



Recuperação dos ácidos graxos da borra de neutralização proveniente das indústrias de óleo de soja e biodiesel

Nicéia Chies Da Fré¹, Nilson Romeu Marcílio²

Laboratório de Processamento de Resíduos/ Departamento de Engenharia Química/ UFRGS

¹ (niceia@enq.ufrgs.br), ² (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.

Área Temática: Resíduos sólidos.

Abstract

Soapstock is the main by-product of the soybean oil refining industry and is formed during the neutralization step in caustic refining of the crude oil. This soapstock due to its high content of saponified fatty acids, low economic value and great availability in the soybean oil and biodiesel industries, is an excellent raw-material for the production of a free fatty acids concentrate. In this research, the effects of the process conditions for the production of the soybean fatty acid through the acidulation reaction of soapstock from sulphuric acid neutralization were studied. For the determination of the best operational condition, the process was optimized using response surface methodology, obtained from factorial planning with three independent variables: molar ratio between acid and soap, temperature and mixer rotation. Optimal conditions for the acidulation reaction of soapstock from sulphuric acid neutralization were: molar ratio between acid and soap of 0,84 and temperature of 78 °C. The mixer rotation however, did not interfere with the results obtained, considering the conditions of the test.

Key words: Soapstock. Acidulation. Fatty acids.

Theme Area: Solid waste.



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 e o volume de borra gerado é, aproximadamente, 6% do volume de óleo bruto (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). Portanto, este subproduto pode ser considerado um problema devido aos grandes volumes gerados nas indústrias, porém é um produto valioso quando eficientemente recuperado.

O ácido graxo de soja, ou óleo ácido, obtido a partir da acidulação da borra é uma matéria-prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos de custo menos elevado. Este produto pode ser utilizado como componente para rações de frango de corte devido às suas propriedades nutricionais (GAOTTO 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 Metodologia

2.1 Caracterização da borra de soja

Foram utilizados 6.700 kg de borra de soja para a realização dos experimentos em bancada e na unidade piloto. Este material foi caracterizado através das análises: teor de ácidos graxos totais (AGT) e ácidos graxos oxidados (AOCS G3-53), cinzas (AOCS Ca11-55), óleo neutro (AOCS G5-40), umidade (AOCS Ca2c-25), matéria insaponificável (AOCS Ca6a-40), ácidos graxos livres em ácido oléico (AOCS Ca5a-40), insolúveis e solúveis em álcool (AOCS Da3-48) e pH (AOCS G7-56).

2.2 Acidulação da borra de soja em escala de bancada

Foi realizado um planejamento fatorial completo com três variáveis independentes: concentração de ácido sulfúrico, temperatura e velocidade do agitador do reator, totalizando 36 ensaios, sendo 18 repetições, conforme apresentado na tabela 2 (BARROS et al., 2007).

A borra foi colocada, sob temperatura e agitação constantes, em contato com ácido sulfúrico (95-98%), grau analítico, num reator em aço inox AISI 304 com camisa para óleo, termostato e agitador. Finalizada a reação, centrifugou-se uma alíquota do material obtido para a separação de três fases: ácido graxo de soja, emulsão oleosa e água ácida. Observaram-se as quantidades obtidas de cada uma das fases e o pH do ácido graxo de soja.

Os resultados foram analisados utilizando metodologia de superfície de resposta e as análises estatísticas foram realizadas por análises de variância com o emprego do software STATISTICA 7.1 (STATSOFT INC., 2006).

2.3 Caracterização das fases obtidas

A partir da realização de um experimento utilizando as melhores condições experimentais, obtiveram-se as amostras de ácido graxo de soja (produto com valor agregado), emulsão oleosa (resíduo do processo) e água ácida (efluente) para caracterização.



Os parâmetros de qualidade do ácido graxo de soja analisados foram: AGT (AOCS G3-53), umidade (AOCS Ca2c-25), matéria insaponificável (AOCS Ca6a-40), índice de acidez (AOCS Cd3d-63), peróxidos (AOCS Cd8b-90), saponificação (AOCS Cd3-25), iodo (AOCS Cd1b-87), densidade (AOCS To1a-64) e pH (AOCS G7-56).

A emulsão oleosa foi caracterizada objetivando sua utilização como combustível: teor de enxofre (ASTM D 4239), poder calorífico (ASTM D 5865), análise térmica diferencial em termobalança (Scientific Rheometric, STA), teor de cinzas (AOCS Ca11-55) e sua composição por espectrometria de fluorescência de raios-X e gravimetria (NBR 8828).

A amostra de água ácida foi caracterizada a fim de propor um tratamento eficiente para este efluente: teor de enxofre total (SMWW 4500-P D.), nitrogênio (SMWW 4500-Norg B.), 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.).

2.4 Acidulação da borra na unidade piloto

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em escala de bancada foram avaliados em escala industrial. Para isso, foi construída uma unidade piloto na qual foram processados 6.600 kg de borra de soja na condição ótima de operação. O insumo utilizado foi ácido sulfúrico (98%), grau industrial. Após a realização de 44 bateladas, foram contabilizadas as quantidades das três fases obtidas.

3 Resultados

3.1 Caracterização da borra de neutralização

No trabalho desenvolvido por Wang et al. (2007), a borra utilizada para a produção de biodiesel tinha 35,0% de AGT e 47,0% de umidade. Já a borra utilizada por Hass (2005) tinha 46,1% de AGT e 44,2% de umidade. Conforme apresentado na tabela 1, o AGT e o teor de umidade indicam que a borra utilizada neste trabalho é mais diluída que as citadas acima. Os demais resultados demonstram que a matéria graxa predominante são sais de sódio de ácidos graxos (sabões). Já o pH levemente alcalino confirma que os ácidos graxos livres existentes no óleo de soja foram completamente neutralizados durante o refino.

Tabela 1 – Caracterização da borra de soja

Borra de neutralização de óleo de soja	
Análises	Resultados
Ácidos graxos totais (AGT) (%)	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

3.2 Análise dos experimentos de acidulação

Na otimização realizada, a variável dependente foi a quantidade percentual de emulsão oleosa e buscou-se sua minimização. A quantidade de ácido graxo de soja não foi



escolhida como variável de resposta devido a sua pequena variação percentual, variando-se as condições de operação.

Na tabela 2 são observados os valores percentuais da fase emulsão oleosa (Y).

Tabela 2 – Planejamento fatorial e resultados dos experimentos de acidulação

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

Então, obteve-se um modelo para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa no processo de acidulação da borra de soja com as variáveis codificadas: $Y = 6,47 - 4,88*(x1) - 1,85*(x1^2) - 0,79*(x2) - 0,85*(x2^2) - 0,91*(x1^2)*(x2)$, no qual 96,05% dos pontos obtidos experimentalmente se ajustam ao modelo.

De acordo com o gráfico de superfície de resposta apresentado na figura 1, é possível concluir que o ponto ótimo corresponde a um processo realizado a 78 °C com uma relação molar ácido/sabão igual a 0,84, resultando em 1,2% da fase emulsão oleosa.

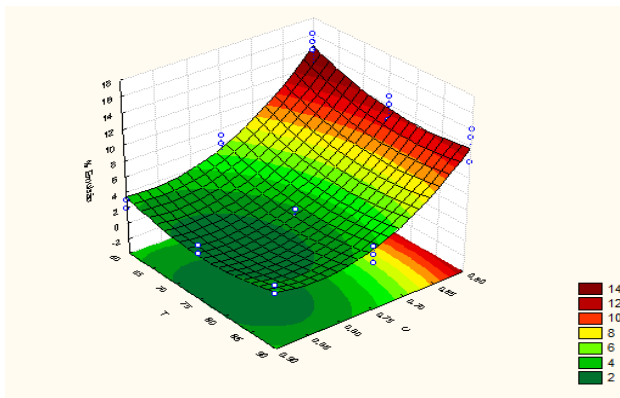


Figura 1 – Superfície de resposta para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa



O efeito da velocidade do agitador não foi significativo, pois o tempo de reação foi suficiente para que o equilíbrio reacional fosse atingido.

Na unidade piloto, as quantidades de cada fase obtida foram contabilizadas, obtendo-se: 2,1% de emulsão oleosa, 29,8% de ácido graxo de soja e 68,1% de água ácida. O resultado real de 2,1% da fase emulsão obtido na unidade piloto é da mesma ordem de grandeza do resultado estimado pelo método de superfície de resposta (1,2% da fase emulsão oleosa).

3.3 Caracterização do ácido graxo e soja

Na tabela 3 os valores dos parâmetros de qualidade do produto obtido foram comparados aos exigidos para sua utilização. Adicionalmente, o índice de peróxido do produto obtido, de acordo com a Portaria N° 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária (1993), é comparável ao exigido para o óleo refinado tipo 2, comprovando que o óleo ácido obtido não é oxidado.

Tabela 3 – Parâmetros de qualidade do produto obtido

Parâmetros	ÁCIDO GRAXO DE SOJA		
	Componente para ração*	Coletor de Apatita**	Produto obtido
Umidade (%)	1,0	2,0	0,91
Matéria insaponificável (%)	5,0	-	3,5
Ácidos graxos totais (%)	94,0	-	95,2
Índice de acidez (mg KOH/g)	194 - 196	120 - 200	194
Índice de saponificação (mg KOH/g)	195 - 198	170 - 220	209
Índice de peróxido (meq/1000g)	-	-	4,71
Índice de iodo (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.

Wang et al. (2007) e Hass (2005) obtiveram óleo ácido para a produção de biodiesel com 94,0% e 96,2% de AGT, respectivamente. Esses resultados são muito semelhantes aos obtidos neste trabalho, de acordo com a tabela 3.

3.4 Caracterização da água ácida

A tabela 4 apresenta os resultados das análises realizadas na amostra de água ácida.

Tabela 4 – Caracterização da água ácida

Análises	Água ácida	
	SOUZA (2003)	Resultados
DBO ₅ (mg/L)	22.000	10.000
DQO (mg/L)	39.600	29.500
pH	7,2	7,48
Óleos e graxas (mg/L)	130	40
Nitrogênio (mg/L)	1.025	111,61
Fósforo total (mg/L)	730	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. Todos os parâmetros do efluente obtido neste trabalho apresentam valores inferiores aos citados na referência, de acordo com a tabela 4. Segundo o autor, conseguiram-se reduções de DQO acima de 70% utilizando lagoa aerada de mistura completa para o tratamento do efluente.

3.5 Caracterização da emulsão oleosa

Analisando-se o comportamento da amostra em termobalança, conforme apresentado na figura 2, observa-se que a emulsão oleosa apresenta, aproximadamente, 35% de umidade, 45% de matéria volátil, 10% de matéria carbonosa e 10% de cinzas. O ponto de maior taxa de perda de massa ocorre na região de liberação de matéria volátil (~230 °C). Observa-se, ainda, que na temperatura de 500 °C restou apenas matéria inerte.

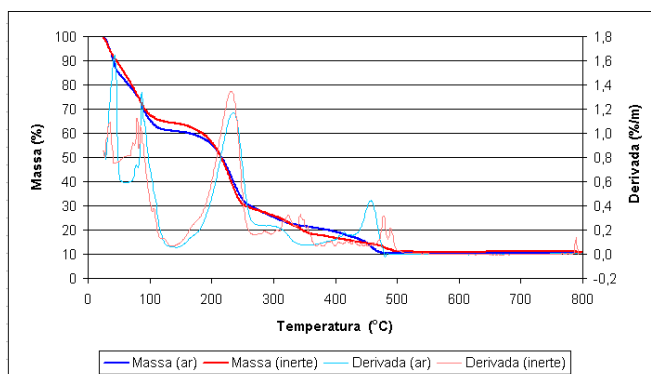


Figura 2 – Comportamento da amostra de emulsão oleosa em termobalança

Segundo Caetano e Duarte (2004), o poder calorífico médio da lenha, considerando-se um teor de umidade de 20%, é de 3.853 kcal/kg. O teor de enxofre do óleo BPF é em torno de 2% em massa. A emulsão oleosa possui menos enxofre que o óleo BPF e o poder calorífico é maior que o da lenha, conforme apresentado na tabela 5.

Tabela 5 – 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	CaO (%)	5,6
Al ₂ O ₃ (%)	0,65	Na ₂ O (%)	54,46
TiO ₂ (%)	0,1	K ₂ O (%)	1,02
Fe ₂ O ₃ (%)	1,33	P ₂ O ₅ (%)	6,73
MnO (%)	0,04	SO ₄ * (%)	27,23
MgO (%)	0,36	P.F. (%)	3,3
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.



Em função da quantidade percentual de sulfato de sódio na amostra de cinzas da emulsão oleosa, conforme apresentado na tabela 5, esta foi classificada como resíduo perigoso classe I, de acordo com a ABNT NBR 10004:2004.

4 Conclusões

Na avaliação das condições do processo de acidulação da borra de soja, observou-se que a quantidade percentual da fase emulsão oleosa obtida foi fortemente influenciada pela relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão e influenciada menos intensamente pela temperatura de processo. O efeito da velocidade do agitador do reator não foi significativo.

Para as relações molares de H_2SO_4 /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 H_2SO_4 /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.

As características de qualidade do ácido graxo de soja obtido comprovaram a eficiência do processo de acidulação realizado e garantem sua aplicação como componente para ração, como matéria-prima para a produção de biodiesel, no tratamento de minérios, bem como em diversos ramos da indústria química após purificação por destilação a vácuo.

O elevado poder calorífico e baixo teor de enxofre da emulsão oleosa tornam 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.

Referências

ABNT NBR 8828 - **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Rio de Janeiro: ABNT, 1985.

ABNT NBR 10004 – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

AOCS - **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS Press, 2007.

ASTM D 4239 - **American Society for Testing and Material**. West Conshohocken: ASTM, 2008.

ASTM D 5865-07 REV A - **American Society for Testing and Material**. West Conshohocken: ASTM, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2007. 480p.

CAETANO, L; DUARTE, L. A. **Estudo comparativo da queima de óleo B.P.F. e de lenha**



em caldeiras. Estudo de Caso: município de Nova Friburgo – RJ. 2004. 2 f. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2004.

CANAKCI, M.; SANLI, H. “*Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*”. **J Ind Microbiol Biotechnol**, v. 35, Março de 2008, pg. 431-441.

Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal. São Paulo: ANFAR/CBNA/SDR, 2005.

EATON, A. D; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** 20. ed., Washington: American Public Health Association, 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, Outubro de 2002, pg. 135-141.

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, Setembro de 2000, pg. 219-227.

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, 2005, pg. 1087–1096.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R. **O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica**, Série Estudos e Documentos, CETEM/MCT, 67, 2006.

OLIVEIRA, J. A. **Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005, 187p.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza: Tecbio, 2003, 68p.

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.

Portaria Nº 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, Brasília, 15 de dezembro de 1993.

SOUZA, J. R. **Tratamento aeróbio de efluentes da extração de ácidos graxos a partir de resíduos industriais**, Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2003, 66p.

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, Abril de 2007, p. 1027-1030.