

Obtenção de ácidos graxos via acidulação da borra de óleo de soja utilizando ácido reciclado

Obtaining fatty acids via acidulation of soybean oil soapstock using recycled acid

Jhessica Kawane de Souza¹, Rafael Oliveira Defendi², Juliana Guerra Sgorlon³

RESUMO

A borra é o principal resíduo gerado no refino do óleo de milho, proveniente da neutralização do óleo bruto com hidróxido de sódio. Este subproduto é rico em ácidos graxos saponificados, e pode ser valioso quando eficientemente recuperado, devido ao baixo custo para a obtenção de ácidos graxos livres e grande disponibilidade nas indústrias de óleo. Com o intuito de determinar as melhores condições reacionais para a obtenção de ácidos graxos via acidulação da borra de óleo de milho utilizando ácido reciclado, foi feita a caracterização da borra segundo metodologias da AOCS para conhecimento de suas propriedades e utilizada a estratégia de planejamento fatorial fracionário, com quatro variáveis independentes: agitação, temperatura, razão molar ácido/sabão e tempo de reação, a variável resposta foi a conversão de sabões em ácidos graxos (%). Os resultados permitiram verificar que as melhores condições reacionais foram obtidas nos experimentos cuja temperatura foi de 90°C e razão molar ácido/sabão igual a 4, já o tempo de reação e agitação não se mostraram influentes nas conversões.

PALAVRAS-CHAVE: ácidos graxos; acidulação ; borra.

ABSTRACT

Soapstock is the main residue generated in corn oil refining, coming from the neutralization of crude oil with sodium hydroxide. This by-product is rich in saponified fatty acids and can be valuable when efficiently recovered, due to the low cost of obtaining free fatty acids and its wide availability in the oil industry. In order to determine the best reaction conditions for obtaining fatty acids via acidulation of corn oil sludge using recycled acid, the sludge was characterized according to AOCS methodologies to learn about its properties and a fractional factorial planning strategy was used, with four independent variables: agitation, temperature, acid/soap molar ratio and reaction time, the response variable being the conversion of soaps into fatty acids (%). The results showed that the best reaction conditions were obtained in the experiments with a temperature of 90°C and an acid/soap molar ratio of 4, while the reaction time and agitation did not show any influence on the conversions.

KEYWORDS: fatty acids; acidulation; soapstock.

INTRODUÇÃO

A borra de milho é uma emulsão oleosa alcalina, gerada como subproduto no refino do óleo de milho durante a etapa de neutralização para a remoção de matéria graxa com hidróxido de sódio. A borra é composta por água, ácidos graxos saponificados, fosfateídos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos em baixa quantidade. O volume gerado é cerca de 6% do volume do óleo bruto (PARK *et al.*, 2008).

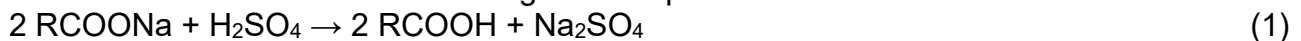
¹ Voluntária da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: jhessicasouza@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0146017715651978.

² Docente no Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: rafaeldefendi@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7640642191763213.

³ Docente no Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: julianasgorlon@utfpr.edu.br. ID Lattes: 5861272195218784.

Conseqüentemente, este subproduto pode ser visto como um problema devido ao alto volume gerado nas indústrias, entretanto, é valioso quando eficientemente recuperado, pois o óleo ácido gerado a partir da acidulação da borra é uma matéria prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos de baixo custo (FRÉ, 2009). A borra bruta contém entre 35 - 50% de ácidos graxos totais, e pode apresentar entre 85 - 95% em sua forma concentrada, definida como borra acidulada (SWERN, 1982).

Na reação de acidulação da borra do óleo de milho, os ácidos graxos livres convertidos em sabões são acidulados, nesse caso com ácido sulfúrico, conforme a equação (1) para a conversão dos sabões em ácidos graxos disponíveis:



Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo a determinação das melhores condições reacionais para obtenção de ácidos graxos via acidulação da borra de óleo de milho utilizando ácido reciclado.

MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo utilizado nos experimentos foi a borra de óleo de milho coletada em uma indústria de óleo de milho, localizada no município de Apucarana/PR. Para a acidulação também foi utilizado ácido sulfúrico reciclado 30% doado por uma indústria de reciclagem e produção de produtos químicos, também localizada em Apucarana - PR.

Inicialmente, a borra coletada foi caracterizada a fim de conhecer suas propriedades. Para a caracterização, foi utilizado os seguintes métodos: Ácidos graxos totais e oxidados (AOCS Official Method G 3-53, 1997), Determinação da acidez (Índice de acidez, Acidez em ácido oléico) (AOCS Official Method Ca 5a-40, 2017), Teor de umidade da borra (AOCS Official Method Ca 2c-25, 1997), Cinzas (AOCS Official Method Ca 11-55, 2003), PH (AOCS Official Method G 7-56, 1997), Teor de óleo neutro (AOCS Official Method G 5-40, 1997) e Matéria insaponificável (AOCS Official Method Ca 6a-40, 2007).

Após a caracterização, para a determinação prévia das melhores condições reacionais para a obtenção dos ácidos graxos da borra via acidulação dos sabões presentes, foi realizado um planejamento experimental, seguindo a estratégia de planejamento fatorial fracionário, totalizando 8 experimentos sem duplicata.

As variáveis independentes (fatores) considerados foram: agitação (500 rpm a 1000 rpm), temperatura (60°C a 90°C), razão molar ácido/sabão 2,0 (400% excesso, ou seja, 6,4 mL de eco ácido) e 4,0 (800% excesso, ou seja, 12,8 mL de eco ácido), tempo de reação (40 min a 120 min).

A Tabela 1 apresenta as variáveis independentes do planejamento experimental fracionado:

Tabela 1 - Variáveis independentes codificadas para o planejamento experimental fracionado da acidulação da borra

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão molar ácido/sabão	Agitação (rpm)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1
4	-1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1
6	-1	1	-1	1
7	-1	-1	1	1
8	1	1	1	1

Fonte: Autoria própria (2023)

Como variável dependente (resposta) foi escolhida a porcentagem de aumento de ácidos graxos disponíveis $\eta(\%)$, que foi calculada por meio da equação (2):

$$\eta(\%) = \left(\frac{A - B}{A} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde A corresponde ao índice de acidez da borra após a acidulação e B, ao índice de acidez da borra obtido na caracterização da mesma. Foram realizados sorteios para a determinação da ordem que os experimentos seriam realizados.

Em todos os experimentos, a acidulação da borra foi realizada em um béquer imerso em banho maria, e o aparato experimental dentro de uma capela. Utilizou-se 100g de amostra homogeneizada no béquer, que foi aquecido nas temperaturas descritas no planejamento experimental. Posteriormente, o volume de eco ácido foi adicionado lentamente na borra sob agitação controlada. Logo, a mistura reacional foi mantida sob agitação durante os tempos pré-determinados conforme Tabela 1. Após o término da acidulação, a mistura reacional foi colocada em funil de decantação por 24 horas para a separação das fases.

Passada as 24 horas, a fase aquosa (inferior) e, a fase emulsão oleosa (intermediária) foi descartado. O ácido graxo de milho (superior) permaneceu no funil de separação e foi lavado com adição de 50% do volume da amostra de água fervente. Após ter decantado novamente por 10 minutos, a fase aquosa (água de lavagem) e oleosa (ácido graxo de milho) foram separadas. A fase aquosa foi descartada. Após ter realizado o procedimento de lavagem, foi feita a análise de acidez (mg KOH/g) na amostra de ácido graxo e calculada a porcentagem de aumento de ácidos graxos disponível no meio, conforme equação (2).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da caracterização inicial da borra de óleo de milho são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Resultados da caracterização da borra de óleo de milho

Parâmetro	Valor Médio ± Desvio
Ácidos graxos totais (%)	45,88 ± 0,37
Ácidos graxos oxidados (%)	1,04 ± 0,22
Índice de acidez (mg de KOH/g de amostra)	35,91 ± 1,46
Acidez em ácido oleico (%)	18,05 ± 0,73
Umidade (%)	77,38 ± 1,26
Cinzas (%)	5,21 ± 0,05
pH	9,41 ± 0,09
Óleo neutro (%)	17,36 ± 0,33
Matéria Insaponificável (%)	3,26 ± 0,01

Fonte: Autoria própria (2023)

A porcentagem média de ácidos graxos totais presentes na borra foi de 45,88%. É um valor significativo, tendo em vista que quase 50% da borra em massa está na forma de ácidos graxos recuperáveis.

Juntamente com essa informação, o índice de acidez da borra foi de 35,91 mgKOH/g, valor considerável, porém ainda indica a necessidade de acidulação da borra de milho, uma vez que boa parte dos ácidos graxos estão em forma de sabão.

O valor obtido para a umidade da borra foi de 77,36%, este parâmetro confirma que a borra possui maior quantidade de água em sua composição. Para futura realização do cálculo das razões molares ácido/sabões, foi necessário a obtenção do valor experimental do índice de acidez em ácido oléico, apresentando valor igual a 18,05%.

Observa-se que a borra é um resíduo majoritariamente orgânico, pois seu teor de cinzas foi de 5,21%. Seu pH alto de 9,41 obtido para a borra de milho é proveniente da neutralização com NaOH pela qual o resíduo é gerado, também condiz com a afirmação do material estar saponificado e assemelhasse com o resultado de (SILVA *et al.*, 2019).

O teor de óleo neutro e matéria insaponificável elevados indicam presença de resíduos de NaOH, que em teores elevados, indicam baixa presença de sabão para conversão na borra. O resultado obtido foi de 17,36% e 3,26% respectivamente.

Após a caracterização da borra, foram realizadas as reações de acidulação da mesma utilizando ácido sulfúrico reciclado via planejamento experimental fracionado. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do planejamento experimental fracionado da acidulação da borra de óleo de milho

Ensaio	Variáveis				Resposta
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão molar ácido/sabão	Agitação (rpm)	Conversão de sabões em ácidos graxos (η%)
1	60	40	2	500	-
2	90	120	2	500	-
3	90	40	4	500	60,12
4	60	120	4	500	59,30
5	90	40	2	1000	-
6	60	120	2	1000	2,21
7	60	40	4	1000	57,01
8	90	120	4	1000	-

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir da análise dos dados, foi possível observar que os ensaios 1, 2, 5 e 8 não ocorreu a separação das fases e obtenção dos ácidos graxos, mesmo os experimentos sendo repetidos mais de uma vez. Devido a isso, não foi possível obter o índice de acidez desses ensaios, o que consequentemente impossibilitou o cálculo da variável resposta, resultando também na impossibilidade de uma análise estatística completa do planejamento experimental fracionado. Porém foi observado que uma variável em comum a três desses ensaios, foi a razão molar ácido/sabão igual a 2, a menor utilizada. Como o ácido utilizado na reação é um ácido reciclado com uma concentração de 30% (v/v) acredita-se que a quantidade utilizada na acidulação foi estequiometricamente insuficiente para promover a acidulação dos sabões e a liberação dos ácidos graxos, impossibilitando a separação entre as fases e consequentemente a continuidade de tais experimentos.

Observa-se também que no ensaio 6, utilizando-se uma razão molar ácido/sabão de 2, houve a separação das fases e conseguiu-se quantificar o índice de acidez da amostra e consequentemente o da conversão de sabões em ácidos graxos, porém o resultado foi muito baixo (2,21%) quando comparado com os outros ensaios cujas razões molares utilizadas foram superiores.

Os ensaios 3, 4 e 7 apresentaram valores de conversões muito próximos e acima de 50% apresentando bons resultados para razões molares ácido/sabão igual a 4. A conversão também foi beneficiada com o aumento da temperatura, uma vez que o ensaio 3 foi o que obteve o maior valor de conversão (60,12%) na temperatura de 90°C. Aparentemente, tempos de reação e agitação não influenciaram significativamente nas conversões.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir com os resultados obtidos que a borra de óleo de milho estudada possui quantidades satisfatórias de matéria graxa em sua composição, porém na forma de sabão, necessitando da acidulação para obtenção desses ácidos graxos e reaproveitamento dos mesmos.

Apesar da impossibilidade da análise estatística dos dados por meio do planejamento experimental fracionado, foi possível observar que a razão molar ácido/sabão interfere diretamente nos resultados e, quando usada em menor quantidade, afeta negativamente a conversão desejada, impedindo a separação das fases. A temperatura também se mostrou como uma variável importante, pois maiores conversões foram obtidas nos experimentos cuja temperatura foi de 90°C e razão molar ácido/sabão igual a 4.

Por fim, os resultados obtidos apontam uma provável eficácia no reaproveitamento de resíduos para a extração de ácidos graxos, como a borra de milho e o ácido reciclado, minimizando seu descarte inadequado e gerando matérias primas economicamente viável.

Agradecimentos

Agradecimentos à Universidade Tecnológica Federal do Paraná por ter disponibilizado suas instalações para a realização da pesquisa, e a professora orientadora Juliana Guerra Sgorlon por ter guiado e prestado todo o apoio. Também

gostaria de agradecer as empresas que ofertaram os insumos utilizados no presente trabalho.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

AOCS Official Method Ca 11-55 - Ash in Fats and Oils. 2003.

AOCS Official Method Ca 2c-25 - Moisture and Volatile Matter, in Animal and Vegetable Fats, Air Oven Method. 1997.

AOCS Official Method Ca 5a-40 - Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. 2017.

AOCS Official Method Ca 6a-40 - Unsaponifiable Matter in Fats and Oils, Except Marine Oils. 2007.

AOCS Official Method G 3-53 – Total Fatty Acids, Oxidized Fatty Acids, Wet Extraction Method. 1997.

AOCS Official Method G 5-40 - Neutral Oil in Soapstock, Unsaponifiable Material. 1997.

AOCS Official Method G 7-56 - pH of Acidulated Soapstocks. 1997.

FRÉ, N. C.D. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PARK, J.; KIM, D.; WANG, Z.; LEE, J.; PARK, S. **“Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst”**. Korean J. Chem. Eng., v. 25, n. 6, Abril de 2008, pg. 1350-1354.

SILVA, M.C.P *et al.* **Avaliação da borra oriunda do resíduo do refino do processamento de oleaginosas para utilização como substrato para produção de biossurfactantes**. Doity, [S. l.], p. 2-4, 13 maio 2019.

SWERN, D. Refining and Bleaching In: SWERN, D. **Bailey`s Industrial Oil and Fat Procucts**. 4. ed. New York, v. 2, cap. 4, p. 253-314, 1982.