



OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DA ACIDULAÇÃO DE BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

Nicéia Chies Da Fré, Nilson Romeu Marcílio

Laboratório de Processamento de Resíduos
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {niceia, nilson}@enq.ufrgs.br

Resumo: A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleo de soja e é formada durante a etapa de neutralização do refino químico do óleo bruto. Esta borra, devido ao seu alto conteúdo de ácidos graxos saponificados, reduzido valor econômico e grande disponibilidade nas indústrias de óleo de soja e de biodiesel, é uma excelente matéria-prima para a obtenção de um concentrado de ácidos graxos livres. Neste trabalho, foram estudados os efeitos das condições operacionais do processo de obtenção de ácido graxo de soja através da reação de acidulação da borra de soja com ácido sulfúrico. A fim de determinar a melhor condição de operação, o processo foi otimizado utilizando metodologia de superfície de resposta obtida através do planejamento fatorial com três variáveis independentes: relação molar entre o ácido e o sabão, temperatura e velocidade de agitação. As condições ótimas para a reação de acidulação da borra de neutralização com ácido sulfúrico foram: relação molar entre o ácido e o sabão igual a 0,84 e temperatura igual a 78 °C, enquanto que a velocidade de agitação da solução, sob as condições do teste, não interferiu nos resultados.

Palavras-chave: borra de soja, acidulação, ácidos graxos

1. Introdução

A borra de soja é uma emulsão oleosa alcalina constituída por água, ácidos graxos saponificados, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos em menor quantidade. No refino do óleo de soja, ela é formada durante a etapa de neutralização dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio (PARK *et al.*, 2008). A indústria de biodiesel é outra fonte de obtenção deste subproduto devido à necessidade de remoção dos ácidos graxos livres durante a preparação da matéria-prima (PARENTE, 2003).

A neutralização ocorre na interface do óleo e solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina em óleo. De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se várias concentrações de solução alcalina e apropriadas condições de processo (MORETTO e FETT, 1998).

O volume de borra de soja produzido durante o refino do óleo é, aproximadamente, 6% do volume de óleo de soja bruto (PARK *et al.*, 2008). Portanto, este subproduto pode ser considerado um problema devido aos grandes volumes gerados nas indústrias, porém é um produto valioso quando eficientemente recuperado.

A borra de soja tem um custo substancialmente menor que o óleo refinado. O valor de mercado da borra de soja é inferior a décima parte do valor do óleo de soja bruto

(HASS *et al.*, 2006).

A obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra é um processo alternativo ao da hidrólise de óleos (WOERFEL, 1995). O ácido graxo de soja, ou óleo ácido, é uma matéria-prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos de custo menos elevado. Ele pode ser utilizado como componente para rações de frango de corte devido às suas propriedades nutricionais (GAIOTTO *et al.*, 2000; FERNANDES *et al.*, 2002), como coletor de apatita no tratamento de minérios devido à sua capacidade de alterar as superfícies minerais (LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006; OLIVEIRA, 2005) e como matéria-prima para a produção de biodiesel em substituição aos óleos vegetais comestíveis (CANAKCI e SANLI, 2008; PARK *et al.*, 2008).

Neste trabalho foram estudadas as condições operacionais para a obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra de soja, pois interferem no rendimento da reação de acidulação e na qualidade do produto obtido.

2. Materiais e Métodos

2.1. Caracterização da borra de neutralização

Foram utilizados 6.700 kg de borra de neutralização de óleo de soja para a realização dos experimentos em bancada e na unidade piloto.

A borra de soja foi caracterizada através da determinação dos parâmetros mais importantes que afetam

o processo de acidulação: teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados (AOCS G3-53), teor de cinzas (AOCS Ca11-55), teor de óleo neutro (AOCS G5-40), teor de umidade e voláteis (AOCS Ca2c-25), teor de matéria insaponificável (AOCS Ca6a-40), teor de ácidos graxos livres em ácido oléico (AOCS Ca5a-40), teor de insolúveis e solúveis em álcool (AOCS Da3-48) e pH (AOCS G7-56).

2.2. Acidulação da borra em escala de bancada

Os experimentos visando o estudo das condições de operação para o processo de acidulação da borra de soja foram realizados em escala de bancada num reator em aço inox AISI 304 com camisa para óleo, termostato e agitador, onde 1.800 g de borra foram colocadas sob temperatura e agitação constantes em contato com ácido sulfúrico concentrado (95 – 98%), grau analítico, da Synth, pelo tempo necessário para a hidrólise do sabão.

Uma vez finalizada a reação de acidulação da borra de soja, procedeu-se a transferência de uma alíquota de 50 mL do material resultante perfeitamente homogeneizado do reator para um tubo de centrífuga. O material foi centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos para uma separação eficiente das três fases: ácido graxo de soja (superior), emulsão oleosa (intermediária) e água ácida (inferior). Observou-se a quantidade obtida de cada uma das fases e o pH do ácido graxo de soja.

Os fatores considerados importantes no processo de acidulação (variáveis independentes) foram: concentração de ácido sulfúrico representada pela relação molar entre o ácido e o sabão, temperatura do processo e velocidade do agitador do reator. A variável dependente (resposta) foi a quantidade percentual da fase emulsão oleosa, observada diretamente no tubo de centrífuga após a centrifugação do material.

Vale ressaltar que quanto menor a fração de emulsão oleosa, maior a fração de ácido graxo de soja e, conseqüentemente, maior o rendimento da reação. Portanto, busca-se como resultado dos experimentos a minimização da fase emulsão oleosa. A fase constituída por ácidos graxos (fase superior) não foi escolhida como variável de resposta devido à pequena variação percentual desta fase variando-se as condições de operação de acordo com o planejamento de experimentos. A fração de água ácida (fase inferior) é função da quantidade de água originalmente existente na borra.

Então, foi realizado um planejamento fatorial completo com três variáveis independentes e com diferentes níveis, totalizando 36 ensaios, dos quais 18 são repetições. Os fatores estudados e seus níveis de variação para o desenho experimental encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Variáveis independentes e seus níveis de variação para o planejamento experimental da acidulação da borra de soja.

Variáveis independentes	Níveis de variação		
	- 1	Zero	+ 1
Rel. molar H ₂ SO ₄ /sabão	0,60	0,75	0,90
Temperatura (°C)	60	75	90
Velocidade (rpm)	40	-	65

A tabela 2 apresenta a matriz experimental construída para determinação dos ensaios que foram executados. Os ensaios foram numerados de forma conveniente para

identificar as várias combinações de níveis, porém foram efetuados em ordem totalmente aleatória a fim de evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados (BARROS *et al.*, 2007). Manteve-se a mesma sistemática e equipamento em todos os testes.

Tabela 2. Delineamento experimental do planejamento fatorial do processo de acidulação da borra de soja.

Ensaio	x1	x2	x3	x1	x2	x3
	Rel. mol. ác./sabão	Temp. (°C)	Vel. (rpm)			
1	0,60	60	40	-1	-1	-1
2	0,75	60	40	0	-1	-1
3	0,90	60	40	+1	-1	-1
4	0,60	75	40	-1	0	-1
5	0,75	75	40	0	0	-1
6	0,90	75	40	+1	0	-1
7	0,60	90	40	-1	+1	-1
8	0,75	90	40	0	+1	-1
9	0,90	90	40	+1	+1	-1
10	0,60	60	65	-1	-1	+1
11	0,75	60	65	0	-1	+1
12	0,90	60	65	+1	-1	+1
13	0,60	75	65	-1	0	+1
14	0,75	75	65	0	0	+1
15	0,90	75	65	+1	0	+1
16	0,60	90	65	-1	+1	+1
17	0,75	90	65	0	+1	+1
18	0,90	90	65	+1	+1	+1

Os resultados da quantidade percentual da fase emulsão oleosa foram analisados utilizando metodologia de superfície de resposta e as análises estatísticas foram realizadas por análises de variância com o emprego de software STATISTICA 7.1 (STATSOFT INC., 2006). O gráfico da superfície de resposta e as curvas de contorno para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa em função da relação molar ácido sulfúrico/sabão e da temperatura foram utilizados para determinar os efeitos das variáveis sobre a resposta.

2.3. Caracterização das fases obtidas

A partir dos resultados obtidos nos testes de bancada, foi realizado um experimento também em bancada utilizando as melhores condições experimentais. O material obtido na acidulação da borra foi transferido para um funil de separação para a separação das fases por decantação. Após 12 horas foram recolhidas as três fases.

O ácido graxo de soja foi submetido a lavagens com água fervente, sendo esta descartada. Este procedimento foi realizado para a remoção do ácido sulfúrico e das impurezas solúveis na água que possam estar no produto principal obtido.

A amostra de ácido graxo de soja foi submetida a análises químicas a fim de determinar os parâmetros de qualidade do produto obtido: teor de ácidos graxos totais (AOCS G3-53), teor de umidade (AOCS Ca2c-25), índice de acidez (AOCS Cd3d-63), índice de peróxidos (AOCS Cd8b-90), índice de saponificação (AOCS Cd3-25), teor de matéria insaponificável (AOCS Ca6a-40), índice de iodo (AOCS Cd1b-87), densidade (AOCS To1a-64) e pH

(AOCS G7-56).

A emulsão oleosa foi caracterizada através da determinação dos parâmetros mais importantes para a utilização deste resíduo como combustível: teor de enxofre (ASTM D 4239), poder calorífico (ASTM D 5865), análise térmica em termobalança, teor de cinzas (AOCS Ca11-55) e sua composição.

Com o objetivo de avaliar as perdas de massa da emulsão oleosa sob aquecimento em atmosfera inerte e oxidante foi realizada análise térmica diferencial (DTA) da amostra de emulsão oleosa. A análise foi feita em termobalança (Scientific Rheometric, STA) com elevação da temperatura desde a temperatura ambiente até 800 °C em atmosfera inerte (N₂) e, também, em atmosfera de ar sintético, a taxa de aquecimento de 2 °C/min.

A metodologia empregada na determinação da composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa foi espectrometria de fluorescência de raios-X e gravimetria. Os resultados foram fornecidos em porcentagem e são quantitativos.

A preparação da amostra consistiu em obter uma pastilha vítrea com 1 grama de amostra e 7 gramas do fundente (Li₂B₄O₇). Utilizou-se 10 gotas do oxidante peridrol e o desmoldante NH₄I. Os materiais foram fundidos em cadinho de platina durante 3 minutos na temperatura de 1200 °C originando a pastilha vítrea que foi posteriormente analisada por espectrometria de fluorescência de raios-X.

As curvas de calibração para cada elemento químico analisado são obtidas a partir dos padrões certificados preparados nas mesmas condições da amostra.

O conteúdo em voláteis foi determinado por método gravimétrico, denominado de perda ao fogo. No método avalia-se a perda de massa de uma quantidade conhecida de amostra quando submetida a uma temperatura de 1.025 °C num período de 1 hora (NBR 8828).

A caracterização da água ácida foi realizada a fim de propor um tratamento eficiente para este efluente. Foram realizadas as determinações do teor de enxofre total (SMWW 4500-P D.), teor de nitrogênio (SMWW 4500-Norg B.), teor de óleos e graxas (SMWW 5520 D.), demanda bioquímica de oxigênio (SMWW 5210 B.), demanda química de oxigênio (SMWW 5220 C.) e pH (SMWW 4500-H+ B.) na água ácida.

2.4. Acidulação da borra na unidade piloto

Os equipamentos que compõem a unidade piloto são: um tanque de armazenamento de matéria-prima, um tanque de armazenamento de ácido sulfúrico, um reator, dois decantadores, um tanque de armazenamento de água ácida e uma bomba helicoidal com diâmetro de 3 in. O reator é equipado com resistências para aquecimento, medidor de temperatura (termopar) do tipo PT-100, resistência sobre borda de aço inox AISI 304 com potência de 12 kW e agitador com velocidade de 65 rpm. A pressão de trabalho é atmosférica.

A adição de borra de soja ao reator é realizada por bombeamento com a bomba helicoidal, enquanto que a adição do ácido sulfúrico concentrado ao reator é realizada por gravidade. Posteriormente, a transferência do material obtido no reator também é realizada, por gravidade, para o decantador 1. Neste decantador ocorre a separação das três fases: ácido graxo de soja (fase superior), emulsão oleosa

(fase intermediária) e água ácida (fase inferior). A água ácida é transferida do decantador 1 para o tanque de água ácida por gravidade. A emulsão oleosa é transferida, por gravidade, do decantador 1 para bombonas de 200 litros. O ácido graxo de soja é transferido, também por gravidade, do decantador 1 para o decantador 2, onde finalmente é lavado com água quente (aproximadamente 80 °C) para a remoção do ácido sulfúrico em excesso. A água quente é proveniente de um tanque de suprimento de água aquecida com fluido térmico fora da unidade piloto. No decantador 2 ocorre a separação de duas fases: ácido graxo de soja (fase superior) e água ácida (fase inferior). A água ácida é transferida do decantador 2 para o tanque de água ácida por gravidade. O ácido graxo de soja é transferido, por gravidade, do decantador 2 para bombonas de 200 litros. O fluxograma do processamento da borra de soja na unidade piloto é apresentado na figura 1.

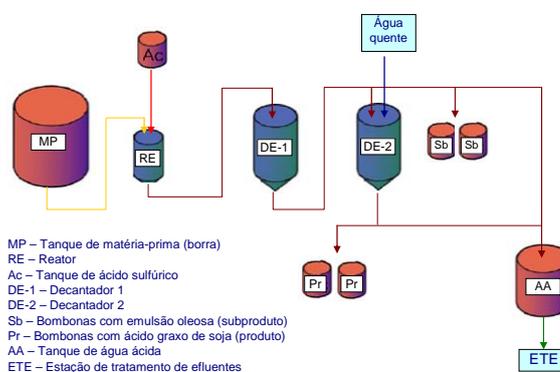


Figura 1. Fluxograma do processo de acidulação da borra e neutralização de óleo de soja na unidade piloto.

Após a realização de todos os experimentos em escala de bancada e determinadas as condições ótimas de operação, foram realizadas 44 bateladas no reator na unidade piloto nestas mesmas condições, utilizando-se 150 kg de borra por batelada. O insumo utilizado foi ácido sulfúrico concentrado (98%), grau industrial, da empresa Superquímica.

Manteve-se o material no reator por aproximadamente 2 horas nas condições estabelecidas para garantir a finalização do processo de acidulação da borra. Então, o material foi transferido para o decantador por gravidade.

O material foi deixado em repouso durante 12 horas para a separação das três fases. Então, as fases foram armazenadas separadamente. Ao final, foram contabilizadas as quantidades obtidas de ácido graxo de soja (produto com valor agregado), da emulsão oleosa (resíduo do processo de acidulação) e da água ácida (efluente do processo).

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização da borra de neutralização

Nos trabalhos desenvolvidos por WANG *et al.* (2007) e HASS (2005), as concentrações de ácidos graxos totais encontradas nas borras utilizadas para a obtenção de óleo ácido de soja foram, respectivamente, 35,0 e 46,1%. Comparativamente, estas borras possuem um teor de

ácidos graxos totais superior ao encontrado na borra em estudo, conforme apresentado na tabela 3. Quanto maior a concentração de ácidos graxos totais na borra de soja, maior a quantidade de produto (ácido graxo de soja) obtido e menor quantidade de efluente (água ácida), por unidade de borra de soja acidulada.

A tabela 3 apresenta os resultados da caracterização da borra de neutralização de óleo de soja utilizada nos experimentos para a otimização do processo de acidulação e, posteriormente, na unidade piloto.

Tabela 3. Caracterização da borra de soja.

Borra de neutralização de óleo de soja	
Análises	Resultados
Ácidos graxos totais (%)	27,6
Cinzas (%)	4,8
Óleo neutro (%)	1,5
Umidade e voláteis (%)	69,0
Matéria insaponificável (%)	1,0
Ácidos graxos livres em oléico (%)	15,5
Ácidos graxos oxidados (%)	0,5
Insolúveis em álcool (%)	1,8
Solúveis em álcool (%)	28,9
pH a 25°C	7,37

O resultado obtido para o teor de ácidos graxos totais engloba além dos ácidos graxos saponificados, o óleo neutro e a matéria graxa insaponificável. De acordo com a tabela 3, os teores de óleo neutro, matéria insaponificável e ácidos graxos oxidados demonstram que a matéria graxa predominante são sais de sódio de ácidos graxos (sabões). Esses resultados refletem a boa qualidade da matéria-prima e a possibilidade de recuperação dos ácidos graxos contidos na borra de soja.

Nos trabalhos desenvolvidos por WANG *et al.* (2007) e HASS (2005), os teores de umidade e voláteis encontrados nas borras utilizadas para a obtenção de óleo ácido foram, respectivamente, 47,0 e 44,2%. Comparativamente, estas borras possuem um teor de umidade e voláteis consideravelmente inferior ao encontrado na borra de soja utilizada neste trabalho, conforme apresentado na tabela 3.

A determinação do teor de ácidos graxos como ácido oléico foi necessária para a determinação das relações molares ácido sulfúrico/sabão utilizadas nos experimentos.

A quantificação do teor de cinzas tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes na borra de soja. Esse material é parte do resíduo, isto é, está presente na emulsão oleosa e na água ácida após o processo de acidulação da borra e obtenção dos ácidos graxos.

A matéria insolúvel em álcool constitui a maioria dos sais alcalinos tais como carbonatos, boratos, silicatos e fosfatos, bem como sulfatos e gomas existentes na borra de soja, isto é, são resíduos que também estão presente na emulsão oleosa e na água ácida. Já a matéria solúvel em álcool é constituída principalmente por sabões anidros. A boa qualidade da borra utilizada para a realização dos experimentos também é confirmada em função do teor de insolúveis em álcool, de acordo com a tabela 3.

A partir do valor de pH obtido e apresentado na tabela

3 é possível concluir que no processo de refino do óleo de soja, durante a etapa de neutralização, foi utilizado hidróxido de sódio em excesso para a neutralização dos ácidos graxos livres existentes no óleo.

3.2. Análise dos experimentos de acidulação

Após o término da reação de acidulação da borra e centrifugação do material obtido, foram observadas três fases: água ácida (camada inferior), emulsão oleosa (camada intermediária) e ácidos graxos (camada superior), sendo que a parte referente à camada superior é o principal produto obtido após as lavagens com água quente para retirada do excesso de ácido mineral. A fase intermediária é formada por material insolúvel que retém óleo emulsificado resultando em uma mistura de densidade intermediária entre o óleo ácido e a água ácida.

Na tabela 4 são observados os valores percentuais da fase emulsão oleosa (Y) e os valores de pH da fase oleosa.

Tabela 4. Resultados dos experimentos de acidulação.

Ensaio	x1	x2	x3	Y		pH	
	Rel. molar	Temp. (°C)	Vel. (rpm)	Emulsão oleosa (%)	Óleo ácido		
1	0,60	60	40	15	16	4,95	5,05
2	0,75	60	40	7	7	3,94	3,98
3	0,90	60	40	2	3	2,41	2,55
4	0,60	75	40	13	10	5,03	5,09
5	0,75	75	40	2	3	3,50	3,95
6	0,90	75	40	2	3	2,18	2,06
7	0,60	90	40	10	13	5,19	5,01
8	0,75	90	40	2	3	3,80	3,63
9	0,90	90	40	4	3	2,43	2,21
10	0,60	60	65	14	11	4,91	4,88
11	0,75	60	65	6	7	3,97	3,65
12	0,90	60	65	3	3	2,34	2,02
13	0,60	75	65	12	10	5,13	4,96
14	0,75	75	65	2	3	3,85	3,98
15	0,90	75	65	2	2	1,88	2,18
16	0,60	90	65	14	13	5,02	4,98
17	0,75	90	65	2	4	3,88	3,63
18	0,90	90	65	4	3	2,60	2,18

A formação de sal no fundo do tubo de centrífuga foi observada nos experimentos cujo pH da fração de ácido graxo foi igual ou inferior a 4,0. O sal observado no fundo do tubo de centrífuga é formado em sua maioria por sulfatos. Este comportamento pode ser explicado pelo depósito dos sais que não foram solubilizados no rejeito aquoso obtidos após a acidulação, no fundo do tubo de centrífuga.

Do estudo dos efeitos e da análise de variância dos resultados da quantidade percentual da fase emulsão oleosa verificou-se que o efeito da relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão foi altamente significativo ($p < 0,000001$ e $F_{calc} > F_{tab}$). Já o efeito da temperatura foi menos significativo e o efeito de interação da relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão com a temperatura foi ainda menos significativo. O efeito da velocidade do agitador do reator e os efeitos de interação da velocidade do agitador com a relação molar entre o ácido sulfúrico e

o sabão, assim como da velocidade do agitador com a temperatura não foram significativos ($p > 0,05$ e $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$).

Eliminando as variáveis não significativas e ajustando os coeficientes foi possível elaborar um modelo para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa no processo de acidulação da borra de neutralização de óleo de soja com as variáveis codificadas: $Y = 6,47 - 4,88*(x_1) - 1,85*(x_1^2) - 0,79*(x_2) - 0,85*(x_2^2) - 0,91*(x_1^2)*(x_2)$.

A variação explicada para a regressão (R^2) indica que 96,05% dos pontos obtidos experimentalmente se ajustam ao modelo.

Na figura 2 é apresentado o gráfico da superfície de resposta para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa em função da relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão e da temperatura.

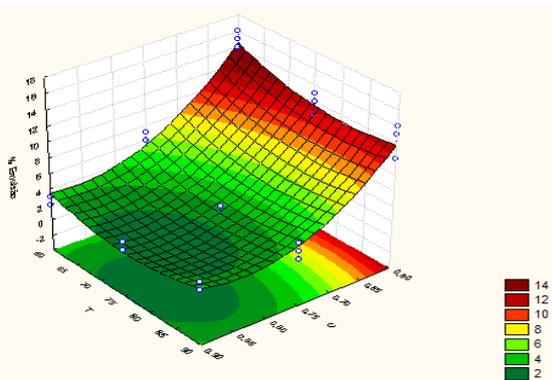


Figura 2. Superfície de resposta para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa.

De acordo com a figura 2, é possível concluir que a quantidade percentual da fase emulsão oleosa afasta-se progressivamente da condição ideal para relações molares ácido sulfúrico/sabão inferiores a 0,75. Também se observa que a quantidade percentual da fase emulsão oleosa obtida é fortemente influenciada pela relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão e influenciada menos intensamente pela temperatura de processo.

Os resultados das análises demonstram que o ponto ótimo corresponde a um processo realizado a 78 °C com uma relação molar H_2SO_4 /sabão de 0,84. Nestas condições a quantidade percentual da fase emulsão oleosa é de 1,2%.

A adição de maior quantidade de ácido sulfúrico à borra de soja, acima da relação molar de H_2SO_4 /sabão igual a 0,84, concomitantemente com o aumento da temperatura da massa reacional, acima de 78 °C, não diminui a quantidade percentual da fase emulsão oleosa, pois a totalidade dos sabões existentes na borra foram acidulados e o equilíbrio reacional foi atingido.

No presente estudo, o efeito da velocidade do agitador do reator não é significativo, pois o tempo de reação nos experimentos de acidulação da borra de soja foi suficiente para que o equilíbrio reacional fosse atingido.

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em escala de bancada foram avaliados em escala industrial na unidade piloto. Então, foram processados 6.600 kg de borra de soja na condição ótima de operação. Foram realizadas 44 bateladas utilizando-se 150 kg de borra de soja e 3,75 litros de ácido sulfúrico comercial (relação molar de H_2SO_4 /sabão = 0,84) em cada batelada,

totalizando um consumo de 165 litros de ácido sulfúrico comercial para o processamento de 6.600 kg de borra de soja.

Ao final do processo de decantação e armazenamento, as quantidades de cada fase obtida foram contabilizadas, obtendo-se: 135 kg de emulsão oleosa (2,1%), 1.970 kg de ácido graxo de soja (29,8%) e 4.495 kg de água ácida (68,1%).

O resultado real de 2,1% da fase emulsão obtida após a quantificação das três fases resultantes do processo de acidulação da borra de soja na unidade piloto está próximo do resultado estimado pelo método de superfície de resposta (1,2% da fase emulsão oleosa). Portanto, em função dos resultados reais obtidos em escala industrial na unidade piloto é possível confirmar as condições ótimas de operação determinadas a partir dos experimentos realizados em escala de bancada.

3.3. Caracterização do ácido graxo de soja

Na tabela 5 é realizada uma comparação entre os parâmetros do produto obtido a partir da borra de soja e os parâmetros necessários para a utilização desse produto diretamente como componente de ração para frangos e como coletor de apatita na mineração.

Tabela 5. Parâmetros do produto obtido e do solicitado nas aplicações para componente de ração e coletor de apatita.

Parâmetros	ÁCIDO GRAXO DE SOJA		
	Componente para ração*	Coletor de Apatita**	Produto obtido
Umidade (%)	1,0	2,0	0,91
MI (%)	5,0	-	3,5
AGT (%)	94,0	-	95,2
IA (mg KOH/g)	194 - 196	120 - 200	194
IS (mg KOH/g)	195 - 198	170 - 220	209
IP (meq/1000g)	-	-	4,71
II (WIJS)	115 - 125	110 - 120	116
Densidade (g/ml)	0,93	-	0,91
pH (50% aquosa)	6,5	-	6,52

* Fonte: Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal, (2005).

** Fonte: OLIVEIRA, (2005).

Analisando-se a tabela 5, verifica-se que o produto obtido pode ser utilizado diretamente nas duas aplicações. O resultado obtido para o teor de ácidos graxos totais (AGT) comprova a eficiência do processo de acidulação da borra de soja realizado.

HASS (2005) e WANG *et al.* (2007) obtiveram óleo ácido de soja, utilizando como matéria-prima borra de soja, para a produção de biodiesel. O teor de ácidos graxos totais no óleo ácido obtido por HASS (2005) foi de 96,2%. WANG *et al.* (2007) obteve óleo ácido com um teor de ácidos graxos totais de 94%. De acordo com o resultado apresentado na tabela 5 para o teor de ácidos graxos totais no óleo ácido obtido, conclui-se que o mesmo também pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel.

HASS (2005) obteve óleo ácido de soja com índice de acidez igual a 194,2 mg KOH/g. Analisando-se a tabela 5 em relação ao índice de acidez do óleo ácido obtido neste estudo, novamente, conclui-se que o mesmo pode

ser utilizado com matéria-prima para a produção de biodiesel.

O índice de peróxido (IP) do produto obtido é comparável ao exigido para o óleo refinado tipo 2 (PORTARIA N° 795 DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO ABASTECIMENTO E DA REFORMA AGRÁRIA, 1993). Portanto, conclui-se que o óleo ácido de soja obtido não é oxidado, mesmo sendo obtido a partir de um resíduo (borra de soja).

Os resultados obtidos para o teor de umidade, matéria insaponificável (MI), índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS), índice de iodo (II), densidade e pH ficaram dentro das faixas exigidas comprovando novamente a boa qualidade do produto obtido.

As aplicações do produto obtido como componente de ração para frangos, coletor de apatita na mineração e matéria-prima para a produção de biodiesel são aplicações nas quais o ácido graxo de soja obtido pode ser utilizado diretamente, sem qualquer operação posterior as já realizadas (acidulação da borra de soja e lavagem da fração oleosa obtida). O produto em questão também pode ser utilizado como matéria-prima nos processos de destilação de ácidos graxos. Os ácidos graxos destilados possuem inúmeras aplicações e visam atender um amplo mercado na indústria química em geral.

3.4. Caracterização da emulsão oleosa

A tabela 6 apresenta os resultados das análises realizadas na amostra de emulsão oleosa.

Tabela 6. Caracterização da fase emulsão oleosa.

Emulsão oleosa	
Análises	Resultados
Cinzas (%)	8,72
Enxofre total (%)	0,06
Poder calorífico superior (kcal/kg)	7.650
Poder calorífico superior (J/g)	32.030
Composição química das cinzas:	
SiO ₂ (%)	0,08
Al ₂ O ₃ (%)	0,65
TiO ₂ (%)	0,10
Fe ₂ O ₃ (total) (%)	1,33
MnO (%)	0,04
MgO (%)	0,36
CaO (%)	5,60
Na ₂ O (%)	54,46
K ₂ O (%)	1,02
P ₂ O ₅ (%)	6,73
SO ₄ * (%)	27,23
P.F. (%)	3,30
Composição química total (%)	100,9

*O teor de sulfato foi determinado estequiometricamente a partir do valor do sódio considerando como composto principal da amostra o sulfato de sódio.

Segundo CAETANO *et al.* (2004), o poder calorífico médio da lenha, considerando-se um teor de umidade de 20%, é de 3.853 kcal/kg, já o poder calorífico superior do óleo BPF A1 é de 10.409 kcal/kg. O teor de enxofre do óleo BPF é em torno de 2% em massa. Portanto, o resíduo do processo de acidulação da borra de soja possui um

percentual de enxofre menor que do óleo BPF e um poder calorífico maior que o da lenha, conforme apresentado na tabela 6. Estas características fazem da emulsão oleosa um excelente produto combustível.

O composto principal da amostra de cinzas da emulsão oleosa é o sulfato de sódio, pois este é um dos produtos da reação de acidulação entre os sabões e o ácido sulfúrico. Os outros compostos encontrados em percentuais mais significativos foram CaO e o P₂O₅ (5,60% e 6,73%, respectivamente), pois os fosfolípidios não hidratáveis presentes no óleo de soja, tais como sais de cálcio e ou magnésio do ácido fosfatídico e da fosfatidiletanolamina, podem não ser removidos no processo de degomagem (MORETTO e FETT, 1998). Portanto, estes compostos estavam presentes na borra de soja e após o processo de acidulação permaneceram na fase emulsão oleosa; assim como outras substâncias inorgânicas como sais de cálcio e de outros metais, silicatos e fosfatos encontradas no óleo de soja bruto (MORETTO e FETT, 1998).

Em função da quantidade percentual de sulfato de sódio na amostra de cinzas da emulsão oleosa, conforme apresentado na tabela 6, esta foi classificada como resíduo perigoso classe I, de acordo com a ABNT NBR 10004:2004.

No gráfico apresentado na figura 3 observa-se o comportamento da amostra em termobalança em atmosfera inerte e ar sintético.

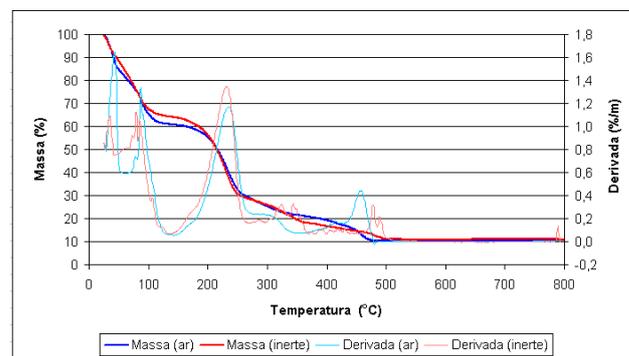


Figura 3. Comportamento da amostra de emulsão oleosa em termobalança em atmosfera inerte e ar sintético.

Analisando-se a figura 3, observa-se que a emulsão oleosa apresenta aproximadamente 35% de umidade e em torno de 45% de matéria volátil. A quantidade de matéria carbonosa (*char*) é aproximadamente de 10%, bem como a quantidade de cinzas. O comportamento da derivada da curva de perda de massa apresentou um pico bem definido (~230 °C) na região de liberação de matéria volátil, indicando o ponto de maior taxa de perda de massa. Observa-se, ainda, que na temperatura de 500 °C restou apenas a matéria inerte, que representa a cinza contida na emulsão oleosa.

3.5. Caracterização da água ácida

A tabela 7 apresenta os resultados das análises realizadas na amostra de água ácida que é o efluente do processo de acidulação da borra de soja.

O pH inicial da água ácida era 3,87. Então, este foi corrigido para um pH mais próximo do neutro com a adição de hidróxido de sódio. A correção do pH também deve ser realizada no tratamento de efluentes.

Tabela 7. Caracterização da água ácida.

Água ácida	
Análises	Resultados
DBO ₅ (mg/L)	10.000
DQO (mg/L)	29.500
pH	7,48
Óleos e graxas (mg/L)	40
Nitrogênio (mg/L)	111,61
Fósforo total (mg/L)	0,263

O efluente tratado por SOUZA (2003) foi gerado na indústria de recuperação de ácidos graxos que utilizam subprodutos das indústrias de óleo de soja, papel e celulose e apresenta os parâmetros semelhantes ao obtido neste trabalho: DQO de 39.600 mg/L, DBO₅ de 22.000 mg/L, 130 mg/L de óleos e graxas, 1.025 mg/L de nitrogênio total, 730 mg/L de fósforo e pH 7,2. Todos os parâmetros do efluente obtido neste trabalho apresentam valores inferiores aos parâmetros do efluente citado como referência, de acordo com a tabela 7. Segundo o autor, conseguiram-se reduções de DQO muito boas, acima de 70%, utilizando lagoa aerada de mistura completa para o tratamento daquele efluente.

Portanto, sugere-se uma estação de tratamento de efluentes com lagoa aerada de mistura completa para o tratamento aeróbio da água ácida proveniente do processo de acidulação da borra de soja.

4. Conclusão

Na avaliação das condições de processo de acidulação da borra de soja, observou-se que o efeito da relação molar ácido/sabão foi altamente significativo. Já o efeito da temperatura foi menos significativo e o efeito de interação da relação molar ácido/sabão com a temperatura foi ainda menos significativo. O efeito da velocidade do agitador do reator e os efeitos de interação com a relação molar ácido/sabão e com a temperatura não foram significativos.

Para as relações molares de H₂SO₄/sabão variando de 0,60 – 0,90, as temperaturas variando de 60 – 90 °C e as velocidades do agitador do reator variando de 40 – 65 rpm, a condição ótima de operação foi a relação molar de H₂SO₄/sabão igual a 0,84 e a temperatura de operação do reator igual a 78 °C, obtendo-se 1,2% da fase emulsão oleosa.

A validade do modelo experimental foi verificada em escala industrial, na unidade piloto, obtendo-se 2,1% da fase emulsão oleosa.

Além disso, a temperatura de operação ótima igual a 78 °C representa um ganho considerável na qualidade do produto obtido, já que a oxidação dos ácidos graxos é acelerada com o aumento da temperatura.

O ácido graxo de soja obtido com um teor de ácidos graxos totais de 95,2% em massa comprovou a eficiência do processo de acidulação da borra realizado. As características de qualidade do produto garantem sua aplicação como componente para ração de frangos de corte, como matéria-prima para a produção de biodiesel, no tratamento de minérios, bem como aplicações em diversos ramos da indústria química após purificação por destilação a vácuo.

O elevado poder calorífico e baixo teor de enxofre da fase emulsão oleosa torna este resíduo um combustível adequado para o uso em caldeiras.

De acordo com a caracterização do efluente líquido, sugere-se uma estação de tratamento de efluentes com lagoa aerada de mistura completa para o tratamento aeróbio de efluentes da extração de ácidos graxos a partir de borra de neutralização de óleo de soja.

5. Referências

- ABNT NBR 8828 - *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. ABNT, Rio de Janeiro, 1985.
- ABNT NBR 10004 – *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. ABNT, Rio de Janeiro, 2004.
- AOCS - *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. AOCS Press, Champaign, 2007.
- ASTM D 4239 - *American Society for Testing and Material*. ASTM, West Conshohocken, 2008.
- ASTM D 5865-07 REV A - *American Society for Testing and Material*. ASTM, West Conshohocken, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3ª ed., Unicamp, Campinas, 2007.
- CAETANO, L. *Estudo comparativo da queima de óleo B.P.F. e de lenha em caldeiras*. Estudo de Caso, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, RJ, Brasil, 2004.
- CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol*, v. 35, p. 431–441, 2008.
- COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL. ANFAR/CBNA/SDR, São Paulo, 2005.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20ª ed., American Public Health Association, Washington, 1998.
- FERNANDES, J. I. M.; FREITAG, A.; ROCHADELLI, R.; BURIN, A. M.; CORDEIRO, C. P. Soybean oil replaced by acidulated soapstock in broiler diets. *Archives of Veterinary Science*, v. 7, n. 2, p. 135-141, 2002.
- GAIOTTO, J. B.; MENTEN, J. F. M.; RACANICCI, A. M. C.; LAFIGLIOLA, M. C. Óleo de soja, óleo ácido de soja e sebo bovino como fontes de gordura em rações de frangos de corte. *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, v. 2, n. 3, p. 219-227, 2000.
- HAAS, M. J. Improving the economics of biodiesel production through the use low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1087–1096, 2005.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 671–678, 2006.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R. O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica. In: *Série Estudos e Documentos*, CETEM/MCT, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. Varela, São Paulo, 1998.

OLIVEIRA, J. A. *Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2005.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. In: *TECBIO*, 2003, Fortaleza.

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, p. 1350-1354, 2008.

PORTARIA Nº 795 DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO ABASTECIMENTO E DA REFORMA AGRÁRIA, Brasília, 1993.

SOUZA, J. R. *Tratamento aeróbio de efluentes da extração de ácidos graxos a partir de resíduos industriais*. Dissertação de mestrado, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil, 2003.

STATSOFT, INC. Statistica (data analysis software system) version 7.1. Tulsa, Estados Unidos, 2006.

WANG, Z.; LEE, J.; PARK, J.; WU, C.; YUAN, Z. Novel biodiesel production technology from soybean soapstock. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 24, n. 6, p. 1027-1030, 2007.

WOERFEL, J. B. *Soybean oil processing byproducts and their utilization*. In: *ERICKSON, D. R. Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. AOCS Press, Champaign, 1995.