



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Influência da temperatura e tempo de reação na acidulação da borra de óleo de milho

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND REACTION TIME ON THE ACIDULATION OF CORN OIL SOAPSTOCK

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

RESUMO

No atual cenário de fontes de energia mundial, os biocombustíveis têm se tornado objeto de estudos e aplicação no cotidiano por se tratar de algo fundamentalmente sustentável e renovável. O objetivo do presente trabalho é estudar as melhores condições de temperatura para a extração de ácidos graxos da borra do óleo de milho para posterior conversão em biodiesel. Para isso, foi realizada a caracterização da borra do óleo de milho através de sete métodos extraídos da AOCS e testes para o estudo da influência da temperatura e tempo de reação na acidulação da borra. A acidulação foi feita com a adição de ácido sulfúrico na borra, afim de separar a fase oleosa (ácidos graxos livres), que é o objeto de interesse, da água ácida. Foram realizados três pré-testes com temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C mantendo o período de reação em uma hora, em constante agitação. Foi calculado o índice de acidez para quantificar os ácidos graxos disponíveis após a reação, bem como a conversão de sabões em ácidos graxos. A borra, em geral, apresentou resultados satisfatórios na caracterização comparado a outros trabalhos e foi verificado que 50°C foi a temperatura mais indicada para a reação, pois sua média de conversão não apresentou diferenças significativas com as demais conversões para as demais temperaturas.

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

ABSTRACT

In the current scenario of world energy sources, biofuels have become the object of studies and application in daily life as they are fundamentally sustainable and renewable. The objective of this work is to study the best temperature conditions to extract fatty acids from corn oil soapstock that will be converted into biodiesel. In order to get the best result, the characterization of corn oil soapstock was carried out using seven methods extracted from the AOCS and tests to study the influence of temperature and reaction time on the acidification of the soapstock. Acidulation is made with the addition of sulfuric acid to the soapstock, so as to separate the oily phase (free fatty acids), which is the object of interest, from the acidic water. Three pre-tests were carried out at temperatures of 50°C, 70°C and 90°C, maintaining a period of one hour, under constant agitation. The acidity index is calculated to quantify the fatty acids that were available after the reaction, so as the conversion of soap into fatty acids. The soapstock, in general, presented satisfactory results in the characterization compared to other works and it was verified 50°C is the more proper temperature for the reaction, as its conversion average didn't show significant differences with the other conversions for the other temperatures.

Keywords: soapstock, fatty acids, biodiesel, corn oil, temperature.

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

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

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

[§] Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; mariajgomes@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila de ácidos carboxílicos de cadeia longa e hidrocarbonetos de origem vegetal. É um combustível renovável e biodegradável, obtido comumente a partir da reação química de lipídios, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal (ABOISSA, 2009). É comumente produzido pela esterificação de ácidos graxos livres (FFAs) ou transesterificação (alcoólise) de triacilgliceróis (TAGs) de diferentes recursos biológicos renováveis, com excesso de metanol ou etanol, na presença de um ácido, base ou catalisador de enzima, embora processos não catalíticos também sejam possíveis (ARAÚJO, 2016).

Como protagonista da atual produção de biodiesel, estão os óleos vegetais, como foco do presente trabalho, o óleo de milho. De acordo com Aboissa (2009), o terceiro maior produtor de milho da safra de 2016/2017 foi o Brasil, com 95.000.000 toneladas, enquanto a produção do óleo de milho nacional no ano de 2018 foi de 145.548 toneladas (FAO, 2008). Porém, do próprio refino do óleo de milho tem-se a geração de subprodutos que também podem ser utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel, pois, alguns destes são ricos em ácidos graxos, como a borra do refino do óleo de milho.

A borra é gerada na etapa de neutralização alcalina do óleo vegetal, a qual se consiste em fazer reagirem os ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do óleo, com uma solução de soda cáustica, de acordo com a Eq 1.



Estes ácidos graxos serão então transformados em sabões (RCOONa) que serão removidos do óleo neutro por processo físico. A borra de óleo de milho bruta contém, normalmente, 35 - 50% de ácidos graxos totais, e a forma concentrada, normalmente apresenta 80 - 95% (FRÉ, 2009).

Na reação de acidulação da borra, ela é tratada com um ácido inorgânico, nesse caso sulfúrico, conforme a Eq. 2, para conversão dos sabões em ácidos graxos, assim supracitado.



O componente óleo é separado da fase água através de decantação pela gravidade. Este processo é realizado em pH baixo para que não haja resquícios de sabão, o que afetaria na separação de fases após o tratamento da borra (FRÉ, 2009).

O presente trabalho trata-se de estudar a influência da temperatura e do tempo de reação na obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra do óleo de milho. A adição de ácido sulfúrico na borra (acidulação) tem como objetivo a separação da fase oleosa (ácidos graxos) da fase aquosa (água ácida). Por consequência, obtém-se apenas os ácidos graxos disponíveis para prosseguir com a produção de biodiesel.

2 MÉTODO

Como matéria prima, utilizou-se borra de óleo de milho coletada de uma empresa de derivados de milho localizada na cidade de Apucarana - PR. Primeiro caracterizou-se o resíduo e depois foram feitos os pré-testes.

Para a caracterização, foi empregado os seguintes métodos:

- Ácidos graxos totais e oxidados (Método AOCS G 3-53/1997)



- Determinação da acidez (Índice de acidez, Acidez em ácido oleico e Acidez em solução molar) (Método AOCS Ca 5a-40)
- Teor de umidade da borra (Método AOCS Ca 2c-25/1997)
- Cinzas (Método AOCS Ca 11-55/2003)
- PH (Método AOCS G 7-56/1997)
- Teor de óleo neutro (Método AOCS G 5-40/1997)
- Matéria insaponificável (Método AOCS Ca 6-40)

Para os pré-testes foram utilizados ácido sulfúrico concentrado, aquecimento e agitação para a cisão dos sabões em ácidos graxos e sais. Totalizaram três testes com a mesma quantidade de ácido e tempo de reação, variando a temperatura. As condições para a realizações dos pré-testes foram as seguintes:

- Massa de borra: 60 gramas
- Razão molar ácido/base: 0,85 (70% excesso de ácido)
- Agitação: 65 rpm
- Temperaturas: 50°C, 70°C e 90°C
- Tempo de reação: 1h

Após os pré-testes, as borras ácidas obtidas para cada temperatura de reação estudada, foram submetidas a determinação do índice de acidez, como base o método AOCS Ca 5a – 40 da American Oil Chemists Society [9].

Com os resultados do índice de acidez foi possível o cálculo da conversão de sabões em ácidos graxos $\eta(\%)$ de acordo com a Eq. 4:

$$\eta(\%) = \left[\frac{A-B}{A} \right] \times 100 \quad (4)$$

Onde A e B correspondem ao índice de acidez da amostra de ácidos graxos de milho extraído (borra ácida) e o índice de acidez da amostra de borra de óleo de milho, respectivamente.

Os teores de conversão de sabões em ácidos graxos obtidos nas diferentes condições de temperatura no pré-teste 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

Os resultados finais da caracterização da borra de óleo de milho obtidos estão apresentados na Tab. 1.

Tabela 1 – Caracterização da borra do óleo de milho

Análises	Resultados	Análises	Resultados
Ácidos graxos totais (%)	36,41	Umidade (%)	41,02
Ácidos graxos oxidados (%)	6,50	Cinzas (%)	7,18
Índice de acidez (mg KOH/ g borra)	35,84	pH	7,50
Acidez em ácido oleico (%)	18,01	Teor de óleo neutro (%)	1,20
Acidez em solução molar (%)	63,88	Matéria insaponificável (%)	0,89



Fonte: Autoria própria (2021).

Obteve-se como resultado cerca de 36,41% de ácidos graxos totais e 6,5% de ácidos graxos oxidados. De acordo com Fré (2009), quanto maior a concentração de ácidos graxos totais encontrada na borra, maior a quantidade de produto (ácido graxo) e menor quantidade de efluente (água ácida), por unidade de borra de milho acidulada.

Comparado aos resultados da borra do óleo de soja de Fré (2009), que obteve 27,6% e 0,5%, respectivamente, pôde-se perceber bons resultados para os ácidos graxos totais da borra de óleo de milho, observou-se que a borra estudada no presente trabalho apresentou uma quantidade maior de ácidos graxos oxidados do que Fré (2009), isso pode estar relacionado ao longo tempo de estoque da borra de óleo de milho e seu contato constante com a atmosfera apesar dos cuidados com o armazenamento. O considerável percentual de ácidos graxos totais significa boa disponibilidade de ácidos graxos no resíduo.

O índice de acidez das substâncias fundamenta-se na neutralização com solução alcalina padrão dos ácidos presentes numa amostra que se deseja estudar (LENZI, 2017). O índice de acidez da borra serve para comparar com os resultados do pré-teste, a fim de tomar conhecimento sobre a quantidade presente de ácidos graxos livres na borra, em comparação com a quantidade que terá após a acidulação, para ter conhecimento da quantidade de ácidos graxos disponíveis para futuramente serem convertidos em biodiesel (ARAÚJO, 2016).

De acordo com os estudos de Lenzi (2017), a borra do óleo de soja apresenta 13,94 mg KOH/g borra como índice de acidez, indicando que a borra de milho utilizada é mais rica em ácidos graxos livres, com teor de 35,84 mg KOH/h borra, porém esse valor ainda representa uma baixa disponibilidade de ácidos graxos livre, indicando que a acidulação da borra de milho faz-se necessária. Através do volume obtido na titulação, pôde-se calcular também a acidez em ácido oleico, com uma média de 18,01% (que foi utilizado no cálculo das relações molares ácido sulfúrico/sabões) e também a acidez em solução molar por cento, média de 63,88%.

O valor encontrado de umidade na borra foi uma média de 41,22%, coerente com outros trabalhos, como a borra de milho de Santos (2014), que apresentou umidade de 52,59%.

A determinação do teor de cinzas permite quantificar matérias inorgânicas presentes na borra. A perda de peso fornece o teor de matéria orgânica da amostra. A diferença entre o peso original da amostra e o peso de matéria orgânica fornece a quantidade de cinza presente no produto. Essa matéria é o que estará presente tanto na emulsão oleosa quanto na água ácida após a reação de acidulação. O resultado obtido para a borra de óleo de milho foi de 7,18%, mostrando que o resíduo é predominantemente orgânico.

O pH da borra de óleo de milho obtido foi de 7,50. A borra bruta geralmente possui caráter básico, devido ao excesso de hidróxido de sódio utilizado no processo de neutralização, como a borra de milho de Santos (2014) que obteve pH 8,80. Com esse valor, podemos afirmar que o processo de neutralização da borra apresentou menor excesso de base, o que facilita a extração de ácidos graxos.

O óleo neutro identificado na borra foi baixo, 1,20%, isso significa que o material que foi utilizado não tem óleos neutros significativos, ou seja, a amostra é composta predominantemente por sais de sódio de ácidos graxos (FRÉ, 2009). Isso é positivo pois o que é valioso para o presente estudo é de fato a grande quantidade de sabões da borra, pois estes serão convertidos em ácidos graxos após a acidulação.

Assim como o teor de óleo neutro, a matéria insaponificável também deve ser baixa, pois tanto o óleo quanto a borra do óleo de milho apresentam alto valor de matéria graxa saponificável. O valor médio obtido foi de 0,89%, um ótimo resultado comparado com Fré (2009), de 1,0% e Lenzi (2017), de 0,67%. Desse modo, pode-se verificar que também não há significativa matéria insaponificável, sendo ainda predominante os sabões.



O índice de acidez dos ácidos graxos convertidos de cada pré-teste foi analisado conforme método AOCS Ca 5a – 40 da American Oil Chemists Society. Os valores médios do índice de acidez para cada pré-teste são apresentados na Tab. 2.

Tabela 2 – Resultados índice de acidez após acidulação com variação de temperatura

Temperatura (°C)	Volume gasto NaOH (mL)	Índice de acidez (mg KOH/ g borra)
50	49,5	150,76
70	62,3	160,83
90	63,2	165,50

Fonte: Autoria própria (2021).

Comparando o índice de acidez obtido na borra bruta (35,84 mg KOH/g) com os índices de acidez dos pré-testes após a acidificação da mesma (Tab. 2), foi possível observar um aumento significativo na acidez do meio, o que representa uma maior disponibilidade de ácidos graxos livre após a reação dos sabões com o ácido sulfúrico. Para verificar a conversão de sabões em ácidos graxos para cada pré-teste utilizou-se a equação 14 e os resultados são mostrados na Tab. 3.

Tabela 3 – Conversão de sabões em ácidos graxos

Temperatura (°C)	η (%)
50	76,14
70	77,73
90	78,22

Fonte: Autoria própria (2021).

Observando os valores da conversão de sabões em ácidos graxos para o estudo, pode-se verificar que em todas as temperaturas estudadas 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 de conversão de sabões em ácidos graxos para as diferentes temperaturas estudadas foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) para os resultados obtidos. A ANOVA é apresentada na Tab. 4, com um limite de confiança de 95%.

Tabela 4 – ANOVA para a conversão de sabões em ácidos graxos para as diferentes temperaturas estudadas

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média quadrática	F	Pvalor
Tratamentos	76,14	4,93	2,46	1,25	0,361961
Erro residual	77,73	9,82	1,96		
Total	78,22	14,75			

Fonte: Autoria própria (2021).

Estatisticamente, o resultado da ANOVA (Tab. 4) mostrou que não houve diferenças significativas entre as médias dos tratamentos com um nível de 5% de probabilidade, pois o Pvalor (0,361961) foi > (maior) do que 0,05. Isso mostra que para as condições previamente estabelecidas para o experimento (ração molar ácido/sabão 0,85 e 1 hora de reação) a menor temperatura estudada (50°C) é a mais indicada, pois sua média de conversão não apresentou diferenças significativas com as demais conversões para as demais temperaturas. Esse resultado indica ainda uma possível economia de energia ao se verificar que a menor temperatura de reação é a mais indicada.



4 CONCLUSÃO

Com o presente relatório, é possível concluir que a borra de óleo de milho utilizada como matéria prima apresenta boas características físico-químicas comparada com outros trabalhos já publicados. Ademais, os resultados dos pré-testes com ácido sulfúrico concentrado para acidulação da borra mostraram-se extremamente efetivos, uma vez que em todas as temperaturas o índice de acidez apresentou altos valores em comparação com o da borra caracterizada. O resultado mais favorável em conversão de sabões em ácidos graxos foi na temperatura de 50°C, evidenciando com isso economia de energia para o processo.

REFERÊNCIAS

- ABOISSA. Óleos Vegetais, Óleo de Milho, Composição, processamento e utilização, 2009.
- ARAÚJO, Anderson Magalhães, et al. Energias Renováveis. Borra ácida do processamento o óleo de soja: processos reacionais e caracterização. **XIV ENEEAmb, II Fórum Latino e I SBEA – Centro-Oeste**. Brasília, 2016. Disponível em <<https://conferencias.unb.br/index.php/ENEEAmb/ENEEAmb2016/paper/viewFile/4991/1240>>. Acesso em 15 de junho de 2021.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QD>. Acesso em 03 de agosto de 2021.
- FRÉ, Nicéia Chies da. Obtenção de Ácidos Graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja. 2009 100 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- AOCS Official Method G 3-53 – Total Fatty Acids, Oxidized Fatty Acids, Wet Extraction Method. 1997.
- AOCS Official Method Ca 5a-40 - Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. 2017.
- AOCS Official Method Ca 2c-25 - Moisture and Volatile Matter, in Animal and Vegetable Fats, Air Oven Method. 1997.
- AOCS Official Method Ca 11-55 - Ash in Fats and Oils. 2003.
- AOCS Official Method G 7-56 - pH of Acidulated Soapstocks. 1997.
- AOCS Official Method G 5-40 - Neutral Oil in Soapstock, Unsaponifiable Material. 1997.
- AOCS Official Method Ca 6a-40 - Unsaponifiable Matter in Fats and Oils, Except Marine Oils. 2007.
- LENZI, Cecília. Recuperação Enzimática de Ácidos Graxos da Borra de Soja. **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2017. Acesso em: 14 abril, 2021.
- Santos, Regiane Ribeiro dos, 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** 2.9 (2014): 561-566.