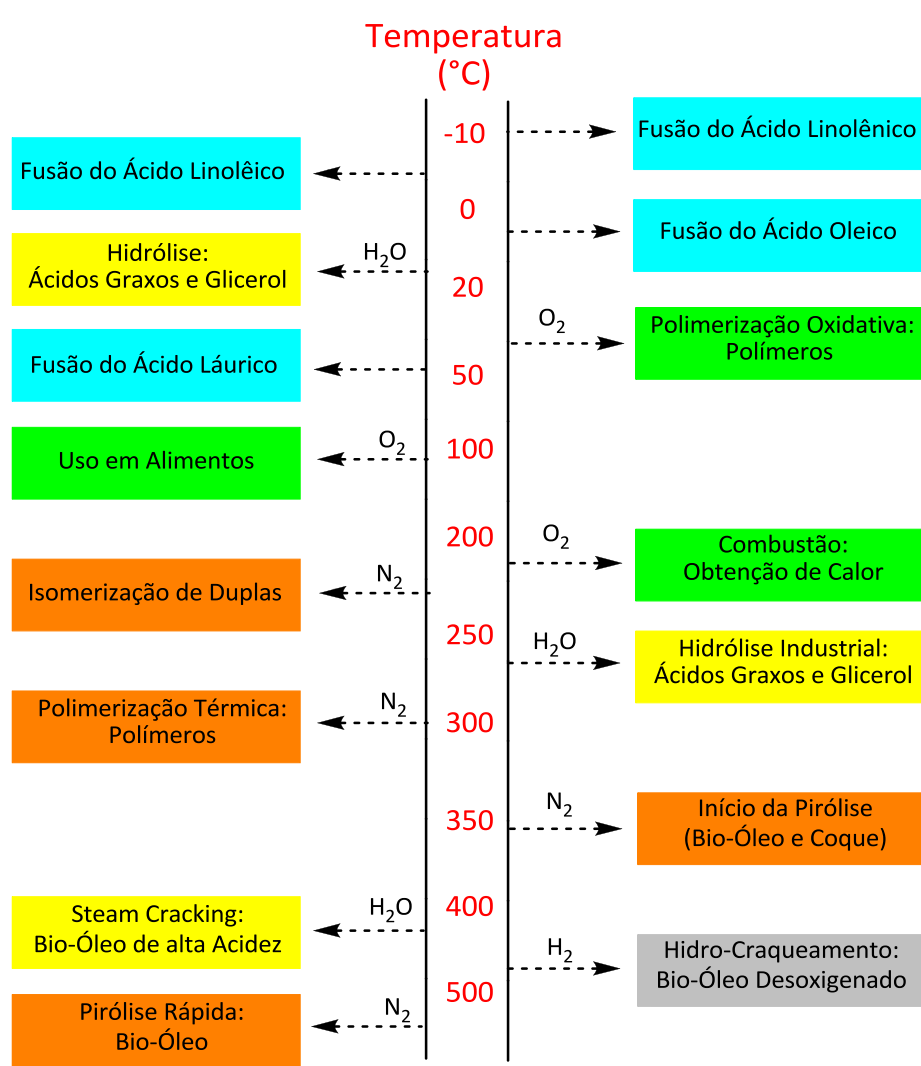


Figura 4. Diagrama dos processos utilizando OGs em diferentes temperaturas e ambientes químicos: Fusão dos ácidos graxos (■); reações na presença de H₂O (■); utilização de atmosfera oxidante com O₂ (■); atmosfera inerte com N₂ (■) e atmosfera química redutora com H₂ (■)

Agradecimentos

Os autores agradecem às diferentes agências que financiam as pesquisas do Grupo de Pesquisas Rede de Estudos em Oleoquímica (CNPq, FINEP, FAPEAL, FAPDF), ao INCT-CATÁLISE e em especial à CAPES (PROCAD 2005, Projeto nº 0023051; e PROCAD NF 2009, Projeto nº 735/2010) que permitiram a mobilidade de alunos e professores das equipes. Os autores agradecem também ao CNPq e CAPES pelas bolsas de pesquisa concedidas aos pesquisadores e alunos de graduação e pós-graduação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Doll, K.M.; Erhan, S. Z. *J. Surfact. Deterg.* **2006**, *9*, 377. [CrossRef]
- ² Sharma, B. K.; Perez, J. M.; Erhan, S. Z. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2408. [CrossRef]
- ³ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti M. R.; Wolf, C. R. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 667. [CrossRef]
- ⁴ Gunstone, F.; *Fatty acid & lipid chemistry*, Blackie Academic & Professional: New York, 1996.
- ⁵ Szpiz, R. R.; Jablonka, F. H.; Pereira D. A.; Hartman, L.; Boletim de pesquisa N° 008, Embrapa – Centro de tecnologia Agrícola e Alimentar: Rio de Janeiro, 1984.
- ⁶ Farias, H. R.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 2.
- ⁷ Morton, I. D. *Grasas y Aceites*, **1998**, *49*, 247. [CrossRef]
- ⁸ Diário da República – I Série B; Portaria nº 1135/95 de 15 de setembro de **1995**, 214, 5836.
- ⁹ Jorge, N.; Soares, B. B. P.; Lunardi, V. M.; Malacrida, C. R. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 947. [CrossRef]
- ¹⁰ Mallégo, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.-L. *Prog. Org. Coat.* **2000**, *39*, 107. [CrossRef]
- ¹¹ Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quim.* **2012**, *4*, 2. [link]
- ¹² Sorensen, S. O.; Konen, J. C.; US2213935, **1938**.
- ¹³ Kobayashi, S.; Nozaki, K.; Japanese Patent 17716, **1978**.
- ¹⁴ Koritala, S.; Hesseltine, C. W.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1987**, *64*, 509. [CrossRef]
- ¹⁵ Moynihan, J. T.; US 4519841, **1985**
- ¹⁶ Erhan, S. Z., Bagby, M. O. Em *Taga Proceedings, Chelsea: Technical Association of the Graphic Arts*, **1993**, 314-326.
- ¹⁷ Erhan, S. Z., Bagby, M. O. Em *Taga Proceedings, Chelsea: Technical Association of the Graphic Arts*, 1994, 313.
- ¹⁸ Erhan, S. Z., Bagby, M. O. *Ind. Crop. Prod.* **1995**, *3*, 237. [CrossRef]
- ¹⁹ Doll, K. M.; Sharma, B. K.; Suarez, P. A. Z.; Erhan, S. Z. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 2061. [CrossRef]
- ²⁰ Demirbas, A. *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 2093. [CrossRef]
- ²¹ Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1100*, 218. [CrossRef]
- ²² Maher, K. D.; Bressler, D. C. *Bioresource Technol.* **2007**, *98*, 2351. [CrossRef]
- ²³ Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 153. [CrossRef]
- ²⁴ Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; Mundim, J. C.; INPI 0204019-0, **2002**.
- ²⁵ Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987. [CrossRef]
- ²⁶ Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, *86*, 167. [CrossRef]
- ²⁷ Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Frety, R. *Catal. Today* **1989**, *5*, 533. [CrossRef]
- ²⁸ Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. *Energy Fuels* **1996**, *10*, 1150. [CrossRef]