

ENERGIAS RENOVÁVEIS

BORRA ÁCIDA DO PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE SOJA: PROCESSOS REACIONAIS E CARACTERIZAÇÕES

Anderson Magalhães Araújo – and.mag.ara@gmail.com
Universidade Federal do Ceará.

Maria Beatriz Barbosa Aderaldo – byahbarbosa@gmail.com
Universidade Federal do Ceará.

Ana Gabriela Aguiar de Freitas – gabriela.grintequi@gmail.com
Universidade Federal do Ceará

Jackson de Queiroz Malveira – jackson.malveira@nutec.ce.gov.br
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.

Maria Alexandra de Sousa Rios – alexsandrarios@ufc.br
Universidade Federal do Ceará.

Resumo: A borra ácida é o principal subproduto da indústria de processamento do óleo de soja e é formada durante a etapa de neutralização do refino químico do óleo bruto. Ácidos graxos livres presentes no óleo são neutralizados através da adição de solução de álcalis, resultando em sabões. A borra, devido ao seu alto conteúdo de ácidos graxos saponificados, reduzido valor econômico e grande disponibilidade nas indústrias de óleo de soja e biodiesel, é uma importante matéria-prima para a obtenção de um concentrado de ácidos graxos livres. Esses ácidos graxos têm sido comercializados devido às suas propriedades nutricionais. Também são utilizados no tratamento de minérios devido à sua capacidade de alterar as superfícies minerais e são matérias primas para produção de biodiesel. Neste sentido, no presente trabalho foram estudados os efeitos das condições operacionais do processo de obtenção de ácido graxo de soja através das reações de saponificação e acidulação da borra de soja com ácido sulfúrico. A borra também foi caracterizada para identificar as quantidades de cinzas, óleo neutro, umidade, volátil e ácidos graxos livre em ácido oléico presentes.

Palavras-chave: borra ácida, óleo de soja, acidulação e ácido graxo.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A soja (*Glycine max*) é um grão rico em proteínas e triacilgliceróis pertencente à família Fabaceae, uma grande família botânica também conhecida como Leguminosae ou simplesmente, família das leguminosas, a qual também pertencem o feijão, a lentilha e a ervilha. Originária da China e do Japão é amplamente cultivada em vários países (Tabela 1), tendo como maior produtor os EUA seguido do Brasil, e tem sua maior importância na alimentação humana e animal (BARRETO, 2009). Mesmo sendo explorada no Oriente há mais de cinco mil anos, somente na segunda década do século XX os EUA iniciaram sua exploração comercial, primeiramente como forrageira, com pouca participação de grãos na produção total. A partir de 1941 a área cultivada para grãos superou a cultivada para forragem, que acabou por desaparecer em meados de 1960, quando a produção de grãos crescia rapidamente. Isto se tornou uma tendência que foi seguida por países de todo o continente americano, principalmente o Brasil e a Argentina (EMBRAPA, 2011).

A produção mundial de soja entre 2004 e 2005 superou 90 milhões de toneladas segundo (PINAZZA, v.2, 2007), para a safra 2010/2011 a produção mundial esperada era de 263,7 milhões de toneladas, de acordo com números da USDA, em que os EUA são os maiores produtores (90,6 milhões de toneladas) seguidos pelo Brasil com 75 milhões de toneladas, segundo a CONAB (EMBRAPA, 2011).

O cenário da produção de soja no mundo continua apresentando um grande desenvolvimento com tendência a continuar crescendo durante os próximos anos, uma vez que a demanda do produto continua a aumentar.

Atualmente, o grão da soja é de especial importância na economia e tecnologia brasileira. O desenvolvimento do processo de produção do biodiesel tem muito a contribuir com isso, sendo um importante fator de demanda interna para a soja, uma vez que a demanda produtiva do óleo de soja deve ser reforçada pela demanda de biodiesel. Com elevada produção de óleo de soja, também é formado um elevado contingente do subproduto: borra ácida.

A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Este subproduto consiste basicamente de água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação (MAG *et al.*, 1983; WOERFEL, 1995). De acordo com a classificação da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Norma Brasileira (NBR) 10004, a borra de soja é considerada um resíduo de Classe I. Resíduos pertencentes a essa classe, devido as suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentam efeitos adversos ao ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Estudos relacionados ao tratamento dos resíduos desta indústria devem ser apreciados. Trabalhos que envolvem reuso, reciclagem ou emprego alternativo do óleo de soja e derivados ou resíduos do processamento do grão da soja são recorrentes na literatura científica brasileira. Pesquisas realizadas no intuito de retirar os resíduos do óleo de soja, empregado em cozinhas, dos esgotos urbanos também são de grande valor, uma vez que, de acordo com a

Cetesb, um litro de óleo de cozinha usado tem potencial para contaminar até um milhão de litros de água. Neste sentido vários trabalhos sugerem diferentes formas de aproveitamento deste resíduo, como emprego para biomassas e síntese de biocombustíveis, principalmente o biodiesel (EMBRAPA, 2011).

A importância destes trabalhos se verifica pelo ponto de vista econômico em que se criam novas ramificações no eixo de um setor industrial, resultando no alongamento da cadeia produtiva, uma vez que a partir de um produto, no caso o óleo de soja, se obtém subprodutos de valor comercial e destes subprodutos é possível obter outros, maximizando as possibilidades de lucro gerado sob única fonte. Ao mesmo tempo, isto atende aos apelos socioambientais, respeitando aos princípios da “*Green Chemistry*” de aproveitamento máximo de cada matéria-prima e economia de átomos.

A borra ácida, subproduto formado a partir do processamento do óleo de soja, quando neutralizada pode ser empregada diretamente na fábrica de sabões, como coletor aniônico na concentração de oximinerais por flotação (OLIVEIRA J. *et al.*, 2006), como componente na alimentação de aves e suínos (CALLEGARO, 2011), como matéria-prima para produção de biodiesel (FRÉ, 2009), dentre outras possíveis aplicabilidades na indústria de química fina. No Brasil, são também comercializadas sob a forma de óleo ácido de soja, após a reação de acidulação para a liberação dos ácidos graxos e separação da água contida. Este óleo ácido é matéria-prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos de custo menos elevado. A borra bruta contém normalmente entre 35 – 50% de ácidos graxos totais e a forma concentrada definida como borra acidulada normalmente apresenta 85-95% (SWERN, 1982).

Os ácidos graxos resultantes da acidulação da borra podem ser utilizados como uma fonte alternativa de gordura nas dietas para frangos de corte. O valor energético do resíduo gorduroso da indústria de óleos vegetais como suplemento dietético em rações para frangos de corte está condicionado a sua composição, principalmente em ácidos graxos livres, e ao processo de obtenção do produto.

Os ácidos graxos resultantes da acidulação da borra também podem ser utilizados no tratamento de minérios, que consiste basicamente de uma série de processos que têm em vista a separação das partículas minerais valiosas dos minerais e ganga (partículas de minério que não são de interesse) e a obtenção final de um produto concentrado com um teor elevado e adequado do mineral desejado. Eles são capazes de alterar a superfície das espécies minerais, revestindo seletivamente a superfície mineral de interesse tornando-a hidrofóbica.

Além disso, os ácidos graxos destilados possuem inúmeras aplicações no mercado alimentício, tintas e vernizes, fertilizantes, agroquímicos, plásticos, borrachas, resinas, surfactantes, ésteres, lubrificantes, cosméticos, biocombustíveis, entre outros. Variadas vantagens caracterizam os ácidos graxos destilados como valiosa matéria-prima básica, sendo biodegradáveis, renováveis, além de sua disponibilidade e origem vegetal.

Diante deste cenário, neste trabalho foram avaliadas as condições operacionais para obtenção de ácidos graxos por meio da acidulação da borra de neutralização do óleo de soja, como também algumas de suas caracterizações físico-químicas.

2. METODOLOGIA

Os procedimentos, testes e caracterizações físico-químicas foram realizadas no LARBIO (Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor Expedito José de Sá Parente), localizado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). As caracterizações físico-químicas foram realizadas de acordo com os métodos AOCS (American Oil Chemists Society) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

A borra ácida foi gentilmente cedida pela Petrobras Biocombustíveis, localizada em Quixadá-Ceará.

2.1 Reação de saponificação

Em um balão de fundo redondo de 500 mL adicionou-se 100 g de borra ácida de soja, solução de NaOH, composta por 100 mL de água destilada e 50 g de NaOH. A mistura reacional foi aquecida a 100 °C (± 5 °C), sob agitação constante durante 1 h. Após o processo de aquecimento/agitação, a mistura reacional foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio e, em seguida, com água destilada, a uma temperatura próxima ao ponto de congelamento, até que o pH da água de lavagem se aproximasse do neutro. Em sequência, a mistura foi decantada para obtenção do sabão, este foi seco a temperatura ambiente, processo que durou aproximadamente 48 h.

2.2 Acidulação da borra

Em um balão de fundo redondo de 500 mL adicionou-se 70 g da borra saponificada e uma solução de ácido sulfúrico 15%, contendo 85 mL de água destilada e 15 mL de ácido sulfúrico. A reação foi mantida por 3h30min, sob aquecimento de 90-110 °C, para conversão dos sabões em ácidos graxos. Conforme a reação (1).



O componente óleo é separado da fase água por decantação, pela gravidade, em um processo batelada. Após decantação, observaram-se três fases: água ácida (camada inferior), emulsão oleosa (camada intermediária) e ácido graxo (camada superior). A fase água, que contém ácido sulfúrico livre, sulfato de sódio e impurezas solúveis em água, é então descartada e a fase óleo obtida é lavada com 25 – 50% de água, aquecida e decantada novamente. Após o descarte da água de lavagem, é utilizado sulfato de sódio anidro para retirada de traços de água, e então é obtido o óleo ácido (borra acidulada).

2.3 Caracterizações da borra de refinamento do óleo de soja

Na Tabela 1 estão apresentadas as normas utilizadas nas caracterizações da borra do óleo de soja.

Tabela 1 – Caracterizações físico-químicas e métodos utilizados.

Caracterizações	Métodos
Cinzas	AOCS Ca 11-55
Óleo neutro	AOCS G5-40
Umidade e voláteis	AOCS Ca 2c-25
Ácidos graxos livres em ácido oléico	AOCS Ca 5a-40

Fonte: Autores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de saponificação e acidulação da borra obtiveram rendimentos satisfatórios, a cada 100 gramas de borra ácida, foram produzidas 70 g de sabão e na sequência 23 mL de ácidos graxos.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas da borra ácida do óleo de soja.

Tabela 2 – Resultados das caracterizações físico-químicas da borra ácida

Caracterizações	Resultados
Cinzas	3,2188 (%)
Óleo neutro	7,8529 (%)
Umidade e voláteis	65,5543 (%)
Ácidos graxos livres em ácido oléico	12,4429 (%)

Fonte: Autores.

Os valores observados para umidade e matéria volátil representam, basicamente, o teor de água e matéria orgânica volátil presentes na amostra que volatilizam a 130 °C ou temperatura inferior, como prevê o método analítico, resultado de 65,5543 %. Nos trabalhos desenvolvidos por Wang (2007) e Hass (2005), os teores de umidade e voláteis encontrados nas borras utilizadas para obtenção de óleo ácido foram, respectivamente, 47,0 e 44,2%. Estas borras, comparativamente com esse trabalho, possuem um teor de umidade e voláteis inferior.

A borra contém alto teor de água, ou seja, é característica da borra de soja a elevada quantidade de água em sua composição. Por outro lado, a presença do alto teor de água facilita o bombeamento da mesma, já que a borra, em temperatura ambiente, apresenta uma consistência pastosa e firme, de difícil manuseio.

O teor de cinzas tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes na borra ácida de soja. O teor de cinzas obtido foi de 3,2188% em massa. Esse material é parte do resíduo que está presente na emulsão oleosa no efluente líquido, após a acidulação da borra e obtenção de ácidos graxos.

A determinação do teor de ácidos graxos expressos em oleico, correspondendo a 12,4429%, serve para determinação das relações molares ácido sulfúrico/sabão utilizadas nos

experimentos. As moléculas de sabão são consideradas como oleato de sódio e os ácidos graxos obtidos são considerados como ácido oleico.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das reações e análises dos experimentos que envolveram a saponificação e acidulação da borra de soja, foram verificadas as melhores condições de processamento da borra. Na avaliação da saponificação verificou-se que o efeito da concentração molar de hidróxido de sódio é significativo, assim como na acidulação, o efeito do ácido sulfúrico é significativo para o rendimento e resultado final. O efeito da temperatura também foi verificado e de acordo com os resultados percebeu-se que as reações são sensíveis a mudança de temperatura, sendo necessário temperaturas elevadas para que a reação acontecesse. O efeito da velocidade do agitador no balão, assim como os efeitos de interação entre a velocidade do agitador e a relação molar ácido sulfúrico/sabão não foram significativos.

As caracterizações realizadas foram indispensáveis para realização das reações e para que se verificasse a viabilidade da borra ácida de soja, no que se refere aos processos de saponificação e acidulação. O teor elevado de umidade é característico devido ao processo de neutralização dos ácidos graxos livres no refino do óleo de soja.

5. REFERÊNCIAS E CITAÇÕES.

BARRETO, C. C. K. Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento. Cidade, 2009. Dissertação de Mestrado em Química – Programa de Pós-graduação em química, Universidade de Brasília.

CALLEGARO, A. M. Utilização da borra de soja na terminação de novilhos em confinamento. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

DANTAS, M. B. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.). João Pessoa, 2006. Dissertação Mestrado em Química Analítica – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba.

FRÉ, N. C. Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra e neutralização de óleo de soja. Porto Alegre, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RODRIGUES, B.W., 2005. Estudo da atividade catalítica de sistemas homogêneos e heterogêneos na produção de biodiesel a partir de ácido graxo de palma. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – UFRJ.

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 1997. 5th ed. AOCS: Champaign.

OLIVEIRA, J. A. de; LUZ, J. A. M.; FERREIRA, E. E. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonático. *Mineração, Ouro Preto*, v.59, n.4, p. 385 – 390, out/dez. 2006.