



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

XI Seminário de Extensão e Inovação
XXVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica
08 a 12 de Novembro - Guarapuava/PR



Estudo da influência da concentração de reagente e de tempo de reação na acidulação da borra de neutralização de óleo de milho para obtenção de ácidos graxos

Study of the influence of reagent and reaction time on the corn oil soapstock acidulation to obtain fatty acids

Milena Groxko Smolich*, Juliana Guerra Sgorlon[†],
Isadora Laís Pais Pravato[‡], Maria Carolina Sergi Gomes[§]

RESUMO

Após a conferência ECO-92, onde a temática meio ambiente foi discutida, o uso de fontes de energias renováveis e menos prejudiciais à atmosfera, se tornou uma prioridade. O biodiesel se enquadra nessas categorias, sendo produzido a partir de matéria graxa, derivada de óleos vegetais ou gordura animal. No presente trabalho, foi verificada a viabilidade de produção de biodiesel a partir da borra de neutralização do óleo de milho, por se tratar de um subproduto barato e com alta quantidade de matéria graxa. A borra utilizada foi caracterizada de acordo com os métodos da AOCS (American Oil Chemist's Society), apresentando 35,84 mg KOH/g borra. Em comparação com a literatura, a borra utilizada no presente trabalho apresenta baixa disponibilidade de matéria graxa, sendo necessária a extração da mesma. Foram realizados pré-testes para a obtenção de ácidos graxos por meio da acidulação da borra e, em seguida, calculada a taxa de conversão de sabões em ácidos graxos para verificação das melhores condições. Foi concluída que a melhor razão molar ácido/sabão a ser utilizada é 0,6, pois exige menor quantidade de reagentes e gera uma taxa de conversão de aproximadamente 80%.

Palavras-chave: biodiesel, borra de óleo de milho, ácidos graxos.

ABSTRACT

After the ECO-92 conference where the subject of environment was discussed, use of renewable energies that are less aggressive towards the atmosphere turned into a priority. Biodiesel fits in these categories, it being produced from fatty acids, derived from vegetable oils or animal fat. In the present study, the viability of biodiesel production from corn oil soapstock was verified, because of its high quantity of fatty acids. The soapstock was characterized according to the AOCS (American Oil Chemist's Society), presenting 35,84 mg KOH/g soapstock. In comparison with literature, the soapstock used in the following study presents low fatty acids availability, being necessary its extraction. Pre tests were made to obtain fatty acids, through acidulation and, afterwards, the acid/soap molar conversion rate was calculated, as to verify the best conditions. It was concluded that the best acid/soap molar ratio indicated to be used, is 0,6, because it requires less amount of reagents, generating an approximate conversion rate of 80%.

Keywords: biodiesel, corn oil soapstock, fatty acids.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; milenasmolich@alunos.utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; julianasgorlon@utfpr.edu.br

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; isadorapravato@alunos.utfpr.edu.br

[§] Nome da Instituição por Extenso, Cidade, Estado, País; mariagomes@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma fonte de energia produzida a partir de matéria prima renovável, como óleos vegetais e gordura animal. É caracterizado como biodegradável, apresentando menor conteúdo sulfúrico e aromático, maior eficiência e menor emissão de CO₂, se comparado a combustíveis provenientes de fontes não renováveis (FUKUDA et. al, 2001). Quimicamente, esse substituto natural do diesel é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos e pode ser produzido via transesterificação (alcóolise) (KNOTHE, 2003), com metanol como álcool. O preço desse biocombustível está diretamente ligado ao custo do óleo ou gordura usado na sua produção. Portanto, para que o seu uso aumente nos próximos anos, deve-se usar uma fonte de ácidos graxos de baixo custo.

O óleo extraído do milho é rico em ácidos graxos, caracterizando-o como uma boa fonte de produção de biodiesel. Para obter a borra, primeiramente é feita a degomagem para remoção de fosfolipídios e mucilagens, e em seguida, o óleo é neutralizado com soda cáustica para remover os ácidos graxos livres que afetam a qualidade do óleo, deixando como principal subproduto a borra de neutralização (DE SOUZA, 2004), que apresenta valor significativamente menor que o óleo.

A borra apresenta em sua composição, 35 a 50% de ácidos graxos em sua forma bruta e na sua forma concentrada, 80 a 95% (SWERN, 1982). Logo, pode-se afirmar que a borra de neutralização de óleo de milho é uma boa fonte de matéria graxa para a produção de biodiesel. Como a borra contém quantidade elevada de água em sua composição, a mesma, forma sabões e deve ser primeiramente reagida com ácido (acidulação), ocorrendo a conversão dos sabões em ácidos graxos (WOERFEL, 1981) para a posterior produção de biodiesel.

Para a etapa de conversão dos sabões em ácidos graxos, a borra é reagida com ácido inorgânico, normalmente sulfúrico ou clorídrico e mantida por 2-4 horas sob aquecimento (80-130°C) (WATSON, HOEFER, 1976).

O componente óleo, durante a acidulação, é separado da fase água por centrifugação em um sistema contínuo ou, no caso dos nossos futuros experimentos, em um processo por batelada por decantação pela gravidade (WATSON, HOEFER, 1976). A fase água, que segundo SWERN, (1982), contém ácido sulfúrico livre, sulfato de sódio e impurezas solúveis em água, é descartada e o óleo obtido é lavado com adição de 25 a 50% de água e aquecida por um tempo curto. Em seguida, é decantado novamente. O óleo ácido ou borra acidulada, é obtida após o descarte da água de lavagem (WOERFEL, 1983).

Pelos motivos citados anteriormente, o presente trabalho teve como objetivo o estudo das melhores condições para obtenção de ácidos graxos da borra de óleo de milho visando sua utilização como matéria prima para produção de biodiesel.

2 MÉTODO

2.1 Caracterização da borra

Primeiramente, foi realizada a caracterização da borra do óleo de milho, por meio de 7 (sete) metodologias de acordo com a AOCS (American Oil Chemist's Society) (AOCS, 1909). As metodologias utilizadas foram: Ácidos graxos totais e oxidados (AOCS G 3-53, 1997); Índice de acidez em ácido oleico (AOCS Ca 5a-40, 2017); Teor de umidade da borra (AOCS Ca 2c-25, 1997); Teor de cinzas (AOCS Ca 11-55, 2003); pH (AOCS G 7-56, 1997); Teor de óleo neutro (AOCS G 5-40, 1997) e Matéria insaponificável (AOCS Ca 6a40, 2007).

2.2 Pré-testes para obtenção dos ácidos graxos



Na extração de ácidos graxos da borra, o mesmo procedimento experimental foi realizado para três diferentes razões molares ácido sulfúrico (H_2SO_4)/borra (sabão – $RCOONa$). O experimento consistiu em acidular a borra, durante uma hora e realizando a análise de acidez para observar se houve extração de ácidos graxos significativa, sendo esse teste realizado em seis replicatas. As condições para a realização do pré-teste foram: Agitação de 65 rpm; Temperatura de $90^\circ C$; Razão molar ácido/sabão de 0,6; 0,85 e 1,0; Volume de ácido (mL): 1,14; 1,62; 1,90; Tempo de reação de 1 hora; Massa de borra = 60g. O procedimento experimental consistiu em aquecer a borra em banho maria até atingir $90^\circ C$. Em seguida, adicionou-se o volume de ácido sulfúrico P.A. e deixada a reação ocorrer sob constante agitação por uma hora. Após o término da reação, a borra acidulada foi vertida para um funil de separação para decantar por 24 horas, até que ocorresse a separação de fases. Após as 24 horas, as fases emulsão oleosa, ácido graxo e água ácida foram separadas. Os ácidos graxos obtidos, foram lavados duas vezes com cerca de 50% do volume total da amostra com água fervente, deixando decantar por 10 minutos após cada lavagem e a água ácida e a emulsão oleosa separadas novamente do ácido graxo. Após a separação da fase contendo a matéria graxa, foi realizada a análise de acidez da mesma.

2.3 Análise da acidez após extração.

Para realização dessa análise também foi utilizado como base o método AOCS Ca 5a – 40 da American Oil Chemists Society (AOCS Ca 5a-40, 2017) e as análises foram realizadas em duplicata.

Com os resultados do índice de acidez, é possível o cálculo da conversão de sabões em ácidos graxos de acordo com a Eq. (1), onde A = índice de acidez em ácido oleico da amostra de borra de óleo de milho e B = índice de acidez em ácido oleico da amostra de ácidos graxos.

$$\eta (\%) = \left[\frac{A - B}{A} \right] * 100 \quad (1)$$

Os teores de conversão foram submetidos a análises estatísticas Análise de Variância (ANOVA) por meio da utilização do software STATISTICA 8.0, com limite de confiança de 95% para avaliar a existência de diferença entre as médias das composições.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização da borra

Os valores médios obtidos para os parâmetros apresentados anteriormente estão representados na Tab. 1.

Tabela 1: Valores médios obtidos experimentalmente para caracterização da borra do óleo de milho.

Parâmetro	Teor de ácidos graxos totais (%)	Teor de ácidos graxos oxidados (%)	índice de acidez (mg KOH/g borra)	Índice de acidez em ácido oleico (%)	Teor de cinzas (%)	Teor de umidade (%)	pH	Teor de óleo neutro (%)	Matéria Insaponificável (%)
Valor médio	36,41	6,50	35,84	18,01	7,18	41,22	7,50	1,20	0,89

Fonte: Autoria Própria (2021).



O teor de ácidos graxos totais mostra a quantidade de ácidos graxos presente na borra, como óleo neutro, óleo saponificado, ácidos graxos saponificados e a matéria graxa insaponificável. Quanto maior for esse teor, maior será a conversão dos sabões em ácidos graxos e menor será a quantidade de água ácida obtida (DAMASO et. al, 2008). Já se o teor de ácidos graxos oxidados for baixo, caracteriza como boa condição para a realização de experimentos.

Antes da extração de ácidos graxos, a borra apresentou índice de acidez médio (35,84 mg KOH/g borra) inferior ao obtido por DAMASO. et. al. (2008) (81,59 mg KOH/g borra), o que indica baixa disponibilidade de ácidos graxos, uma vez que o índice de acidez indica a quebra das cadeias dos sabões, ocorrendo liberação dos ácidos graxos. Logo, foi necessária a extração de mais ácidos graxos via acidificação da borra para futuros testes de produção de biodiesel. O índice de acidez em ácido oleico foi calculado para ser utilizado posteriormente no cálculo das relações molares ácido sulfúrico/sabões e o valor obtido para a borra do óleo de milho utilizada, foi de 18,01%. Esse parâmetro é uma forma de quantificar diretamente a disponibilidade de ácidos graxos e de verificar a quantidade de sabões convertidos em ácidos graxos.

O teor de cinzas representa o teor de substâncias inorgânicas presentes na borra de milho e pode ser caracterizado como um resíduo da emulsão oleosa, uma vez que necessitamos de matéria orgânica (ácidos graxos) para a produção de biodiesel. O valor médio obtido experimentalmente para o teor de cinzas foi baixo (7,11%), se comparado com o valor obtido por WANG et. al. (2019), que foi de 16,82 para a borra do óleo de milho. Com isso, podemos afirmar que a borra proveniente do óleo de milho usado no presente trabalho apresenta boa condição orgânica para a produção de biodiesel.

De acordo com SANTOS. et. al. (2014), o teor de umidade da borra obtido foi de $52,59 \pm 1,77\%$, valor superior ao do presente trabalho (41,22%), o que quantifica a água presente na borra e indica se há elevada ou baixa quantidade de sabões. Caso essa quantidade seja alta, significa que a liberação dos ácidos graxos será dificultada assim como o processo de produção de biodiesel (DA FRÉ, 2009) Logo, a borra do óleo de milho utilizada apresenta maior facilidade de liberação dos ácidos graxos, se comparada com a borra de óleo de milho utilizada por SANTOS. et. al. (2014).

A borra apresentou pH de 7,50, enquanto SANTOS. et. al. (2014) encontrou pH para a borra de 8,80. O pH levemente básico obtido da borra do óleo de milho indica que houve excesso de base no processo de neutralização dos ácidos graxos livres. Com isso, podemos afirmar que o processo de neutralização da borra apresentou menor excesso de base, o que facilita a extração de ácidos graxos.

As duas últimas análises realizadas foram teor de óleo neutro e teor de matéria insaponificável. Analisando os valores obtidos (1,2% e 0,89%), pode-se dizer que o milho apresenta teor de óleo neutro significativamente menor ao valor obtido por SANTOS. et. al. (2014), que foi de $25,09 \pm 1,10$ para a borra do óleo de milho. Os teores de óleo neutro e de matéria insaponificável indicam a presença residual do hidróxido de sódio adicionado na etapa de neutralização dos ácidos graxos (DE SOUZA, 2004). Logo, quando esses teores estão presentes em baixa quantidade, indica que o processo de neutralização gerou uma borra com alto teor de ácidos graxos e baixo teor de matéria insaponificável (sabões), facilitando o processo de extração dos mesmos (DA FRÉ, 2009).

3.2 Análise de Acidez

Para análise de acidez após a extração dos ácidos graxos, que seguiu o método AOCS Official Method Ca 5a – 40 (2017) como já citado anteriormente. Seus valores médios obtidos estão representados na Tab. 2.



Tabela 2: Valores médios obtidos do índice de acidez e da taxa de conversão de sabões em ácidos graxos.

Razão Molar (ácido/sabão)	Volume de ácido (mL)	Índice de Acidez (mg KOH/ g borra)	Taxa de conversão de sabões em ácidos graxos (%)
0,6	1,14	178,19	79,88
0,85	1,62	165,50	78,22
1,0	1,90	180,49	80,14

Fonte: Autoria própria (2021).

O índice de acidez representa a massa de hidróxido de potássio em miligramas necessária para neutralizar a matéria graxa livre por grama de borra (WANG et. al, 2012). Pode-se observar que a borra, antes da extração de ácidos graxos, apresentou índice de acidez médio de 35,84 mg KOH/g borra, e após as extrações, apresentou I.A's acima de 160 mg KOH/g borra, comprovando que a acidulação dos sabões presentes na borra proporcionou uma maior disponibilidade de ácidos graxos livres para posterior utilização na produção de biodiesel. Logo, pode-se afirmar que houve extração significativa de matéria graxa, aumentando a acidez e assim, otimizando o processo de futuras produções de biodiesel. Observando os valores da conversão de sabões em ácidos graxos para o estudo, pode-se verificar que em todas, foram obtidas conversões acima de 75%, o que evidencia um ótimo resultado para a recuperação dos ácidos graxos presentes na borra, bem como a eficiência da reação de acidulação dos sabões.

Para a verificação da existência ou não de diferenças significativas entre as médias das taxas de conversão de sabões em ácidos graxos para as diferentes razões molares ácido/sabão foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) para os resultados obtidos.

Estatisticamente, o resultado da ANOVA mostrou que não houve diferenças significativas entre as médias dos tratamentos com um nível de 5% de probabilidade, pois o Pvalor (0,418977) foi > (maior) do que 0,05. Isso mostra que para as condições previamente estabelecidas para o experimento (90° C e 1 hora de reação) a menor razão molar ácido/sabão (0,6) é a mais indicada, pois sua média de conversão não apresentou diferenças significativas com as demais conversões. Esse resultado indica ainda uma possível economia de reagentes ao se verificar que a menor razão molar ácido/sabão é a mais indicada.

4 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos e pela comparação com outros trabalhos, pode-se concluir que a borra do óleo de milho utilizada, apresenta condições favoráveis para produção de biodiesel, apesar de a disponibilidade de matéria graxa ser baixa, sendo necessária a extração da mesma. Através dos pré-testes de análise de acidez realizados, foi possível observar que a melhor razão molar ácido/sabão a ser utilizada para obtenção de ácidos graxos é 0,6 para as condições de teste pré-estabelecidas.

REFERÊNCIAS

- AOCS Official Method Ca 2c-25 - Moisture and Volatile Matter, in Animal and Vegetable Fats, Air Oven Method. 1997.
- AOCS Official Method Ca 5a-40 - Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. 2017.
- AOCS Official Method Ca 6a-40 - Unsaponifiable Matter in Fats and Oils, Except Marine Oils. 2007.
- AOCS Official Method Ca 11-55 - Ash in Fats and Oils. 2003.



- AOCS Official Method G 3-53 – Total Fatty Acids, Oxidized Fatty Acids, Wet Extraction Method. 1997.
- AOCS Official Method G 5-40 - Neutral Oil in Soapstock, Unsaponifiable Material. 1997.
- AOCS Official Method G 7-56 - pH of Acidulated Soapstocks. 1997.
- AOCS Your Global Fats and Oils Connection, desde 1909. Disponível em: <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods?SSO=True>>. Acesso em: 05 de junho 2021.
- DA FRÉ, Nicéia. Obtenção de Ácidos graxos a Partir da Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja. Lume Repositório Digital, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/17498>>. Acesso em: 24 maio, 2021.
- DAMASO, Mônica Caraméz Triches et al. Utilization of agroindustrial residues for lipase production by solid-state fermentation. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 39, p. 676-681, 2008.
- DE SOUZA, Márcia. Degomagem de Miscela de Óleo de Milho (*Zea mays, L.*) Por Ultrafiltração. **Dissertação de mestrado da UNICAMP**, Campinas, abril 2004. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/254794/1/Souza_MarciaPereirade_M.pdf>. Acesso em: 25 de Agosto, 2020.
- FAO. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/>. Acesso em 05 Agosto 2021.
- FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering. Science Direct, 4 de setembro de 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7)>. Acesso em 26 maio 2021.
- KNOTHE, G. **Manual de biodiesel**. São Paulo -SP: Editora Blucher, 2006. 9788521215530. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521215530/>. Acesso em: 2021 ago. 05.
- Santos R. R., Murici L. N., Santos L. O., Antonassi R., Silva J. P. L., et. al. Characterization of Different Oil Soapstocks and Their Application in the Lipase Production by *Aspergillus niger* under Solid State Fermentation. **Journal of Food and Nutrition Research**, 2014, Vol. 2, No. 9, 561-566. Disponível em <http://pubs.sciepub.com/jfnr/2/9/6>. Acesso em 09 de Agosto de 2021.
- SWERN, D. Refining and Bleaching In: SWERN, D. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4. ed. New York, v. 2, cap. 4, p. 253-314, 1982.
- Wang, R.; Zhou, W. W.; Hanna, M. A.; Zhang, Y. P.; Bhadury, P. S.; Wang, Y.; Song, B. A.; Yang, S. **Biodiesel preparation, optimization, and fuel properties from non-edible feedstock**, *Datura stramonium L.* Fuel 2012, 91, 182-186.
- Wang Y P, Zhang S M, Wu Q H, Duan D L, Liu Y H, Ruan R, et al. **Microwave-assisted pyrolysis of vegetable oil soapstock: Comparative study of rapeseed, sunflower, corn, soybean, rice, and peanut oil soapstock**. Int J Agric & Biol Eng, 2019; 12(6): 202–208.
- WATSON, K. S.; HOEFER, M. Use or disposal of by-products and spent material from the vegetable oil processing industry in the U. S. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v. 53, p. 437-442, 1976.
- WOERFEL, J. B. **Processing and utilization of by-products from soy oil processing**. Journal of the American Oil Chemists' Society. Champaign, v. 58, p. 188-191, 1981.
- WOERFEL, J. B. **Alternatives for processing of soapstock**. Journal of the American Oil Chemists' Society. Champaign, v. 60, n. 2, p. 262A-265A, 1983.