

Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos a partir da borra do refinamento do óleo de soja, subproduto das indústrias de refino de óleo e biodiesel

Nicéia Chies Da Fré¹

Rosane Rech²

Nilson Romeu Marcílio³

Resumo

O resíduo proveniente do refino do óleo de soja tem um alto teor de ácidos graxos saponificados, tornando esse resíduo uma excelente matéria-prima, para a produção de um concentrado de ácidos graxos livres. Neste trabalho, foram estudados os efeitos das condições operacionais na reação de acidulação desse resíduo com ácido sulfúrico, para a obtenção de ácidos graxos livres concentrados. Um planejamento fatorial completo foi utilizado, para determinar as melhores condições operacionais. As três variáveis independentes foram as seguintes: relação molar ácido/sabão, temperatura e velocidade de agitação. As melhores condições operacionais foram relação molar ácido/sabão 0,84 e temperatura 78 °C, enquanto que a variação da velocidade de agitação não foi significativa nos resultados, nas condições de teste. Os percentuais de emulsão oleosa, subproduto da acidulação, obtidos a partir do modelo (1,2%) e, em escala industrial (2,1%), numa unidade piloto, apresentaram mesma ordem de grandeza, validando o modelo experimental obtido.

Palavras-chave: Borra do refinamento do óleo de soja. Ácidos graxos de soja. Óleo ácido de soja.

Abstract

The fatty residue from the refining of soybean oil has a high content of saponified fatty acids, becoming this residue an excellent raw material for the production of a free-fatty acid concentrate. In this work, it was studied the effects of operational conditions on the acidulation reaction of this fatty residue with sulfuric acid in order to obtain concentrated free-fatty acids. A full-factorial design was used to determine the best operational conditions. The three independent variables were the following ones: acid:soap molar ratio, temperature and stirrer speed. The best operational conditions were an acid/soap molar ratio of 0.84 and a temperature of 78 °C, while the stirrer speed variation did not show significant effects on the results under the test conditions. The percentage of oil emulsion, an acidification byproduct, obtained from the model (1,2%) and, on an industrial scale (2,1%), in a pilot plant, showed the same magnitude order, validating the experimental model obtained.

Keywords: Soapstock. Soybean fatty acid. Soybean acids oil.

1 Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil e professora na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS), Bento Gonçalves, RS, Brasil. E-mail: niceia-chies@uergs.edu.br

2 Doutor em Biologia Celular e Molecular pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS e professora no Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). E-mail: rrech@ufrgs.br

3 Doutor em Cinética Química e Catalise pela Université Claude Bernarde Lyon 1, Lyon I, França e professor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS. E-mail: nilson@enq.ufrgs.br

1 Introdução

A borra do refinamento do óleo 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 desse subproduto, devido à necessidade de remoção dos ácidos graxos livres, durante a preparação da matéria-prima (PARENTE, 2003). Portanto, esse subproduto pode ser considerado um problema, devido aos grandes volumes gerados nas indústrias, porém é um produto valioso, quando eficientemente recuperado.

Os ácidos graxos de soja ou óleo ácido obtidos, a partir da acidulação da borra, é uma matéria-prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos de custo menos elevado. Esse produto 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 (OLIVEIRA, 2005) e como matéria-prima, para a produção de biodiesel, em substituição aos óleos vegetais comestíveis (CANAKCI; 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 do refinamento do óleo de soja, pois interferem no rendimento da reação de acidulação e na qualidade do produto obtido.

2 Materiais e métodos

Neste capítulo, serão abordados a caracterização e acidulação de borra de refina-

mento do óleo de soja em bancada e em unidade piloto, bem como as caracterizações dos ácidos graxos, emulsão oleosa e água ácida.

2.1 Caracterização da borra de refinamento do óleo de soja

Para a realização dos experimentos em bancada e na unidade piloto, foram utilizados 6.700 kg de borra. Esse 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 expressos como ácido oléico (AOCS Ca5a-40), insolúveis e solúveis em álcool (AOCS Da3-48) e pH (AOCS G7-56).

O método AOCS G3-53 é utilizado, para a determinação dos ácidos graxos totais, presentes como óleo neutro ou saponificado que são solúveis em éter de petróleo.

O método AOCS Ca11-55 determina o resíduo remanescente, após a queima da amostra em forno mufla a 700 °C.

O método AOCS G5-40 determina o óleo neutro total, isto é, o óleo insaponificável na amostra, após a adição de solução alcalina por tempo determinado e solúvel em éter de petróleo.

O método AOCS Ca2c-25 baseia-se na determinação do teor de umidade e matéria volátil, através de secagem em estufa a 130 °C até peso constante.

A matéria insaponificável é determinada, através do método AOCS Ca6a-40 e inclui todas as substâncias frequentemente dissolvidas em óleos e gorduras, as quais não podem ser saponificadas pelo tratamento cáustico usual, mas que são solúveis nos solventes para óleos e gorduras. Os componentes inclusos nesse grupo são álcoois alifáticos de elevada massa molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

O método AOCS Ca5a-40 determina a quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra, através de titulação com solução alcalina. No cálculo, considera-se a massa molar do ácido oléico, a fim de determinar os ácidos graxos livres, expressos como ácido oléico (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2007).

O método AOCS Da3-48 baseia-se na determinação da matéria solúvel e insolúvel em álcool etílico. A matéria solúvel em álcool contém todos os sabões anidros, cloretos de sódio e alguns sais inorgânicos. A matéria insolúvel em álcool contém a maioria dos sais alcalinos, tais como carbonatos, boratos, silicatos e fosfatos, bem como sulfatos e gomas.

2.2 Acidulação da borra em escala de bancada

Foi realizado um planejamento fatorial completo com três variáveis independentes: concentração de ácido sulfúrico, através da relação molar entre ácido sulfúrico e sabão (RM), temperatura (T) e velocidade de agitação (V). A variável dependente avaliada foi a quantidade percentual de emulsão oleosa, subproduto do processo de acidulação da borra. Nos experimentos, também, foram realizadas medidas de pH da mistura de ácidos graxos de soja, a fim de verificar a possível adição em excesso de ácido sulfúrico.

As variáveis relação molar entre ácido sulfúrico, sabão (RM) e temperatura (T) foram avaliadas em três níveis, e a variável velocidade de agitação (V) foi avaliada em dois níveis. De acordo com o delineamento experimental proposto, os experimentos foram realizados em duplicata, gerando um total de 36 ensaios, conforme apresentado na tabela 2 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Os intervalos estudados para cada variável foram: 0,60 – 0,90; 60 – 90 °C e 40 – 65 rpm, para relação molar entre ácido sulfúrico e sabão, temperatura e velocidade de agitação, respectivamente. Esses intervalos de estudo foram considerados apropriados para

o delineamento experimental, após a realização de testes preliminares, ou seja, reações de acidulação com amostras da borra do refinamento do óleo de soja, utilizadas nesse estudo.

Em cada ensaio, em torno de 2 kg de borra foram colocados, 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: ácidos graxos de soja, emulsão oleosa e água ácida. Observaram-se as quantidades obtidas de cada uma das fases e o pH dos ácidos graxos 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* (STATISTICA, 2006).

2.3 Caracterizações dos ácidos graxos, emulsão oleosa e água ácida

A partir da realização de um experimento, utilizando as melhores condições experimentais, ou seja, relação molar ácido/sabão 0,84 e temperatura 78 °C, obtiveram-se as amostras dos ácidos graxos de soja (produto com valor agregado), emulsão oleosa (resíduo do processo) e água ácida (efluente) para caracterização.

Os parâmetros de qualidade dos ácidos graxos 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 determinação do índice de acidez na amostra de ácidos graxos de soja baseia-se no método AOCS Cd3d-63 e é obtido, através da titulação alcalina da amostra. O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido

de potássio necessários, para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de amostra.

O método AOCS Cd8b-90 determina, em miliequivalentes por 1000 gramas de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio sob as condições do teste. Essas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares, provenientes da oxidação de gorduras.

O índice de saponificação é determinado através do método AOCS Cd3-25. O índice de saponificação é expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários, para saponificar um grama de amostra. É adicionado hidróxido de potássio à amostra, e o excesso é titulado com solução padronizada de ácido clorídrico. O método é aplicável para todos os óleos e gorduras comuns.

O índice de iodo é determinado, através do método AOCS Cd1b-87 que é a medida da insaturação de gorduras e óleos. O método determina a quantidade de iodo (em gramas) absorvido por 100 gramas de material analisado (% de iodo absorvido). É feito uma adição de iodo na amostra com solução de Wijs, e o excesso de iodo é titulado com solução de tiosulfato de sódio padronizado. O método é aplicável para gorduras e óleos.

O método AOCS To1a-64 foi utilizado, para determinar a densidade da mistura de ácidos graxos de soja.

A emulsão oleosa foi caracterizada, objetivando sua utilização como combustível, através das seguintes análises: teor de enxofre (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2007), poder calorífico (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2008), 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 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1985).

A metodologia empregada na determinação do teor de enxofre total na amostra de emulsão oleosa baseia-se no método ASTM D 4239/2008. Esse método determina o teor de enxofre total, através da combustão da amostra com detecção por infravermelho do SO₂ formado.

A metodologia empregada, para a determinação do poder calorífico superior, por bomba calorimétrica, na amostra de emulsão oleosa, baseia-se no método ASTM D 5865 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2007). A capacidade calorífica do calorímetro é determinada pela queima de uma massa específica de ácido benzóico em atmosfera de oxigênio, ou seja, a bomba calorimétrica é calibrada pela combustão do ácido benzóico. Uma quantidade comparável de amostra é queimada no calorímetro, sob as mesmas condições.

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

O método NBR 8828 baseia-se na determinação do conteúdo em voláteis 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 1025 °C num período de 1 hora (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1985).

A amostra de água ácida foi caracterizada, a fim de propor um tratamento eficiente para esse 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 na condição ótima de operação, ou seja, relação molar ácido/sabão 0,84 e temperatura 78 °C. O insumo utilizado foi ácido sulfúrico (98%), grau industrial. Após a realização de 44 bateladas, foram contabilizadas as quantidades das três fases obtidas: ácidos graxos de soja, emulsão oleosa e água ácida.

3 Resultados e discussões

3.1 Caracterização da borra do refinamento do óleo de soja

Na tabela 1, são apresentados os resultados obtidos na caracterização da borra do refinamento do óleo de soja.

Tabela 1: Caracterização da borra do refinamento do óleo 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

Fonte: Os autores (2013).

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 apresentados na tabela 1 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.

3.2 Análise dos experimentos de acidulação

Na tabela 2 são apresentados os valores percentuais da variável dependente emulsão oleosa (Y), bem como o pH obtido em cada experimento.

Tabela 2: Planejamento fatorial e resultados dos experimentos de acidulação

Exp.	x1 x2 x3			Y		pH	
	RM	T	V	Emulsão		Óleo	
		(°C)	(rpm)	(%)		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

RM = relação molar entre ácido sulfúrico e sabão, T = temperatura; V = velocidade de agitação.

Fonte: Os autores (2013).

Na otimização realizada, buscou-se a minimização da variável dependente quantidade percentual de emulsão oleosa. A quantidade de ácidos graxos de soja não foi escolhida como variável de resposta, devido a sua pequena variação percentual, variando-se as condições de operação.

Então, obteve-se um modelo para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa no processo de acidulação da borra, no qual 96,05 % dos pontos obtidos, experimentalmente, se ajustam ao modelo, de acordo com a equação 1. O nível de significância utilizado foi α igual a 0,05 (5 %), atestando a significância dos resultados com 95 % de confiança para a variável de resposta.

Na avaliação das condições do processo de acidulação da borra do refinamento do

óleo de soja, observou-se que a quantidade percentual da fase emulsão oleosa obtida foi fortemente influenciada pela relação molar entre o ácido sulfúrico, o sabão e influenciada, menos intensamente, pela temperatura de processo. O efeito da velocidade de agitação não foi significativo.

$$Y = 6,47 - 4,88*(x_1) - 1,85*(x_1^2) - 0,79*(x_2) - 0,85*(x_2^2) - 0,91*(x_1^2)*(x_2) \quad (1)$$

Na figura 1, é apresentada a superfície de resposta, para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa, em função das variáveis independentes x_1 e x_2 : relação molar ácido/sabão e temperatura, respectivamente. A variável independente x_3 , velocidade de agitação, foi desprezada por não influenciar, significativamente, nos resultados.

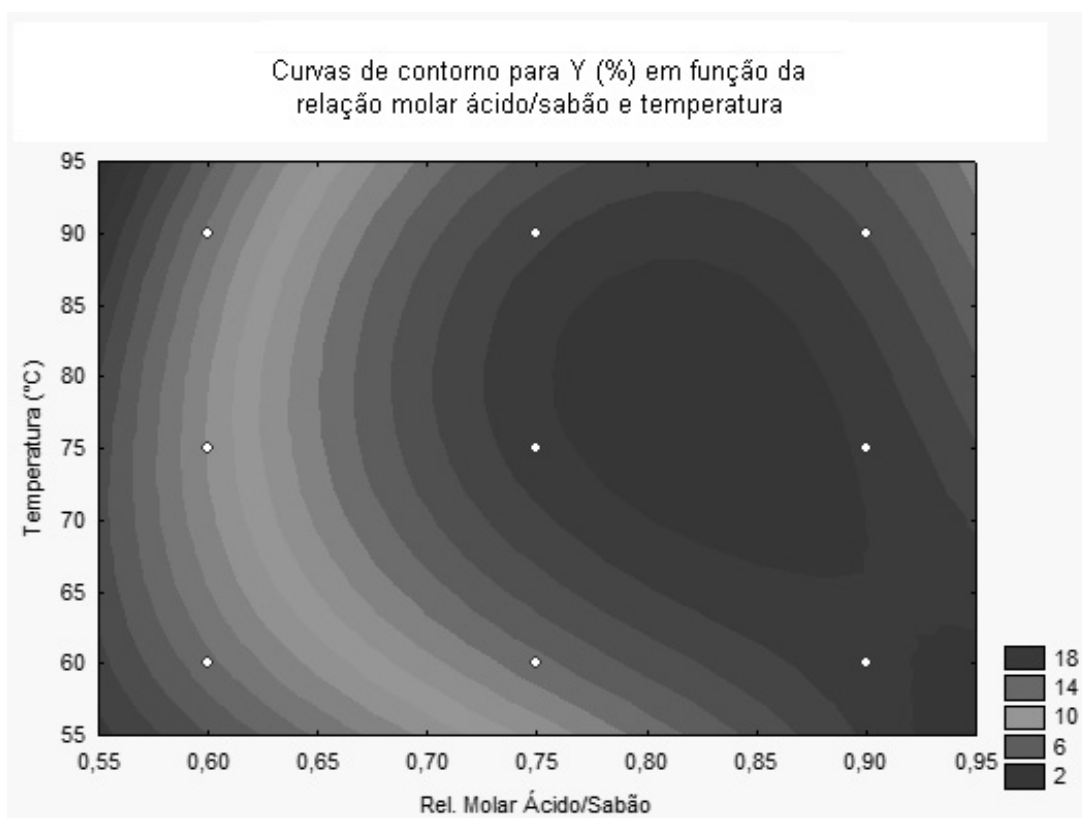


Figura 1: Superfície de resposta para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa
Fonte: Os autores (2013).

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.

A temperatura de operação ótima, igual a 78 °C, representa um ganho considerável na qualidade dos ácidos graxos de soja obtidos (tabela 3), discutida no capítulo seguinte, já que a oxidação dos ácidos graxos é acelerada com o aumento da temperatura.

Na unidade piloto, as quantidades de cada fase obtida foram contabilizadas, obtendo-se: 2,1 % de emulsão oleosa, 29,8 % de ácidos graxos 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), o que comprova a validade do modelo experimental obtido.

3.3 Caracterização dos ácidos graxos de soja

Na tabela 3, são apresentados os valores dos parâmetros de qualidade do produto principal obtido, os ácidos graxos de soja. Na tabela 3, também são apresentados parâmetros de qualidade dos ácidos graxos de soja exigidos, para utilização dos mesmos como componente de ração e coletor de apatita.

Tabela 3: Parâmetros de qualidade do produto obtido

Parâmetros	Ácidos graxos de soja		
	Componente de 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- 25	110-120	116
Densidade (g/mL)	0,93	-	0,91
pH (50% aquosa)	6,5	-	6,52

MI = matéria insaponificável, AGT = ácidos graxos totais, IA = índice de acidez,

IS = índice de saponificação, IP = índice de peróxidos, II = índice de iodo

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

** Fonte: OLIVEIRA (2005).

Analisando-se a tabela 3, é possível concluir que a mistura de ácidos graxos de soja obtida atende a todos os parâmetros de qualidade, para utilização do produto como componente para ração e coletor de apatita.

Os teores de umidade e matéria insapo-

nificável (MI) foram inferiores no produto obtido em relação aos parâmetros exigidos nas duas aplicações. Esses resultados são importantes, pois esses parâmetros representam as impurezas existentes no produto que devem ser controladas.

Adicionalmente, o índice de peróxido (IP) do produto obtido, de acordo com a Portaria Nº 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 (BRASIL, 1993). A pequena oxidação observada, a partir dos resultados das análises do índice de peróxido (IP) e índice de iodo (II), também comprova que o produto obtido é indicado, para posterior purificação por destilação a vácuo, para utilização em diversos ramos da indústria química, podendo ser utilizado, para a síntese de resinas alquídicas, para tintas e esmaltes sintéticos, entre outras aplicações.

Os resultados obtidos, para as análises de ácidos graxos totais (AGT), índice de acidez (IA) e índice de saponificação (IS) comprovam que a quantidade dos ácidos graxos do produto obtido é adequada, para a utilização do mesmo como componente de ração e coletor de apatita. Complementarmente, o resultado para o índice de saponificação (IS) representa um maior potencial, para a utilização do material na obtenção de sabões que é especialmente importante na utilização do produto como coletor de apatita, no tratamento de minérios.

Além disso, Wang *et al.* (2007) e Hass (2005) obtiveram óleo ácido, para a produção de biodiesel com 94,0 % e 96,2 % de AGT, respectivamente. Hass (2005) obteve óleo ácido de soja com índice de acidez igual a 194,2 mg KOH/g. Esses resultados são muito semelhantes aos obtidos neste trabalho, de acordo com a tabela 3, comprovando que os ácidos graxos obtidos podem ser utilizados na produção de biodiesel pelo processo de esterificação ácida.

3.4 Caracterização da água ácida

A tabela 4 apresenta os resultados das análises, realizadas na amostra de água ácida, obtida neste trabalho e no trabalho desenvolvido por Souza (2003).

Tabela 4: Caracterização da água ácida

Água ácida		
Análises	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

Fonte: Os autores (2013).

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. Comparativamente, todos os parâmetros do efluente obtido neste trabalho apresentam valores inferiores aos citados na referência, de acordo com a tabela 4.

A partir da DQO, DBO e demais parâmetros do efluente analisados, é possível afirmar que o efluente obtido é passível de tratamento, para um adequado reaproveitamento da água ou para disposição desse em lagoas de estabilização, por exemplo. Segundo Souza (2003), conseguiram-se reduções de DQO, acima de 70 %, com a utilização de lagoa aerada de mistura completa, para o tratamento do efluente.

3.5 Caracterização da emulsão oleosa

Na figura 2, é apresentado o comportamento da amostra de emulsão oleosa em termobalança em atmosfera inerte (N₂) e em atmosfera oxidante (ar sintético).

Analisando-se as curvas Massa (%) em função da Temperatura (°C), conforme apresentado na figura 2, é possível observar quatro diferentes segmentos de curvas. No primeiro segmento, observa-se a remoção de, aproximadamente, 35 % de umidade que ocorre até, aproximadamente, 100 °C. Entre

100 e 350 °C, no segundo segmento de curva, ocorre a liberação de mais ou menos 45 % de matéria volátil. O ponto de maior taxa de perda de massa ocorre nessa região (~230 °C), de acordo com as derivadas das curvas

de massa. A partir de 350 até 500 °C, no terceiro segmento de curva, é liberado cerca de 10 % de matéria carbonosa. No quarto segmento de curva, acima de 500 °C resta apenas matéria inerte, em torno de 10 % de cinzas.

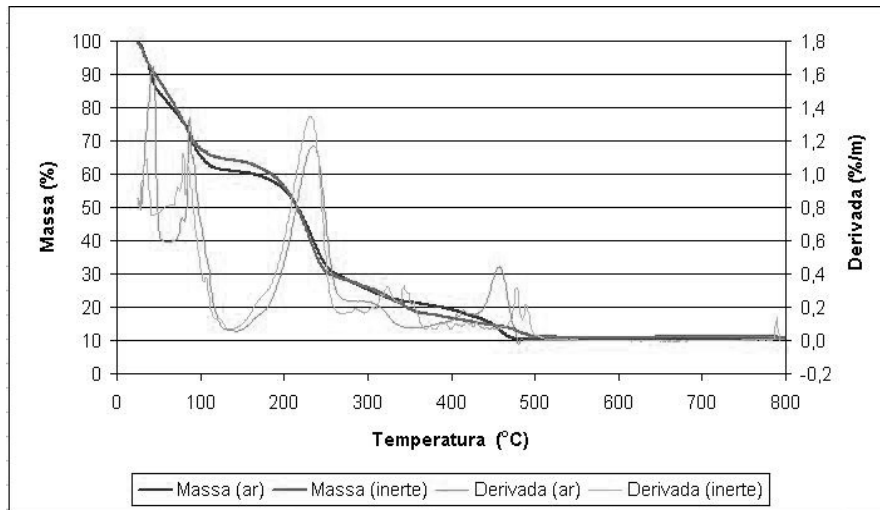


Figura 2: Comportamento da amostra de emulsão oleosa em termobalança.

Fonte: Os autores (2013).

Tabela 5: Caracterização da 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.E. (%)	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.

Fonte: Os autores (2013).

Na tabela 5, é apresentada a caracterização da emulsão oleosa quanto ao teor de cinzas, enxofre, poder calorífico e composição química.

O resultado obtido na determinação do teor de cinzas, conforme apresentado no método AOCS Ca11-55, foi de 8,72 %, comprovando o valor obtido através da análise térmica diferencial de, aproximadamente, 10 %.

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. Comparativamente, a emulsão oleosa obtida possui menos enxofre que o óleo BPF e o poder calorífico é maior que o da lenha, conforme apresentado na tabela 5.

O elevado teor de óxido de sódio nas cinzas era esperado, devido à constituição da borra do refinamento do óleo de soja, formada, essencialmente, por sais de sódio de ácidos graxos (sabões).

4 Conclusões

Nas condições experimentais avaliadas do processo de acidulação da borra do refinamento do óleo de soja, a condição ótima de operação foi relação molar entre ácido sulfúrico e sabão igual a 0,84 e temperatura de operação igual a 78 °C. A velocidade de agitação não influenciou, significativamente, os resultados. Nessas condições, obteve-se 1,2 % de emulsão oleosa, a partir do modelo experimental e 2,1 % em escala industrial, em unidade piloto, comprovando a validade do modelo obtido.

As características de qualidade dos ácidos graxos de soja obtidos comprovaram a eficiência do processo de acidulação realizado, garantindo sua aplicação como componente para ração, matéria-prima na produção de biodiesel e como coletor de apatita, no tratamento de minérios, devido ao elevado percentual de ácidos graxos, pequena oxidação e elevado índice de saponificação do produto obtido, entre outros parâmetros. Os ácidos graxos de soja obtidos também podem ser utilizados em diversos ramos da indústria química, após purificação por destilação a vácuo, podendo ser utilizados para síntese de resinas alquídicas, para tintas e esmaltes sintéticos.

O elevado poder calorífico e baixo teor de enxofre da emulsão oleosa, subproduto do processo de acidulação da borra do refinamento do óleo de soja, tornam esse resíduo um combustível adequado, para o uso em caldeiras. Nesse processo, foi obtido um efluente líquido com DQO e outros parâmetros passível de ser tratado por métodos físico-químicos e outros tradicionais.

Referências

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D 4239**: standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion. West Conshohocken, 2008.

_____. **ASTM D 5865-07 REV A**: standard test method for gross calorific value of coal and coke. West Conshohocken, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA. **NBR 8828**: material refratário – análise química de materiais refratários sílico-aluminosos – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1985.

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. 480 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 795, de 15 de dezembro de 1993. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 dez 1993.

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. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, p. 431-441, 2008.

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

FERNANDES, J. I. M. *et al.* Soybean oil replaced by acidulated soapstock in broiler

diets. **Archives of Veterinary Science**, v. 7, n. 2, p. 135-141, 2002.

GAIOTTO, J. B. *et al.* 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.

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

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura**

tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.

PARK, J. *et al.* Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 1350-1354, 2008.

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

STATISTICA: version 7.1. Statsoft Inc., 2006. 1 CD-ROM.

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

