

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Obtenção de Ácidos Graxos a Partir da
Acidulação de Borra de Neutralização de
Óleo de Soja**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nicéia Chies Da Fré

Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Obtenção de Ácidos Graxos a Partir da
Acidulação de Borra de Neutralização de
Óleo de Soja**

Nicéia Chies Da Fré

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Cinética Aplicada,
Catálise e Reatores Químicos e Bioreatores

Orientador:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja*, elaborada por Nicéia Chies Da Fré, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Aline Schilling Cassini

Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Profa. Dra. Rosane Rech

Agradecimentos

De maneira muito especial, aos meus pais Valdir Chies e Marlene Debenetti Chies, pelos ensinamentos, incentivo e apoio em todos os momentos desta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio, pela sua valiosa orientação e ensinamentos científicos, incentivo e pela nossa amizade.

Ao Emerson Da Fré, por me inspirar a fazer sempre o melhor e pela sua presença tão importante na minha vida.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, professores do PPGEQ, especialmente Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares, Profa. Dra. Marla Azário Lansarin e Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo que compartilharam seus conhecimentos e me auxiliaram sempre que preciso.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, especialmente Patrício Freitas e Fernando Schunck pelo auxílio e amizade.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química, de maneira especial, Eng^o. M. Sc. Rene Lúcio Rech do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), Eng^o. M. Sc. Guilherme Pantaleão da Silva Priebe do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), Eng^a. M. Sc. Carolina Pereira Kechinski do Laboratório de Separação por Membranas (LASEM), Eng^o. Guilherme de Souza do Laboratório de Tecnologia em Engenharia Química (LATEQ), Eng^a. Juliana da Silveira Espíndola do Laboratório de Reatores (LARET) e Eng^o. Rafael Busato Sartor do Laboratório de Simulação (LASIM) pelo auxílio, companheirismo e amizade, sempre presentes para ajudar no que fosse necessário.

À bolsista de iniciação científica Roberta Salatino, pelo auxílio na execução da parte experimental e pela amizade.

À empresa: Proquímica Indústria e Serviços Ltda. pela parceria e apoio técnico, especialmente ao Sr. Anderson Vieira.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

"Começa tudo o que possas fazer, ou que sonhas fazer.

A ousadia traz em si o gênio, o poder e a magia..."

Goethe

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. Ácidos graxos livres presentes no óleo são neutralizados através da adição de solução de álcalis, resultando em sabões. 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. Estes ácidos graxos têm sido comercializados devido às suas propriedades nutricionais. Também são utilizados no tratamento de minérios devido à capacidade de alterar as superfícies minerais e são matérias-primas para a produção de biodiesel. 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. Três frações são obtidas após a centrifugação do material resultante da reação de acidulação: ácido graxo de soja, emulsão oleosa e água ácida. Ácido graxo de soja é o produto principal, emulsão oleosa é o resíduo do processo de acidulação e água ácida é o efluente. Foram estudadas as condições de acidulação da borra objetivando a produção eficiente do ácido graxo de soja. 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 de 78 °C, obtendo-se 1,2% da fase emulsão oleosa, enquanto que a velocidade de agitação da solução, sob as condições do teste, não interferiu nos resultados. Com base nestes resultados, foram então processados 6.600 kg de borra na planta industrial com capacidade de processamento de 150 kg de borra por batelada. O percentual da fase emulsão oleosa obtida na planta industrial foi de 2,1% (135 kg). A borra foi caracterizada e o conteúdo de matéria graxa obtido (27,6% em massa) revelou um alto potencial para reaproveitamento. O ácido graxo também foi caracterizado e o conteúdo de matéria graxa obtido (95,2% em massa) revelou a qualidade do principal produto. A caracterização da emulsão oleosa demonstrou a possibilidade de utilização deste resíduo como combustível. A água ácida foi caracterizada a fim de sugerir um tratamento de efluentes eficiente.

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. Free fatty acids present in the oil are neutralized by addition of alkali solutions resulting in soaps. 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. These fatty acids have been traded due to its nutritive properties. Also they are used in the mineral treatments due to its capacity to change the mineral superficies and they are potential feedstocks for biodiesel production. 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. Three fractions are obtained after centrifugation of the material resulting of the acidulation reaction: soybean fatty acid, oily emulsion and acid water. Soybean fatty acid is the main product, oily emulsion is the residue acidulation process and acid water is the wastewater. Soapstock acidulation conditions were studied aiming at the efficient producing soybean fatty acid. 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, obtaining a percentage of oily emulsion of 1.2%. The mixer rotation however, did not interfere with the results obtained, considering the conditions of the test. Then, 6.6 ton of soapstock were processed in the industrial plant with capacity to process 150 kg of the soapstock for batch. The percentage of oily emulsion obtained in the industrial plant was of 2.1% (135 kg). The soapstock was characterized, and the fatty matter content obtained (27.6% in mass) revealed its high potential for reuse. Also the soybean fatty acid was characterized, and the fatty matter content obtained (95.2% in mass) revealed the quality of the main product. The characterization of the oily emulsion demonstrated the possibility the utilization of this residue as fuel. The acid water was characterized aiming at suggesting an efficient wastewater treatment.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Motivação	2
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estrutura da dissertação	3
2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Óleo de soja	5
2.1.1. Características e composição	5
2.2. Ácidos graxos	8
2.2.1. Ácidos graxos ômega	10
2.3. Não-glicerídeos.....	10
2.4. Reações de gorduras, óleos e ácidos graxos	11
2.4.1. Hidrólise	11
2.4.2. Esterificação	12
2.4.3. Alcoólise.....	12
2.4.4. Saponificação e neutralização	12
2.4.5. Halogenação	13
2.4.6. Alterações dos lipídios	14
2.5. Refino de óleos e gorduras	14
2.5.1. Degomagem.....	16
2.5.2. Neutralização	18
2.5.2.1. Neutralização descontínua.....	19
2.5.2.2. Neutralização contínua	20
2.5.2.3. Rendimento da neutralização.....	20
2.5.2.4. Borra de soja	21
2.5.3. Branqueamento	22
2.5.4. Desodorização	23
2.5.5. Refino físico	24
2.6. Neutralização do óleo de soja para produção de biodiesel.....	26
2.7. Processamento da borra de soja.....	27
2.7.1. Acidulação da borra.....	27
2.7.2. Saponificação da borra	28
2.8. Aplicações do ácido graxo de soja	28
2.8.1. Ácido graxo de soja como fonte de gordura em rações.....	28
2.8.2. Ácido graxo de soja como coletor de apatita.....	30
2.8.3. Ácido graxo de soja como matéria-prima para a produção de biodiesel.....	32
3. Materiais e Métodos	35
3.1. Construção e operação da unidade piloto	36
3.2. Procedimento experimental	38
3.2.1. Homogeneização da matéria-prima (borra).....	38
3.2.2. Caracterização da borra de soja	39
3.2.3. Avaliação das condições operacionais para a acidulação da borra de soja em escala de bancada.....	41
3.2.4. Caracterização do ácido graxo de soja	46
3.2.5. Caracterização da emulsão oleosa	48

3.2.6. Caracterização da água ácida.....	52
3.2.7. Avaliação das condições operacionais ótimas para a acidulação da borra de soja na unidade piloto	53
4. Resultados e Discussões	55
4.1. Caracterização da borra de soja.....	55
4.2. Análise dos resultados dos experimentos de acidulação da borra de soja.....	57
4.3. Caracterização do ácido graxo de soja	63
4.4. Caracterização da emulsão oleosa	66
4.5. Caracterização da água ácida.....	69
4.6. Análise dos resultados do processamento da borra na unidade piloto	70
5. Conclusões e Sugestões	73
5.1 Conclusões.....	73
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	76
Referências Bibliográficas	77
Apêndice: Metodologias Analíticas	83
1. Ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados	83
2. Cinzas	85
3. Óleo neutro	86
4. Umidade e voláteis	88
5. Matéria insaponificável	89
6. Ácidos graxos livres em ácido oléico	90
7. Matéria solúvel e insolúvel em álcool	91
8. pH	93
9. Índice de acidez	93
10. Índice de peróxidos.....	95
11. Índice de saponificação	96
12. Índice de iodo	97
13. Densidade	99

Lista de Figuras

Figura 2.1: Reação de formação de um triglicerídeo	6
Figura 2.2: Fluxograma do processo de refino dos óleos e gorduras	16
Figura 3.1: Fluxograma do processo de acidulação da borra de soja.....	37
Figura 3.2: Bombeamento da borra de soja em sistema fechado	38
Figura 3.3: Borra de soja homogeneizada no tanque de armazenamento	39
Figura 3.4: Amostragem da borra de soja	39
Figura 3.5: Borra de soja	40
Figura 3.6: Reator utilizado para realização dos experimentos	42
Figura 3.7: Termostato do reator	43
Figura 3.8: Três fases observadas no tubo de centrifuga	44
Figura 4.1: Comparação entre os resultados extremos obtidos para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa.....	58
Figura 4.2: Diagrama de Pareto para a acidulação da borra de soja	61
Figura 4.3: Comparação entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa.....	61
Figura 4.4: Efeito da relação molar ácido sulfúrico/sabão e da temperatura sobre a quantidade percentual da fase emulsão oleosa	62
Figura 4.5: Comportamento da amostra de emulsão oleosa em termobalança em atmosfera inerte e ar sintético	69
Figura 4.6: Borra de soja no tanque de armazenamento da unidade piloto	71
Figura 4.7: Camada superior correspondente ao ácido graxo de soja no decantador da unidade piloto	72

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros do óleo de soja.....	7
Tabela 2.2: Características de qualidade dos óleos de soja: bruto (único), degomado (tipos 1, 2 e 3) e refinado (tipos 1 e 2).....	7
Tabela 2.3: Simbologia e nomenclatura sistemática e usual de ácidos graxos	9
Tabela 2.4: Componentes menores no óleo de soja cru e degomado com água	17
Tabela 2.5: Parâmetros de neutralização do óleo	19
Tabela 2.6: Pontos de ebulição de alguns ácidos graxos.....	25
Tabela 2.7: Pontos de ebulição de alguns triglicerídeos	25
Tabela 2.8: Parâmetros dos produtos derivados da soja.....	29
Tabela 3.1: Variáveis independentes e seus níveis de variação para o planejamento experimental da acidulação da borra de soja	45
Tabela 3.2: Delineamento experimental do planejamento fatorial completo das variáveis independentes da acidulação da borra de soja.....	46
Tabela 4.1: Caracterização da borra de soja.....	56
Tabela 4.2: Quantidades percentuais da fase emulsão oleosa obtidas no estudo da acidulação da borra de neutralização do óleo de soja.....	58
Tabela 4.3: Análise de variância do percentual de emulsão oleosa	59
Tabela 4.4: Coeficientes de regressão para a resposta Y (%).....	60
Tabela 4.5: Caracterização do ácido graxo de soja	63
Tabela 4.6: Parâmetros do produto obtido e do solicitado nas aplicações para componente de ração e coletor de apatita.....	64
Tabela 4.7: Caracterização da emulsão oleosa	66
Tabela 4.8: Composição química das cinzas da emulsão oleosa	67
Tabela 4.9: Composição química das cinzas da emulsão oleosa para elementos por varredura.....	68
Tabela 4.10: Caracterização da água ácida.....	70

Capítulo 1

Introdução

A industrialização de óleos vegetais gera três subprodutos principais: as gomas resultantes da degomagem, as borras oriundas da etapa de neutralização e o condensado proveniente da desodorização. Não estão incluídos a torta e o farelo, pois estes não são considerados subprodutos e sim, co-produtos.

Sabões de sódio são formados durante a etapa de neutralização do refino químico de óleos brutos através da reação para a remoção de ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. Os sabões e a maioria do material não oleoso incorporado ao sistema são separados do óleo por centrifugação e denominados de borra. A borra consiste basicamente de água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolípidios, matéria insaponificável e produtos de degradação do óleo.

A presença dos ácidos graxos livres nos óleos e gorduras está relacionada com o fenômeno da rancidez, que é o fenômeno deteriorativo mais importante neste tipo de produto. A rancidez é organolepticamente detectável através da deterioração do sabor e do odor. Por isso, os ácidos graxos livres são removidos durante o refino de óleos e gorduras a fim de evitar a perda do valor comercial do produto.

Na produção de biodiesel, a finalidade da remoção dos ácidos graxos livres é outra; porém, assim como no refino de óleos, é fundamental. A fim de obter elevados rendimentos nas reações de esterificação dos glicerídeos, em presença de catalisadores básicos, como os hidróxidos alcalinos, estas devem ser conduzidas somente com óleos vegetais neutros, ou de baixa acidez, no máximo até 3%, pois a presença de ácidos graxos livres neutraliza a ação catalítica. Além disso, a separação posterior dos sabões formados é difícil e conduz a perdas no rendimento da mistura de ésteres.

As borras resultantes da neutralização podem ser empregadas diretamente na fabricação de sabões. 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 nelas contidas. Este óleo ácido de soja 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 entre 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 de ganga (partículas do 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.

Neste trabalho, foram estudadas as condições operacionais para a obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra de neutralização do óleo de soja. Elas interferem no rendimento da reação de acidulação e na qualidade do produto obtido. Sendo assim, foram avaliados por análise de variância e metodologia de superfície de resposta, os efeitos das variáveis estudadas para então obter o processo mais adequado, objetivando determinar as condições ótimas de operação.

1.1 Motivação

O Brasil é um país de destaque no cenário mundial de óleos vegetais e de biocombustíveis. O desenvolvimento promissor destes setores da indústria é fatalmente acompanhado pela proporcional geração de subprodutos provenientes dos seus processos produtivos.

A borra de soja é o principal subproduto da indústria de refino de óleo de soja, produzindo 50.000 toneladas/ano de borra de soja no Brasil (HOLANDA, 2004). Em muitas situações, este subproduto pode ser considerado um problema, porém, de fato, é

um produto valioso quando eficientemente recuperado e processado. Além disso, o aproveitamento desse resíduo é um processo alternativo ao da hidrólise de triglicérides de óleos e gorduras a pressões e temperaturas elevadas e, conseqüentemente, de menor custo para a produção de ácidos graxos.

O estudo das condições de acidulação da borra é fundamental, pois a qualidade dos ácidos graxos está diretamente relacionada ao seu processo de obtenção. A temperatura, as concentrações dos produtos químicos adicionados, o tempo de armazenagem, entre outros, podem levar a uma diferente estabilidade oxidativa do produto.

A utilização dos ácidos graxos obtidos na acidulação da borra de soja como componente em rações para frangos de corte é especialmente importante devido ao grande mercado existente no estado do Rio Grande do Sul.

1.2. Objetivos

O trabalho realizado teve como objetivo a avaliação das condições operacionais para produção de ácidos graxos a partir da acidulação da borra de soja em bancada e, posteriormente, a validação das mesmas na unidade piloto. Para tanto, o estudo dividiu-se nas seguintes etapas:

- 1) caracterização da borra de soja;
- 2) avaliação das condições operacionais e definição das condições ótimas de processamento;
- 3) caracterização do produto principal obtido, o ácido graxo de soja;
- 4) caracterização da emulsão oleosa, a fim de avaliar a possibilidade de utilização deste resíduo do processo como combustível;
- 5) caracterização do efluente, proveniente da própria borra, a fim de sugerir um tratamento de efluentes eficiente;
- 6) processamento de 6.600 kg de borra na unidade piloto, após definidas as condições ótimas de operação e caracterizadas todas as fases obtidas.

1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos e um apêndice. A descrição dos capítulos é apresentada a seguir:

O presente capítulo aborda uma introdução ao trabalho, bem como a motivação para a realização do estudo.

O capítulo 2 apresenta, através de uma revisão bibliográfica, os temas tratados nesta dissertação como a composição do óleo de soja e seus ácidos graxos, bem como suas reações pertinentes; o refino do óleo de soja, dando ênfase à neutralização dos ácidos graxos livres; as características da borra de soja, a reação de acidulação e as aplicações dos ácidos graxos.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia de trabalho utilizada para a acidulação da borra de soja em bancada e na unidade piloto. São também apresentadas as metodologias analíticas utilizadas, tanto para a caracterização da borra de soja, como para a análise das frações obtidas.

O capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização da matéria-prima, assim como das frações obtidas. São realizadas as avaliações dos experimentos de acidulação da borra de soja com as variações dos parâmetros de processo, realizados com o intuito de relacionar as variáveis de processo com as características de qualidade do ácido graxo de soja.

No capítulo 5 estão as conclusões do trabalho através da apresentação dos resultados mais relevantes. Também são feitas considerações e sugestões para trabalhos futuros.

No apêndice estão detalhados os procedimentos analíticos adotados.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma base teórica, fundamentada em uma revisão bibliográfica, visando mostrar ao leitor quais os assuntos determinantes para uma boa compreensão do método de trabalho empregado no desenvolvimento do estudo sobre a obtenção de ácidos graxos a partir da borra de soja.

Serão abordadas as características e a composição do óleo de soja e seus ácidos graxos, bem como suas reações pertinentes. Posteriormente, serão fundamentados os processos que constituem o refino do óleo de soja, dando ênfase à neutralização dos ácidos graxos livres, etapa do processo onde são formados os sabões que constituem a borra de soja. Destaca-se ainda o embasamento teórico sobre as características da borra de soja e sobre a reação de acidulação para a obtenção dos ácidos graxos. As aplicações imediatas dos ácidos graxos obtidos como componente de ração para frangos de corte, no tratamento de minérios como coletor de apatita e como matéria-prima para a produção de biodiesel também serão abordadas.

Ressalta-se que não há uma vasta bibliografia sobre o processo de acidulação da borra de soja e sua caracterização, bem como sobre a caracterização dos produtos obtidos: ácido graxo de soja, emulsão oleosa e água ácida (efluente do processo de acidulação da borra de soja). Foi encontrada na bibliografia uma maior quantidade de trabalhos mais recentes sobre as aplicações do ácido graxo de soja, também chamado de óleo ácido.

2.1. Óleo de soja

2.1.1. *Características e composição*

As gorduras e os óleos são ésteres formados a partir de ácidos graxos e glicerol. Estes ésteres são frequentemente denominados de glicerídeos, triglicerídeos e triglicérides, sendo que estas duas últimas designações são preferidas pelos profissionais

da área da saúde. No entanto, o outro nome triacilgliceróis está diretamente ligado à constituição da estrutura molecular, ou seja, um triacilglicerol resulta da substituição dos átomos de hidrogênio da hidroxila da molécula de glicerol por três grupos acila. Os triacilgliceróis são os principais combustíveis da maioria dos organismos, na verdade, uma das mais importantes formas de armazenamento de energia química (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Estruturalmente, um triacilglicerol é o produto da reação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, resultando três moléculas de água e uma molécula de triacilglicerol (figura 2.1). Quando os três ácidos graxos são idênticos, o produto é um triacilglicerol simples. As gorduras e óleos não são triacilgliceróis simples, pois contêm vários ácidos graxos distribuídos ao acaso em moléculas de triacilgliceróis diferentes. Por sua vez, os monoacilgliceróis e diacilgliceróis contêm, respectivamente, um e dois ácidos graxos combinados, e têm dois e um grupos hidroxila livre. Eles não ocorrem naturalmente em apreciáveis quantidades, exceto em gorduras e óleos que tenham sofrido hidrólise parcial (SONNTAG, 1979).

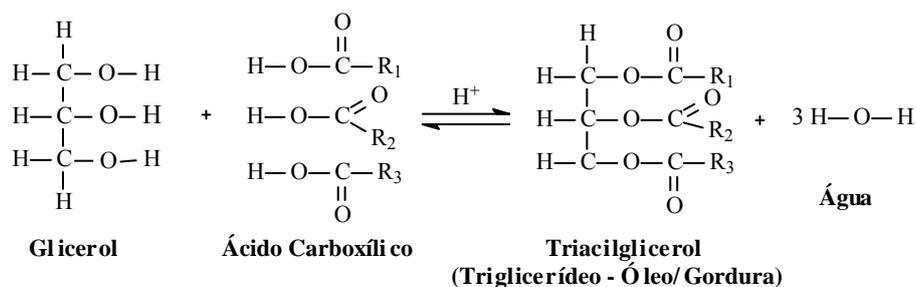


Figura 2.1: Reação de formação de um triglicerídeo

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana. Gorduras e óleos apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não-glicerídeos. Os ácidos graxos livres, componentes naturais dos óleos e gorduras, ocorrem em quantidades geralmente pequenas (MORETTO e FETT, 1998).

O feijão soja (*glycine max*) é um dos mais antigos produtos agrícolas. Na atualidade, a soja domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível. O óleo de soja é ímpar em suas propriedades, sendo indicado para um vasto número de aplicações (MORETTO e FETT, 1998). A tabela 2.1 relaciona as características de identidade e composição em ácidos graxos do óleo de soja.

O óleo de soja é classificado em classes e tipos, segundo o seu grau de elaboração e sua qualidade, respectivamente. Segundo o grau de elaboração, o óleo de soja é classificado em três classes: bruto ou cru é o óleo tal qual foi extraído do grão; degomado ou purificado é o óleo que após sua extração, teve extraído os fosfolipídios e refinado é o óleo que após sua extração e degomagem, foi neutralizado, clarificado e desodorizado. A tabela 2.2 relaciona as características de qualidade do óleo de soja bruto, degomado e refinado.

Tabela 2.1: Parâmetros do óleo de soja

CARACTERÍSTICAS DE IDENTIDADE DO ÓLEO DE SOJA				
Determinações	Índices	Ácidos graxos	Símbolos	Percentual
Densidade à 25°C	0,914 a 0,922	mirístico/palmitico	C 14:0/C 16:0	traços/9 a 14,5
Índice de refração a 25°C	1.4700 a 1.4760	esteárico/araquídico	C 18:0/C 20:0	2,5 a 5/traços
Índice de Iodo (Wijs)	120 a 143	behênico/lignocérico	C 22:0/C 24:0	traços/traços
Índice de Saponificação	189 a 198	palmitoléico/oléico	C 16:1/C 18:1	traços/18 a 34
		linoléico/linolênico	C 18:2/C 18:3	45,5 a 60/3,5 a 8

Fonte: Portaria N° 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, de 15 de dezembro de 1993

Tabela 2.2: Características de qualidade dos óleos de soja: bruto (único), degomado (tipos 1, 2 e 3) e refinado (tipos 1 e 2)

CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE						
Parâmetros Analisados	Refinado (tipo)		Degomado (tipo)			Bruto Único
	1	2	1	2	3	
Aspecto à 25°C	*1	*1	*1	*3	*4	turvo
Propriedades organolépticas	*2	*2	-	-	-	-
Umidade e voláteis (máx) (%)	0,03	0,06	0,20	0,30	0,50	0,50
Lecitina expressa em fósforo (máx) (%)	-	-	0,02	0,02	0,03	0,10
Acidez livre (FFA) expressa em ác. oléico (máx) (%)	0,03	0,06	0,50	1	1,50	2
Ponto Fulgor (mín) (°C)	-	-	121	121	121	-
Ponto de fumaça (mín) (°C)	230	218	-	-	-	-
Matéria insaponificável (máx) (%)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Índice peróxidos (máx) (meq/kg óleo)	2,5	5	-	-	-	-
Sabões (máx.) (ppm)	1	10	-	-	-	-
Impurezas (ins. em éter de Petróleo) (%)	0,03	0,05	0,10	0,10	0,10	0,50

*1 – límpido, isento de sedimentos.

*2 – odor e sabor característicos do produto isento de ranço, odores e sabores estranhos.

*3 – límpido, ligeiramente turvo, isento de sedimentos.

*4 – límpido, ligeiramente turvo.

Fonte: Portaria N° 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, de 15 de dezembro de 1993

2.2. Ácidos graxos

Os ácidos graxos ocorrem apenas em traços na forma livre (não esterificada). A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada com o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando triacilgliceróis. As unidades acila, correspondentes aos ácidos graxos, representam aproximadamente 95% do peso molecular dos triacilgliceróis. As propriedades químicas, físicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e da posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis.

Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), frequentemente separadas por grupo metilênico (α -CH₂). As duas unidades da molécula encontram-se frequentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis* = Z. Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* = E no processo de rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos encontrados na forma esterificada nos lipídios naturais. Os ácidos graxos de números ímpares de carbonos são encontrados, por exemplo, na gordura do cabelo humano e os ramificados, encontrados, por exemplo, em peixes. Os ácidos graxos podem ser saturados, monoinsaturados e poliinsaturados. As instaurações variam na posição e configuração das duplas ligações. Os ácidos graxos insaturados predominam sobre os saturados particularmente nas plantas superiores e em animais que vivem a baixas temperaturas.

As duplas ligações existentes nos ácidos graxos insaturados de ocorrência natural estão na configuração *cis*, predominantemente. Isômeros *cis-trans* possuem propriedades físicas diferentes, têm diferentes pontos de fusão e ebulição e podem apresentar diferentes reatividades. Os teores de ácidos graxos *trans* aparecem em pequenas quantidades nos ácidos graxos dos óleos e gorduras vegetais, em teores relativamente maiores em óleos e gorduras de origem animal e em grandes quantidades em gorduras modificadas pelo processo de hidrogenação. Nos ácidos graxos, caso a configuração seja omitida, admite-se, geralmente, para a dupla ligação, a configuração *cis*. A tabela 2.3 mostra a simbologia e a nomenclatura UIQPA (União Internacional de Química Pura e Aplicada) e usual de diversos ácidos graxos *cis*. Muitos destes ácidos graxos são comumente encontrados em alimentos (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Tabela 2.3: Simbologia e nomenclatura sistemática e usual de ácidos graxos

SIMBOLOGIA	NOMENCLATURA UIQPA	NOMENCLATURA USUAL
2:0	Ácido etanóico	Ácido acético
4:0	Ácido butanóico	Ácido butírico
5:0	Ácido pentanóico	Ácido valérico
6:0	Ácido hexanóico	Ácido capróico
7:0	Ácido heptanóico	Ácido enântico
8:0	Ácido octanóico	Ácido caprílico
9:0	Ácido nonanóico	Ácido pelargônico
10:0	Ácido decanóico	Ácido cáprico
10:1n-1	Ácido 9-decenóico	Ácido caproléico
11:0	Ácido undecanóico (hendecanóico)	Ácido undecílico
11:1n-1	Ácido 10-undecenóico (10-hendecenóico)	Ácido undecilênico
12:0	Ácido dodecanóico	Ácido láurico
12:1n-3	Ácido 9-dodecanóico	Ácido lauroléico
13:0	Ácido tridecanóico	Ácido tridecílico
14:0	Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico
14:1n-9	Ácido 5-tetradecenóico	Ácido fisetérico
14:1n-5	Ácido 9-tetradecenóico	Ácido miristoléico
15:0	Ácido pentadecanóico	Ácido pentadecílico
15:1n-5	Ácido 10-pentadecenóico	
16:0	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico
16:1n-7	Ácido 9-hexadecenóico	Ácido palmitoléico
16:2n-6	Ácido 7,10-hexadecadienóico	
17:0	Ácido heptadecanóico	Ácido margárico
17:1n-7	Ácido 10-heptadecenóico	
18:0	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico
18:1n-12	Ácido 6-octadecenóico	Ácido petroselínico
18:1n-11	Ácido 7-octadecenóico	
18:1n-9	Ácido 9-octadecenóico	Ácido oléico
18:1n-7	Ácido 11-octadecenóico	Ácido cis-vaccênico
18:1n-6	Ácido 12-octadecenóico	
18:1n-5	Ácido 13-octadecenóico	
18:2n-6	Ácido 9,12-octadecadienóico	Ácido linoléico (LA)
18:3n-6	Ácido 6,9,12-octadecatrienóico	Ácido gama-linolênico
18:3n-3	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	Ácido alfa-linolênico (LNA)
18:4n-3	Ácido 6,9,12,15-octadecatetraenóico	Ácido estearidônico
19:0	Ácido nonadecanóico	Ácido nanodecílico
19:1n-12	Ácido 7-nonadecenóico	
20:0	Ácido eicosanóico	Ácido araquídico
20:1n-9	Ácido 11-eicosenóico	Ácido gondóico
20:2n-6	Ácido 11,14-eicosadienóico	
20:3n-6	Ácido 8,11,14-eicosatrienóico	Ácido di-homo-gama-linolênico
20:3n-3	Ácido 11,14,17-eicosatrienóico	Ácido di-homo-alfa-linolênico
20:4n-6	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenóico	Ácido araquidônico (AA)
21:0	Ácido heneicosanóico	
22:0	Ácido docosanóico	Ácido behênico
22:1n-11	Ácido 11-docosenóico	Ácido cetoléico
22:1n-9	Ácido 13-docosenóico	Ácido erúico
22:2n-6	Ácido 13,16-docosadienóico	
23:0	Ácido tricosanóico	
24:0	Ácido tetracosanóico	Ácido lignocérico
24:1n-9	Ácido 15-tetracosenóico	Ácido nervônico

Fonte: SOUZA *et al.* (1998); GURR (1986); STRANSKY *et al.* (1997); TAHIN (1985); CHRISTIE (1994)

2.2.1. Ácidos graxos ômega

Do ponto de vista metabólico, fisiológico e mesmo patológico, tem sido importante precisar a posição da última dupla ligação dos ácidos graxos insaturados em relação ao grupo metil terminal da cadeia carbônica de um ácido graxo. A informação fornecida está associada com grupos ou famílias de ácidos graxos, como, por exemplo, famílias ômega-3, ômega-6, ômega-9, as quais podem apresentar atividades biológicas diferenciadas. É importante salientar que um ácido graxo de uma determinada família pode ser dito como nobre para os animais, pois não é transformado em um ácido de outra família.

Nas designações da simbologia para os ácidos ômega são utilizadas a letra n ou a letra ω (ômega), seguidas de um número que indica o número do carbono que dista da última dupla ligação até o grupo metil ($-\text{CH}_3$) terminal da cadeia carbônica de um determinado ácido graxo. As duas letras são comumente utilizadas, embora a comunidade internacional tenha, na maioria das vezes, usado a letra n. Portanto, o ácido oléico é representado como 18:1n-9, o ácido linoléico 18:2n-6 e o ácido 9,12,15-octadecatrienóico como 18:3n-3 (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

2.3. Não-glicerídeos

Em todos os óleos e gorduras encontram-se pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos; os óleos vegetais brutos contêm menos de 5% e os óleos refinados, menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que persistem no óleo acabado, ainda que em traços, podem afetar as características das gorduras devido a alguma propriedade peculiar, como por exemplo, apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO e FETT, 1998).

Os não-glicerídeos de principal ocorrência nos óleos brutos são os fosfatídeos. O conteúdo de fosfatídeos no óleo de soja bruto varia entre 1,1 e 3,1% (média 1,8%). Estruturalmente, esses compostos ficam definidos pela presença de um poliálcool (usualmente, mas nem sempre, o glicerol) esterificado com ácidos graxos e com ácido fosfórico. O ácido fosfórico, por sua vez, apresenta-se, também, esterificando um álcool aminado (colina, etanolamina), ou um aminoácido (serina), ou mesmo um poliálcool cíclico chamado inositol. O componente fosfatídico do óleo de soja consiste aproximadamente de 20% de lecitinas, 31% de cefalinas e 40% de fosfatidil inositol. Nas moléculas dos fosfatídios há uma região de grande afinidade pela água (sítio hidrofílico) e outra, representada pelas cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos, hidrofóbica. Quando a região hidrofílica é hidratada, os fosfatídeos se insolubilizam no óleo; nessa condição, são facilmente removidos (degomagem). As gomas, resíduo desse processo, são fontes de lecitina comercial, produto largamente utilizado como emulsificante em sorvetes, chocolates, margarinas e no leite em pó para instantaneizá-lo. Óleos refinados são praticamente isentos de fosfatídeos (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

Os esteróis, as ceras e os hidrocarbonetos incolores são não-glicerídeos incolores, inodoros, insípidos e relativamente inertes do ponto de vista químico; não apresentam nenhuma propriedade organoléptica importante aos óleos. Os esteróis são alcoóis cristalinos de elevado ponto de fusão e de estrutura bastante complexa. O principal esteroide de origem animal é o colesterol. Os esteróis de fonte vegetal são coletivamente designados fitosteróis. O β -sitosterol, o campesterol e o estigmasterol são os fitosteróis de maior ocorrência nos óleos comestíveis mais comuns e compreendem, na maioria das vezes, a maior parte da matéria insaponificável que é constituída principalmente de esteróis, hidrocarbonetos, ceras, tocoferóis e de pigmentos extraíveis com éter etílico. O percentual de matéria insaponificável no óleo de soja é aproximadamente 0,7%, sendo que os esteróis representam em torno de 60% desse (MORETTO e FETT, 1998).

Os não-glicerídeos que afetam a aparência das gorduras são substâncias que imprimem coloração; destacam-se os carotenóides e a clorofila. Os carotenóides são os principais responsáveis pela coloração amarela/vermelha na maioria dos óleos e gorduras. A cor esverdeada, por sua vez, é devido à clorofila. Dos setenta carotenóides identificados, o mais importante é o β -caroteno (pró-vitamina A) (MORETTO e FETT, 1998).

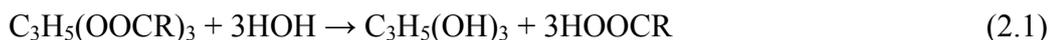
Tocoferóis, coletivamente chamados de vitamina E, são componentes lipossolúveis que estão frequentemente presentes como componentes naturais em óleos vegetais (NESARETNAM *et al.*, 1998). Os tocoferóis, além de possuírem função de vitamina E, são os principais antioxidantes naturais em alimentos e muito importantes na estabilidade de óleos vegetais (YOSHIDA *et al.*, 1993).

Durante o refino de óleos vegetais uma grande fração de tocoferóis é perdida nos subprodutos, entre eles, a borra e o destilado de desodorização (SCOTT, 1996), sendo que a etapa de desodorização é onde ocorre a maior perda destes componentes (JUNG *et al.*, 1989). O conteúdo aproximado de tocoferóis totais no óleo de soja bruto e refinado é, respectivamente, 0,168% e 0,094% (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

2.4. Reações de gorduras, óleos e ácidos graxos

2.4.1. Hidrólise

Sob condições apropriadas de miscibilidade em água, os triglicerídeos de óleos e gorduras são hidrolisados para produzir ácidos graxos e glicerol. A hidrólise de triglicerídeos é reversível e ocorre em estágios, resultando, intermediariamente, em diglicerídeos e monoglicerídeos, segundo a reação 2.1. Em certos métodos industriais de obtenção de ácidos graxos, o alto grau de hidrólise é assegurado pelo uso de grande excesso de água e pela repetida substituição da água com glicerol por água pura (SONNTAG, 1979). O processo é acelerado pelo emprego de alta temperatura e alta pressão e, também pelo uso de catalisador adequado (SHREVE, 1997).



2.4.2. Esterificação

A esterificação é a reação que ocorre no sentido contrário ao da hidrólise do éster; um ácido reage com um álcool, produzindo um éster e uma molécula de água, conforme a reação 2.2. Ela pode ocorrer com álcoois mono, di e polihidroxilados, como no caso do glicerol. Trata-se de uma reação reversível: a água produzida deve ser continuamente removida da esfera da reação, a fim de que o processo ocorra de forma completa. Triglicerídeos de planejada composição podem ser obtidos através da hidrólise de gorduras comuns, seguida da separação dos ácidos graxos resultantes por destilação fracionada e, finalmente, da re-esterificação dos ácidos graxos desejados com glicerol (SONNTAG, 1979).



Os ácidos carboxílicos transformam-se diretamente em seus ésteres quando aquecidos com um álcool em presença de pequena quantidade de ácido mineral, normalmente ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico anidro (SONNTAG, 1982).

2.4.3. Alcoólise

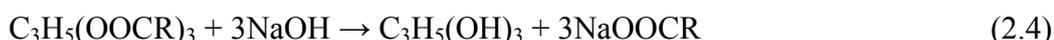
A alcoólise de uma gordura com um álcool alifático monohidroxilado de baixo peso molecular, tais como metanol e etanol, pode ser catalisada por um ácido ou uma base para a produção de monoésteres. A reação catalisada por base é mais rápida, completa e pode ser realizada a temperatura mais baixa (SONNTAG, 1979).

Segundo Marín *et al.* (2003), ésteres metílicos de ácidos graxos são obtidos a partir de triglicerídeos de óleos e gorduras, usualmente com um catalisador alcalino, conforme reação 2.3. A equação química representa a reação de conversão quando se utiliza o metanol, obtendo-se como produtos ésteres metílicos (que constituem o biodiesel) e o glicerol (glicerina).



2.4.4. Saponificação e neutralização

Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução aquosa de álcali (soda cáustica ou potassa cáustica), forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões), conforme reação 2.4. A saponificação de óleos e gorduras é o processo básico da indústria de sabões. A saponificação ocorre também, de modo até certo ponto indesejável, durante o refino de óleos e gorduras (SONNTAG, 1979).



Os ácidos graxos livres também reagem com álcalis, resultando sabões, segundo a reação 2.5. Neste caso, a reação é dita neutralização. No refino, o emprego da solução de hidróxido de sódio visa, principalmente, a neutralização dos ácidos graxos livres que ocorrem nos óleos brutos. Os sabões produzidos, por serem insolúveis no óleo, concentram-se na fase aquosa que se separa facilmente do óleo neutro, e constitui a chamada borra de refino (SONNTAG, 1979).



As reações de saponificação e de neutralização servem de base para duas importantes determinações analíticas, o índice de saponificação e o índice de acidez. O índice de saponificação é o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura. O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para neutralizar os ácidos graxos livres (AGL) que ocorrem em um grama de gordura. Também, a acidez de óleos e gorduras é expressa diretamente em termos de ácidos graxos livres; normalmente, assume-se no cálculo que os ácidos têm um peso molecular equivalente ao ácido oléico. O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes da gordura. Quanto menor for o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação. Já a acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma constante ou característica, mas é uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura (MORETTO e FETT, 1998).

2.4.5. Halogenação

As duplas ligações presentes nos ácidos graxos insaturados reagem prontamente com halogênios, cloro (Cl_2) e bromo (Br_2), para formar compostos de adição. O iodo (I_2) é menos reativo e, praticamente, só é adicionado na forma de monocloreto de iodo (ICl) ou de monobrometo de iodo (IBr). A adição é uma reação rápida, porém, seu rendimento quantitativo requer condições especiais, devido à tendência dos halogênios de se adicionarem incompletamente (HARTMAN e ESTENES, 1989).

A adição quantitativa de IBr ou ICl constitui a base de uma importante característica das gorduras. O índice de iodo é o número de gramas de halogênio, expressos em iodo, absorvidos sob condições padronizadas, por 100 gramas de gordura. O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice (MORETTO e FETT, 1998).

2.4.6. Alterações dos lipídios

As características de qualidade de óleos e gorduras sempre estão relacionadas com o fenômeno da rancidez, que é o fenômeno deteriorativo mais importante neste tipo de produto. A rancidez é organolepticamente detectável. Existem dois tipos de rancidez, a hidrolítica e a oxidativa.

A rancidez hidrolítica enzimática refere-se à hidrólise dos óleos e gorduras com produção de ácidos graxos livres, devido à ação de enzimas lipases de origem microbiana. Também pode ocorrer de forma não enzimática, como nos processos de fritura, nos quais a hidrólise se dá a altas temperaturas, produzindo ácidos graxos livres.

A rancidez oxidativa, também chamada de auto-oxidação, está diretamente relacionada com ácidos graxos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados. A reatividade aumenta com o número de insaturações na cadeia. A reação de oxidação produz peróxidos e hidroperóxidos (produtos primários, organolepticamente inertes). Estes compostos, por uma série de reações paralelas, produzem os compostos voláteis, aldeídos e cetonas que dão o odor de ranço ao alimento (produtos secundários) (MORETTO e FETT, 1998).

O progresso da reação de oxidação de uma gordura ocorre em duas etapas. Na etapa inicial, chamada período de indução, a oxidação se processa a uma velocidade baixa e mais ou menos uniforme e se prolonga até um nível crítico. A segunda etapa, período terminal, se caracteriza pelo rápido aumento da velocidade de oxidação. Os sinais de sabor e odor indicativos de rancidez aparecem no início da segunda etapa (SONNTAG, 1979).

Alguns fatores que afetam a velocidade de oxidação são: a quantidade de oxigênio presente, o grau de insaturação da gordura, a presença de antioxidantes, a exposição à luz e a temperatura. A remoção de oxigênio (ar) ou sua substituição por gás inerte previne a oxidação. Uma determinação analítica para avaliar o estado de oxidação (rancidez) de uma gordura é a determinação dos peróxidos pela sua capacidade de libertar iodo do iodeto de potássio, em solução de ácido acético glacial. O índice de peróxido é a medida de oxigênio reativo, em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 (mil) gramas de gordura (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

2.5. Refino de óleos e gorduras

A industrialização das sementes oleaginosas divide-se em duas partes importantes:

- a produção de óleo bruto e de torta ou farelo;
- o refino dos óleos brutos produzidos.

O refino pode ser definido como um conjunto de processos que visam transformar os óleos brutos em óleos comestíveis. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, azeite de dendê e outros, sem processo de refino, estes são casos isolados. A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino, cuja finalidade é uma melhora de aparência, odor e sabor pela remoção do óleo bruto dos seguintes componentes:

- substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados e polímeros;
- corantes tais como clorofila, xantofila, carotenóides;
- substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- substâncias inorgânicas tais como os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- umidade.

As etapas principais do processo, mostradas na figura 2.2 são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização (MORETTO e FETT, 1998).

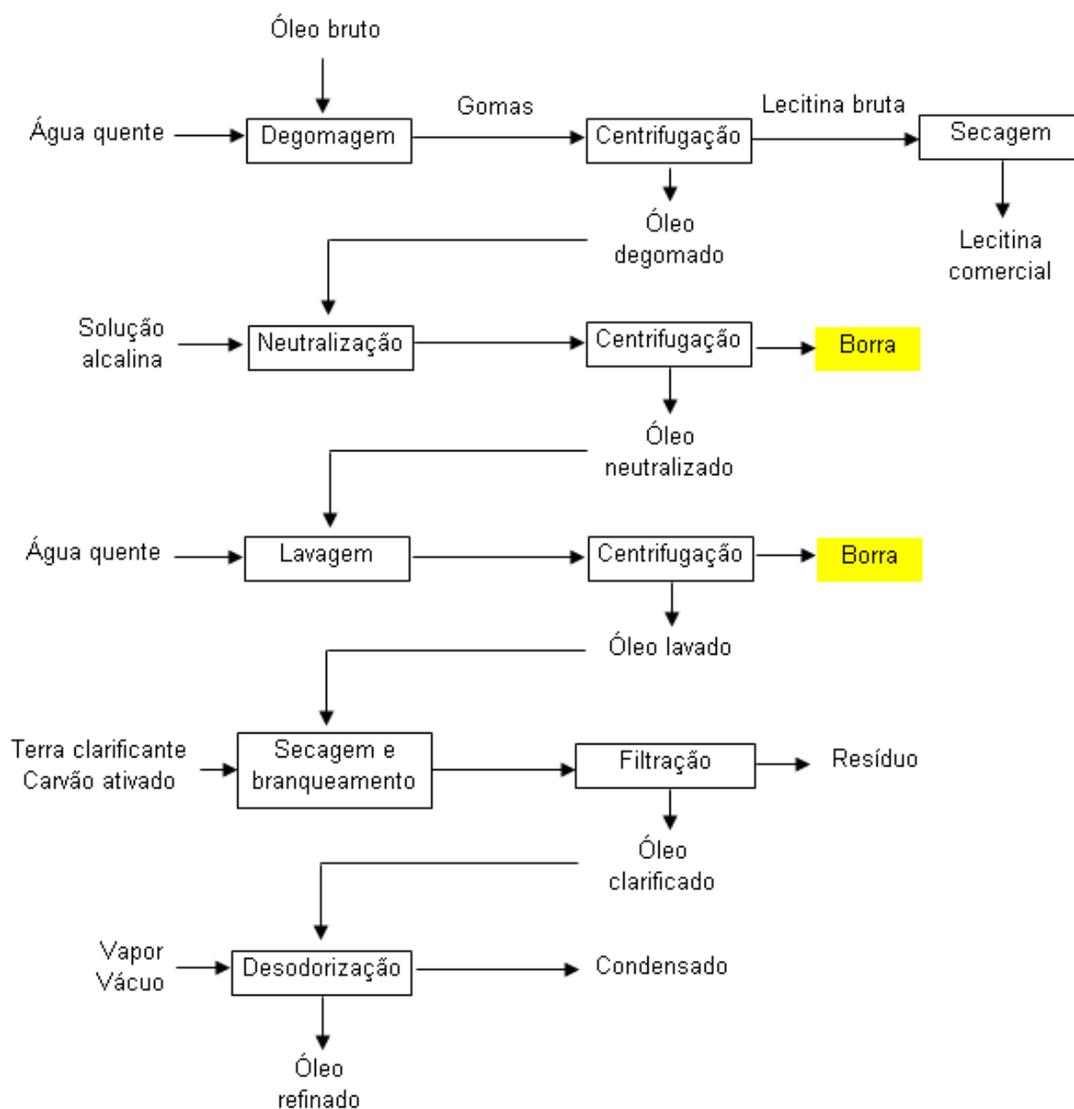


Figura 2.2: Fluxograma do processo de refino dos óleos e gorduras

2.5.1. Degomagem

Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física, com a mínima contaminação ambiental.

Os motivos que levam à degomagem do óleo bruto são os seguintes:

- facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru;
- produzir fosfatídeos como um subproduto valioso;
- facilitar a etapa subsequente de neutralização alcalina (maior rendimento e qualidade, menor consumo);

- diminuir os problemas de poluição de água ácida depois da acidulação da borra;
- eliminar fosfatídeos e outros compostos não desejados de forma eficiente para o refino físico.

A redução dos fosfatídeos e outros compostos está ligada à solubilidade dos mesmos na água e ao efeito de hidratação que sofrem os fosfolipídios, também denominados de fosfatídeos, os quais absorvem outros compostos ao hidratarem-se como, por exemplo: açúcares, proteínas, sais de ferro, entre outros. A água não produz total eliminação dos fosfolipídios. Os fosfolipídios não hidratáveis estão presentes, principalmente, no óleo como sais de cálcio e ou magnésio do ácido fosfatídico e da fosfatidiletanolamina. Na tabela 2.4 são mostradas as quantidades dos componentes menores no óleo cru de soja antes e depois da degomagem com água (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 2.4: Componentes menores no óleo de soja cru e degomado com água

Componentes	Óleo cru	Óleo degomado com água
Fosfolipídeos (%)	2,00 - 3,00	0,30 - 0,80
Glicolipídeos (%)	0,15 - 0,30	0,02 - 0,03
Açúcares livres (%)	0,10 - 0,15	0,02 - 0,03
Ca (ppm)	70 - 200	50 - 120
Mg (ppm)	50 - 150	20 - 100
Fe (ppm)	1 - 5	0,5 - 3

O processo de degomagem com água consiste na adição de 1 – 3% de água no óleo aquecido a 60 – 70 °C e agitação durante 20 – 30 minutos. Forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação a 5000 – 6000 rpm. As gomas, assim obtidas, que contém cerca de 50% de umidade são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mmHg de pressão absoluta), a 70 – 80 °C. A degomagem deve ocorrer sempre antes da neutralização do óleo, pois a presença da lecitina com suas propriedades emulsificantes provocaria um aumento considerável de perdas na neutralização (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

A lecitina comercial tem a aparência de mel de abelhas e contém aproximadamente 1% de umidade, 60% de fosfatídeos e 39% de óleo. A maior parte da lecitina é usada sob a forma de lecitina crua tanto na indústria de alimentos como em outras aplicações industriais. As mais importantes propriedades da lecitina são a capacidade de diminuir a tensão superficial de soluções aquosas e o grande poder emulsificante (ROHR, 1978).

2.5.2. Neutralização

O óleo na semente representa uma reserva de alimentos da qual a futura planta lança mão durante e logo após a germinação da semente, enquanto não tiver raiz e folhas formadas para a sua alimentação. Como a planta não pode usar o óleo tal qual, mas somente em sua forma decomposta e transformada em açúcares, toda a semente oleaginosa dispõe, além do óleo, uma reserva de enzimas, as quais, na germinação, se encarregam dessa transformação. Até a germinação, estas enzimas, principalmente a lipase, ficam bem separadas do conteúdo do óleo da semente. No caso da semente sofrer algum atrito físico, quebra, esmagamento ou a sua umidade for elevada demais, as enzimas entram em contato com o óleo e começam a agir como ocorre durante a germinação. O aumento de acidez do óleo das sementes oleaginosas é sempre causado pela ação das enzimas. Normalmente, quanto mais nova, mais bem armazenada e mais seca estiver a semente, mais baixa será a acidez livre do óleo. O armazenamento adequado da semente é extremamente importante, pois o valor do óleo bruto extraído é tanto maior, quanto mais baixo for o conteúdo de acidez livre e mais clara estiver a sua cor (ROHR, 1978).

De acordo com o mesmo autor, a finalidade da neutralização do óleo bruto é a eliminação de ácidos graxos livres. A não ser em alguns casos especiais, quando é possível, por meio de destilação em alto vácuo, eliminar os ácidos graxos livres, utilizam-se soluções alcalinas de soda cáustica ou, em casos raros, de carbonato de sódio. Os ácidos graxos neutralizados transformam-se em sabões e são separados dos glicerídeos pela diferença de peso específico. Como as soluções aquosas tanto de soda cáustica como de sabão são insolúveis em óleo, o processo de neutralização se desenvolve entre as duas fases, a oleosa e a aquosa. É requisito necessário, para uma boa neutralização, o estabelecimento de um contato perfeito entre as moléculas dos ácidos graxos livres dissolvidos no óleo e a solução aquosa alcalina. É óbvio que, quanto melhor for o contato, tanto menor será o tempo necessário para a obtenção de um óleo neutro. O valor comercial do óleo neutro é muito superior ao do sabão obtido com a neutralização dos ácidos graxos. Assim sendo, sob o ponto de vista econômico, é muito importante que no processo de neutralização se obtenha a maior quantidade possível do óleo neutro, isto é, que os ácidos graxos livres sejam neutralizados com a menor perda possível de óleo neutro.

Conforme Oliveira (2001), na etapa de neutralização do refino de óleos vegetais, a solução aquosa de hidróxido de sódio em óleo forma um sistema óleo-água-sabão. Essa etapa merece atenção especial, pois pode ocorrer saponificação indesejável de triglicerídeos e conseqüente perda de material neutro, produzindo glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões), conforme a reação 2.4 apresentada anteriormente.

A adição de solução aquosa de álcalis, tais como hidróxido de sódio ou, às vezes, carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como impurezas (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de

glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

A neutralização ocorre na interface do óleo e solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina em óleo. Existem dois métodos principais de neutralização: o mais antigo, o descontínuo e o mais moderno, o contínuo. Normalmente, adiciona-se a solução de hidróxido de sódio ao óleo na neutralização do óleo. De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se várias concentrações de solução alcalina e apropriadas condições de processo. O processo descontínuo encontra-se atualmente em poucas fábricas de pequeno porte (MORETTO e FETT, 1998).

2.5.2.1. Neutralização descontínua

O óleo é colocado num reator com capacidade de 6 – 15 toneladas, provido de agitador mecânico, camisa de vapor indireto e aspersor para adição da solução alcalina e água fervente para as lavagens. As concentrações da solução de hidróxido de sódio e outros parâmetros de neutralização são apresentados na tabela 2.5. No caso de óleos de baixa acidez, inferior a 1,5%, a solução aquosa de hidróxido de sódio pode ser adicionada quente ao óleo aquecido a 90 – 95 °C, sem, contudo, agitá-lo. No caso de óleos com acidez acima de 1,5%, a solução alcalina mais concentrada é adicionada ao óleo a temperatura ambiente com intensa agitação para facilitar o contato entre as duas fases. Depois de 15 – 30 minutos a mistura é aquecida a temperatura apropriada para quebrar a emulsão (50 – 70 °C) com velocidade do agitador reduzida (30 rpm) e é deixada em repouso por algumas horas até a separação do sabão formado (borra). Após a retirada da borra pela válvula no fundo do reator, o óleo é lavado três a quatro vezes com porções de 10 – 20% de água fervente, deixando a carga em repouso, cada vez, por cerca de 30 minutos (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 2.5: Parâmetros de neutralização do óleo

% de ácidos graxos livres antes da neutralização	Concentração de solução de hidróxido de sódio		Temperatura final do óleo
	%	°Be	°C
1 - 1,5	3 - 5	5 - 8	90 - 95
1,5 - 3	5 - 10	8 - 15	65 - 70
3	12 - 18	18 - 25	50 - 55

A mistura entre a solução alcalina e o óleo é realizada a temperatura ambiente para evitar ou reduzir a saponificação do óleo. Caso ocorra aquecimento da mistura em virtude da reação exotérmica da neutralização dos ácidos graxos pela solução de hidróxido de sódio, o resfriamento é realizado pela passagem de água fria pela camisa do reator (ROHR, 1978).

2.5.2.2. Neutralização contínua

A maioria das indústrias no Brasil usa a neutralização contínua para a remoção dos ácidos graxos do óleo neutro devido à economia de tempo e à redução das perdas do processo. A solução de soda cáustica (hidróxido de sódio) necessária à neutralização é adicionada ao óleo sob agitação e aquecimento a 65 – 90 °C. Posteriormente, o óleo neutralizado e a borra são separados por centrifugação. A concentração da solução alcalina, o tempo de mistura com o óleo e a temperatura de neutralização variam de acordo com o processo adotado. O óleo neutralizado é submetido a uma ou duas lavagens com 10 a 20% de água aquecida a 80 – 90 °C e é novamente centrifugado, para remover o sabão residual (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Rohr (1978), o processo contínuo segue as linhas básicas da neutralização descontínua, melhorando-a, porém, em dois aspectos importantes:

- a mistura, óleo mais solução de hidróxido de sódio, é realizada de forma contínua, possibilitando uma mistura eficiente e de tempo reduzido. Alguns minutos são necessários para que o óleo e a solução de hidróxido de sódio atravessem um pequeno misturador contínuo. Reduzindo o tempo de contato entre o óleo e a solução de hidróxido de sódio, consegue-se reduzir também as perdas de óleo neutro, causadas pela saponificação do mesmo.
- o processo contínuo melhora em muito a separação do sabão formado (borra) do óleo neutro. Usa-se neste processo, centrífugas cuja rotação por minuto, muitas vezes, supera 15.000 para melhorar e abreviar a separação da borra do óleo. Na neutralização descontínua, a separação da borra é provocada simplesmente pela diferença do peso específico existente entre o sabão e o óleo, isto é, ocorre a decantação do sabão. Nas centrífugas, a força centrífuga atua sobre a borra centena de vezes mais forte do que a força gravitacional, permitindo assim, uma separação mais perfeita em menos tempo e com muito menor arraste de óleo pelo sabão.

2.5.2.3. Rendimento da neutralização

A perda resultante da neutralização é devida principalmente a dois fatores:

- saponificação do óleo neutro pelo excesso do hidróxido de sódio empregado no processo;
- arraste de óleo neutro pelo sabão ou emulsões formadas durante a neutralização.

Para não reagir com o óleo neutro, durante o processo de neutralização, a solução de hidróxido de sódio empregada deveria ser de concentração extremamente baixa. Essa baixa concentração, porém, principalmente em baixas temperaturas, facilita

a formação de emulsões, dificulta a separação de óleo do sabão formado (borra) e causa por arraste, perdas elevadas. A baixa temperatura que seria necessária para diminuir a velocidade de reação entre o hidróxido de sódio e o óleo neutro, diminuindo conseqüentemente as perdas, não pode ser mantida, pois causaria, através da formação de emulsões e má separação do sabão formado, uma perda elevada. Na prática são escolhidas as condições de neutralização de tal forma que a solução de hidróxido de sódio seja suficientemente concentrada e a temperatura elevada para não ocorrer emulsões e arraste de óleo neutro durante o processo, mas que ao mesmo tempo, o hidróxido de sódio não ataque demasiadamente o óleo neutro por saponificação (ROHR, 1978).

Há dois modos de expressar a perda ou rendimento da neutralização. Um deles consiste em relacionar a quantidade percentual do óleo neutro presente nos óleos brutos. Assim, o rendimento de neutralização, mostrado na equação a seguir é igual a:

$$\text{Rendimento da neutralização} = \frac{\% \text{ de óleo neutralizado obtido} \times 100}{\% \text{ de óleo neutro determinado analiticamente}}$$

Uma neutralização eficiente resulta num valor acima de 99%. Outro método, menos informativo, relaciona a perda percentual do óleo resultante da neutralização com o conteúdo dos ácidos graxos livres do óleo bruto. Assim, o fator de perda mostrado na equação a seguir é igual a:

$$\text{Fator de perda da neutralização} = \frac{\% \text{ da perda de neutralização}}{\% \text{ dos ácidos graxos livres do óleo bruto}}$$

Em geral, este fator fica abaixo de dois, mas depende da acidez e do conteúdo de impurezas presentes no óleo bruto. O fator de perda não leva em consideração as impurezas no óleo bruto. Estas impurezas, principalmente quando a acidez livre do óleo for baixa, exercem uma influência considerável sobre o resultado (MORETTO e FETT, 1998).

2.5.2.4. Borra de soja

A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Sabões de sódio são formados durante a etapa de neutralização do refino químico de óleos brutos através da reação para a remoção de ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. Os sabões e a maioria do material não oleoso incorporado ao sistema são separados do óleo por centrifugação e denominados de borra (DOWN, 1998).

A borra consiste basicamente de água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação (MAG *et al.*, 1983; WOERFEL, 1995). É um material complexo e heterogêneo que pode ser difícil de manusear e analisar. A temperatura ambiente, apresenta uma consistência pastosa ou firme. Quando exposta ao ar, a borra perde umidade e pode ser instável a temperaturas elevadas devido à presença de resíduos alcalinos (DOWN, 1998). Em

muitas situações, este subproduto pode ser considerado um problema, porém, de fato é um produto valioso quando eficientemente recuperado e processado (WOERFEL, 1981).

A qualidade e composição da borra dependem da composição da semente, do processo e das condições do refino, tais como o tipo de equipamento, a concentração e o tipo de agente neutralizante, além das condições de operação (HONG, 1983; WOERFEL, 1995). A quantidade de borra obtida durante o processo de refino, por sua vez, depende principalmente do teor de ácidos graxos livres e fosfolipídios do óleo (WOERFEL, 1981); seu valor comercial é determinado pelo conteúdo de ácidos graxos totais (combinado e livre) (SWERN, 1982). A borra bruta contém normalmente entre 35-50% de ácidos graxos totais e a forma concentrada, definida como borra acidulada, normalmente apresenta entre 85-95% (SWERN, 1982). Como a borra contém alto teor de água, deve ser processada logo após ser produzida para minimizar as chances de emulsificação (WOERFEL, 1981; HONG, 1983).

A borra pode ser usada como tal para fabricação de sabão em pó ou em barra e, para reduzir o custo de seu transporte, a matéria graxa, pode ser recuperada por acidificação com ácido sulfúrico em tanques de aço inoxidável, resistente a ação dos ácidos minerais. Depois da separação da fase aquosa, a borra acidulada contém usualmente mais de 60% de ácidos graxos livres, sendo o resto glicerídeos e alguma porcentagem de substâncias não graxas. Existem instalações de acidulação de borra nas quais é adicionado ácido sulfúrico, seguido de aquecimento e separação contínua da matéria graxa da fase aquosa por centrifugação. A separação das fases pode também ser realizada por decantação, sendo a separação denominada descontínua (MORETTO e FETT, 1998).

2.5.3. Branqueamento

O branqueamento destina-se à remoção de compostos coloridos visando obter-se uma cor aceitável dos óleos vegetais. O processo de degomagem já remove certa quantidade de corantes presentes no óleo. A neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à coagulação e ação química.

O óleo é aquecido aproximadamente a 100 °C e é colocado em contato com terras diatomáceas e/ou carvão ativado, descolorando-se. O processo de branqueamento remove também pequenas quantidades de sabões ou de ácidos graxos livres remanescentes. A produção de 10 toneladas de óleo refinado requer aproximadamente 40 kg de terra diatomácea, o que caracteriza um dos custos principais do refino de óleos vegetais (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

O óleo neutralizado e lavado contém sempre umidade, mesmo submetido à centrifugação. A ação da terra clarificante é mais eficiente no meio anidro e, portanto, a primeira etapa do branqueamento é a secagem. No processo contínuo da neutralização, esta secagem é, às vezes, efetuada de maneira contínua. Alternativamente, o óleo é seco

no branqueador a 80 – 90 °C e sob vácuo (30 mmHg) durante 30 minutos. Depois se adiciona uma quantidade apropriada de terra clarificante, com a qual o óleo é agitado a 80 – 95 °C durante 20 a 30 minutos. Subsequentemente, o óleo é resfriado a 60 – 70 °C e filtrado no filtro prensa (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

A retirada dos corantes dos óleos vegetais, isto é, a clarificação dos mesmos, é mais uma exigência do mercado consumidor do que um requisito de boa qualidade. Na realidade, os corantes naturais não são prejudiciais, ao contrário, com a retirada dos mesmos, o óleo pode ter suas propriedades nutritivas reduzidas, pois juntamente com os corantes, ocorre a perda de vitaminas benéficas ao organismo (ROHR, 1978).

2.5.4. Desodorização

A última etapa de refino de óleo é a desodorização que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante esta etapa, as seguintes substâncias são removidas:

- compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento das sementes e óleos, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros;
- substâncias naturais presentes nos óleos, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média;
- ácidos graxos livres e peróxidos.

As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior aquela do ácido oléico ou esteárico. Assim, sob as condições geralmente mantidas durante o processo, ou seja, pressão absoluta de 2 – 8 mmHg e temperatura de 220 – 250 °C com insuflação do vapor direto, alcança-se não somente a completa desodorização, mas, também, uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais. Um alto vácuo é essencial porque sua aplicação reduz o consumo de vapor direto, o tempo do processo e o perigo de oxidação e hidrólise do óleo (MORETTO e FETT, 1998).

Os óleos em geral se oxidam e se decompõem na presença de oxigênio em altas temperaturas. Portanto, a pressão absoluta mais baixa possível durante o processo de desodorização evita a influência indesejável de oxigênio sobre o óleo submetido ao processo. Realiza-se uma destilação na qual os compostos indesejados são retirados do óleo (de baixa volatilidade) em temperaturas que não ofereçam risco de degradação. A aplicação de pressões reduzidas no decorrer da operação protege o óleo aquecido da oxidação atmosférica, previne a ocorrência de hidrólise pela presença de água e reduz consideravelmente a quantidade de vapor requerida (ROHR, 1978).

A desodorização é efetuada da maneira descontínua, semicontínua ou contínua. O equipamento mais usado nas indústrias de médio e grande porte é semicontínuo do tipo Girdler. O equipamento tem um corpo de aço inoxidável com bandejas. Nas primeiras bandejas o óleo é pré-aquecido, nas intermediárias, aquecido a 230 – 240 °C com insuflação de vapor direto e na última, resfriado a 40 – 50 °C. O óleo permanece em cada bandeja durante cerca de meia hora, passando de uma para outra por controle automático. O óleo processado num desodorizador descontínuo é usualmente transferido, por gravidade, a um tanque munido com uma serpentina e um agitador, onde é resfriado a temperatura ambiente, sob vácuo. Depois do resfriamento, o óleo é armazenado em tanques preferivelmente de aço inoxidável, sob a atmosfera de gás inerte, como nitrogênio (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

Os compostos removidos através da desodorização são, em sua maioria, aldeídos, cetonas, alcoóis e hidrocarbonetos gerados por decomposição térmica de peróxidos e pigmentos. As concentrações desses compostos minoritários são normalmente inferiores a 1000 ppm antes da desodorização, sendo que após o processo devem atingir valores entre 1 e 30 ppm (SWERN, 1982).

2.5.5. Refino físico

O refino, como é praticado geralmente no Brasil e no exterior, é uma mistura dos processos químicos e físicos. Das três operações principais de refino, a neutralização com álcalis é obviamente um processo químico, enquanto o branqueamento e a desodorização são essencialmente processos físicos de adsorção e de destilação, respectivamente. Isso significa que, para tornar o processo atual um processo físico, precisa-se substituir a neutralização com álcalis por uma desacidificação de caráter diferente. Como já foi mencionado anteriormente, a neutralização alcalina apresenta alguns aspectos desfavoráveis: saponificação e arraste de óleo neutro, com resultantes perdas de refino, dificuldades de tratar óleos com alta acidez e produção de borras com baixo valor comercial. Essas e outras considerações conduziram ao desenvolvimento dos sistemas alternativos de refino. Um dos mais importantes é a substituição da neutralização com álcalis por destilação dos ácidos graxos livres, o que torna o refino um processo essencialmente físico.

As primeiras patentes industriais para a remoção de ácidos graxos livres por destilação tiveram a finalidade de reduzir a acidez até um valor suficientemente baixo para possibilitar a neutralização alcalina e evitar altas perdas de refino. Agora a finalidade é de dispensar, em certos casos, completamente a neutralização alcalina. Isso exige algumas modificações do processo usual (HARTMAN e ESTEVES, 1989).

A degomagem, que pode ser optativa no processo usual, torna-se indispensável no refino físico e deve ser tão completa quanto possível. A degomagem é seguida por branqueamento e os óleos assim pré-tratados são submetidos à destilação a vácuo, para remover os ácidos graxos livres e depois desodorizados, ou ambos os processos são conduzidos simultaneamente em um desacidificador-desodorizador. A degomagem

completa apresenta problemas no caso dos óleos com alto conteúdo de fosfatídeos e outras impurezas. A segunda fase do refino físico é o branqueamento e é esta fase que determina a possibilidade de aplicar a desacidificação sem o emprego de álcalis. O refino físico não é aplicável a todos os óleos. O óleo de algodão, por exemplo, ainda após a mais cuidadosa degomagem, não pode ser facilmente branqueado sem um tratamento com hidróxido de sódio. Porém, para muitos óleos como os de amendoim, dendê, babaçu e outros a desacidificação sem emprego de álcalis é viável. A possibilidade de remover os ácidos graxos livres por destilação baseia-se na considerável diferença entre os pontos de ebulição de ésteres alifáticos e seus ésteres de glicerol como mostram a tabela 2.6 e a tabela 2.7 (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 2.6: Pontos de ebulição de alguns ácidos graxos

Pressão absoluta mm Hg	Ponto de ebulição em °C de ácido			
	láurico	palmítico	esteárico	oléico
4,0	154	192	209	206
2,0	142	179	194	191
1,0	130	167	184	176
0,5	121	155	180	163

Tabela 2.7: Pontos de ebulição de alguns triglicerídeos

Pressão absoluta mm Hg	Ponto de ebulição em °C			
	trilaurina	tripalmitina	triestearina	óleo de soja
0,05	244	298	313	308
0,001	188	239	253	254

O processo pode ser conduzido em aparelhos descontínuos e, de fato, um desodorizador descontínuo de aço inoxidável que trabalha acima de 200 °C e sob pressão absoluta de 3 – 5 mmHg, poderia ser usado depois de algumas modificações, como desacidificador. Contudo, melhores resultados são obtidos com aparelhos semicontínuos, tipo Girdler, equipados com bandejas de aço inoxidável que trabalham sob pressão de 0,5 – 1,0 mmHg.

O refino físico reduz as perdas de óleo e produz, ao invés de borra, ácidos graxos 80 a 90% puros. Porém, a contínua melhora na qualidade dos óleos brutos, com decréscimo de acidez, diminui as vantagens do processo. Assim, encontram-se agora no mercado, óleos de soja brutos com 0,3 – 1,0% de ácidos graxos livres. Considerando esta baixa acidez e a dificuldade de uma satisfatória degomagem, o óleo de soja não parece ser uma matéria-prima própria para o refino físico. Por outro lado, o refino físico é aplicado no Brasil ao óleo de dendê. Este óleo é obtido aqui com um teor de ácidos graxos livres de 5 a 9% e, quando submetido ao refino físico, produz um óleo comestível quase incolor com acidez abaixo de 0,1% (MORETTO e FETT, 1998).

2.6. Neutralização do óleo de soja para produção de biodiesel

Outra fonte de obtenção de borra de soja, além da indústria de refino de óleo, é a indústria de biodiesel. De acordo com Parente (2003), o processo de produção de biodiesel é composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel. Na preparação da matéria-prima, os ácidos graxos livres são saponificados com soluções alcalinas, obtendo-se a borra de neutralização que é separada do óleo neutro por centrifugação.

Transesterificação é a reação de óleos e gorduras com um álcool para formar ésteres e um subproduto, o glicerol (ou glicerina). Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol e butanol, podem ser usados na transesterificação.

Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação de transesterificação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O hidróxido de sódio é o catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. As reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos.

Na transesterificação com catalisadores básicos, ácidos graxos livres não favorecem a reação. Assim, são necessários triglicerídeos neutralizados para minimizar a produção de sabão. A produção de sabão diminui a quantidade de ésteres e dificulta a separação entre o glicerol e os ésteres.

Caso necessário, a matéria-prima deve ser submetida a um processo de neutralização. Nos processos que usam óleo degomado, adiciona-se álcali em excesso para remover todos os ácidos graxos livres. A acidez é reduzida por uma lavagem com solução de hidróxido de sódio ou de potássio.

A fim de obter elevados rendimentos nas reações de esterificação dos glicerídeos, em presença de catalisadores básicos, como os hidróxidos alcalinos, estas devem ser conduzidas somente com óleos vegetais neutros, ou de baixa acidez, no máximo até 3%, pois a presença de ácidos graxos livres neutraliza a ação catalítica. Além disso, a separação posterior dos sabões formados é difícil e conduz a perdas no rendimento da mistura de ésteres.

Os ácidos graxos livres nos óleos e gorduras são provenientes da hidrólise de moléculas de triglicerídeos. A presença de ácidos graxos livres retarda a reação de esterificação dos glicerídeos e diminui o seu rendimento e, por este motivo, estes compostos precisam ser removidos antes da reação. O teor de ácidos graxos livres é um fator determinante para o rendimento das reações de obtenção de ésteres de ácidos graxos. Por este motivo, a avaliação deste parâmetro é fundamental para a obtenção do biodiesel.

2.7. Processamento da borra de soja

2.7.1. Acidulação da borra

A borra é tratada com um ácido inorgânico, normalmente sulfúrico ou clorídrico e mantida por 2 – 4 horas sob aquecimento (80 – 130 °C) para conversão dos sabões em ácidos graxos (WATSON e HOEFER, 1976; WOERFEL, 1983), conforme a reação 2.6 (SONNTAG, 1989):



Durante a acidulação, o componente óleo é separado da fase água por centrifugação em um sistema contínuo ou por decantação pela gravidade em um processo por batelada (WATSON e HOEFER, 1976). A fase água, que contém ácido sulfúrico livre, sulfato de sódio e impurezas solúveis em água (SWERN, 1982), é então descartada e a fase óleo obtida é lavada com adição de 25 – 50% de água, aquecida por um curto tempo e decantada novamente. Após o descarte da água de lavagem é obtido o óleo ácido (borra acidulada) (WOERFEL, 1983).

A acidulação normalmente é efetuada em um pH relativamente baixo (1,5 – 3,0) para certificar-se que não haja sabão remanescente no processo, o que interferiria na separação entre as fases óleo e água (WOERFEL, 1995; MAG *et al.*, 1983).

Porém, o estudo da curva de titulação de vários sabões mostra que a fração de ácido graxo é desprendida do sabão a um pH de 4,0 ou menos e isto é evidenciado pela queda de viscosidade (CRAUER, 1965).

Quando o pH da mistura cai abaixo de 3,0, o óleo ácido produzido pode degradar-se, ocorrendo um aumento no conteúdo de ácido graxo oxidado, ácido mineral e cinzas e um alteração na cor. Além disso, na faixa de pH 3,0 ou menos, o reagente usado para acidificação do sabão e neutralização da água de descarte é enormemente aumentado (CRAUER, 1965).

O ácido graxo recuperado também pode conter porcentagens de ácido graxo oxidado resultante da exposição do óleo ao ar, principalmente pelo fato da reação ocorrer a altas temperaturas (ZILCH, 1992).

Os problemas associados à acidulação da borra são conhecidos. Eles são, principalmente, devidos à natureza corrosiva do processo e à dificuldade de separação da fase óleo e da fase água, ocasionando a contaminação da água a ser descartada por matéria graxa (MAG *et al.*, 1983).

Regulamentações específicas nos Estados Unidos restringem a água de descarte com uma contaminação de no máximo 150 mg.kg⁻¹ de óleo. O processo de acidulação

por batelada normalmente cumpre as especificações, porém requer um tempo de decantação entre 8 e 12 horas (MAG *et al.*, 1983).

A composição da borra acidulada depende da proporção de óleo insaponificável e do teor de álcali livre na matéria-prima (SWERN, 1982).

2.7.2. Saponificação da borra

A borra acidulada contém aproximadamente 20 – 30% de triglicerídeos (WOERFEL, 1995) resultantes do óleo neutro contido na borra.

Soluções alcalinas hidrolisam triglicerídeos formando sais de ácidos carboxílicos (sabão) e glicerol (álcool) (PAVIA *et al.*, 1988), portanto a saponificação da borra efetuada com excesso de solução de hidróxido de sódio visando a saponificação total do óleo neutro presente, etapa esta efetuada anteriormente à acidulação, resulta em um produto que contém praticamente ácidos graxos (WOERFEL, 1995).

Durante a saponificação, ocorre também a hidrólise de uma porção significativa do conteúdo de fosfolípidios presentes na borra bruta (RED e ILAGAN, 1978), facilitando a separação da fase óleo da fase água após a acidulação da borra (WOERFEL, 1995).

O excesso de base adicionada à borra determina a taxa de saponificação e geralmente um excesso de 50% é suficiente, porém este valor é variável com o tipo de óleo (RED e ILAGAN, 1978). A saponificação e a acidulação da borra podem ser representadas conforme as reações 2.4 e 2.6, respectivamente, apresentadas anteriormente.

A temperatura de saponificação da borra deve ser mantida entre 80 – 95 °C, para prevenir formação de espuma e manter uma viscosidade adequada (RED e ILAGAN, 1978).

Geralmente, a borra bruta é considerada totalmente saponificada quando o conteúdo de óleo livre na borra é equivalente ao nível de insaponificáveis (RED e ILAGAN, 1978).

2.8. Aplicações do ácido graxo de soja

2.8.1. Ácido graxo de soja como fonte de gordura em rações

Dietas para frangos de corte formuladas apenas com as matérias-primas habituais, como o milho e o farelo de soja, não permitem alcançar os níveis energéticos recomendados. Neste sentido, para elevar os níveis de energia metabolizável, são adicionados às rações produtos de origem animal ou vegetal, como sebo e óleos vegetais. A composição e a quantidade destas gorduras usadas em rações para aves

podem variar grandemente. As características principais das gorduras presentes nos alimentos estão relacionadas aos ácidos graxos que as compõem. Estes ácidos graxos podem diferir de acordo com a natureza de suas ligações, se em forma livre ou esterificados, e se adicionados às rações diretamente na forma de gordura ou como parte integrante de outros ingredientes usados nas rações (MORGAN e VIEIRA, 1996).

O óleo de soja degomado é a fonte de gordura mais utilizada nas dietas para frangos de corte, por ser de boa qualidade e rica em triglicerídeos e ácidos graxos insaturados. Uma fonte alternativa de gordura é o resíduo gorduroso da indústria de óleo de soja também denominado de ácido graxo de soja, óleo ácido de soja ou de borra acidulada. Esta gordura é obtida a partir da borra de soja. No processo de obtenção do ácido graxo de soja, a temperatura, os produtos químicos adicionados e o tempo de armazenagem podem levar a uma diferente estabilidade oxidativa do produto (NETO, 1996).

Na tabela 2.8 são apresentados os parâmetros dos produtos derivados da soja, onde se observam as principais características da borra acidulada que pode ser adicionada como ingrediente à ração de frangos de corte.

Tabela 2.8: Parâmetros dos produtos derivados da soja

Parâmetros	SOJA			
	Óleo bruto	Óleo degomado	Borra acidulada	Lecitina de soja
Umidade (máximo), %	0,5	0,5	1,0	1,0
Matéria insaponificável, %	1,5	1,5	5,0	1,0
Ácidos graxos totais (mínimo), %	98,0	98,0	94,0	98,0
Acidez livre em ácido oléico (máximo), %	2,0	2,0	-	-
Índice de acidez, mg KOH/g	-	-	194-196	-
Índice de saponificação	189-195	189-195	195-198	-
Índice de peróxido (máximo), meq/1000g	5	3	-	10
Índice de iodo (WIJS)	120-141	125-135	115-125	-
Densidade, g/ml	0,92	0,93	0,93	1,0
pH (50% aquosa)	-	-	6,5	-
Ácidos graxos saturados				
Mirístico – C14, %	0,25	0,25	0,21	-
Palmitico – C16, %	12,0	12,0	12,0	-
Esteárico – C18, %	4,5	4,5	5,0	-
Ácidos graxos insaturados				
Oléico – C18.1, %	23,0	23,0	23,0	-
Linoléico – C18.2, %	54,0	54,0	49,0	-
Linolênico – C18.3, %	6,0	6,0	5,0	-

Fonte: Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal, 2005

Segundo Fernandes *et al.* (2002), 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.

Gaiotto *et al.* (2000) incluíram o óleo de soja e o ácido graxo de soja na proporção de 4% ou misturados, sendo 2% de inclusão de cada produto, em rações para frangos de corte de 1 a 42 dias de idade. As aves que receberam a ração suplementada apenas com o óleo de soja apresentaram desempenho superior às aves que receberam

somente resíduo gorduroso da indústria de óleos vegetais na dieta. Entretanto, o uso da mistura com partes iguais de óleo de soja e óleo ácido de soja resultou em desempenho equivalente ao obtido com o óleo de soja adicionado unicamente. O desempenho inferior do resíduo gorduroso da indústria de óleos vegetais é devido aos elevados níveis de ácidos graxos livres, que estão diretamente ligados à falta de triglicerídeos nessa fonte, para ativar a secreção de bile.

2.8.2. Ácido graxo de soja como coletor de apatita

O fósforo é um dos principais elementos responsáveis pela manutenção das atividades metabólicas das células vegetais. Os fosfatos de cálcio são as mais importantes fontes do elemento. Os fosfatos comerciais desta classe são aqueles denominados coletivamente de fosfatos naturais ou rocha fosfática. Apatita é o nome comercial do pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou do fosfato tricálcio ($Ca_3(PO_4)_2$). Devido ao componente fósforo, a principal aplicação da apatita é na produção de ácido fosfórico para a produção de fertilizantes que, tanto em escala mundial quanto nacional, consome 90% da sua produção restando apenas 10 % para outras aplicações. Os ácidos graxos são as principais matérias-primas utilizadas na flotação de apatita (LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006).

O tratamento de minérios consiste basicamente de uma série de processos que têm em vista a separação das partículas minerais valiosas dos minerais de ganga (partículas do minério que não são de interesse) e a obtenção final de um produto concentrado com um teor elevado e adequado do mineral desejado. Analisando, em especial, o beneficiamento da rocha fosfática, é feito um conjunto de operações, por meio da remoção ou separação da apatita das impurezas nela presentes, que visam aumentar o teor de P_2O_5 no minério. A flotação em espuma é o método de separação usado para o beneficiamento de uma porção considerável dos minérios no mundo. É um processo de separação de partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies presentes. O método trata misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa em contato com bolhas de gás, em geral, ar (AQUINO *et al.*, 1998).

Este processo de separação contempla a presença de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelo material a separar. A fase líquida é geralmente a água, que devido às suas propriedades específicas constitui um meio ideal para as separações. Os sólidos e o meio aquoso, antes da aplicação do processo, são preparados em forma de polpas que podem conter até 40% de sólidos (MATIS, 1994).

O gás utilizado nas separações é o ar que se injeta na polpa, pneumática ou mecanicamente, para formação das bolhas de ar, sobre as quais as partículas sólidas se aderem. Algumas partículas sólidas apresentam superfície hidrofílica, molhando-se e permanecendo na fase aquosa, enquanto outras partículas apresentam superfície hidrofóbica, e não sendo molhadas, permanecem na fase com o ar formando o conjunto bolha/partícula. As partículas hidrofóbicas se aderem às bolhas de ar e passam para a

espuma e as partículas hidrofílicas molham-se e vão para o fundo da coluna ou célula de flotação. A separação de bolhas de ar na forma de espuma permite a separação das partículas sólidas. Entretanto, o comportamento hidrofílico citado acima não é uma regra para a maioria dos minerais, sendo na verdade uma exceção. Com isso, as superfícies das espécies minerais podem ser seletivamente alteradas, tornando-as hidrofílicas, mediante a adição de substâncias à polpa. Além disso, é possível, estando presentes duas espécies minerais, induzir a hidrofobicidade em apenas uma delas, mantendo a outra hidrofílica, ou seja, é possível induzir uma hidrofobicidade seletiva (QUEIROZ, 2003).

Os reagentes capazes de alterar a superfície das espécies minerais são conhecidos como coletores. Estes revestem seletivamente a superfície mineral de interesse tornando-a hidrofóbica. Os ácidos graxos reagidos com hidróxido de sódio formam sais alcalinos que são os coletores aniônicos mais utilizados, na indústria mineral, para o processo de flotação de minerais não-sulfetos, principalmente dos oximinerais (WILLS, 1982). Quando em solução aquosa, os sabões dos ácidos graxos, por serem bastante solúveis, dão origem a espécies denominadas carboxilatos (RCOO^-). Estas possuem um alto poder de coleta, além de baixo custo e grande disponibilidade de suas matérias-primas (OLIVEIRA, 2005).

Outro reagente da flotação são os espumantes, eles são utilizados para dar estabilidade à espuma formada e para evitar a quebra da mesma (CHAVES e LEAL FILHO, 1998).

A seleção dos reagentes adequados para a separação tende a ser feita tendo como base o que os minerais de tamanhos grossos, intermediários e finos requerem para flotar (KIMPELL, 1989). Bazin e Proulx (2001) relatam que, como as partículas finas exigem pequena cobertura hidrofóbica para serem arrastadas pelas bolhas de ar, seria estratégico tentar arrastá-las rapidamente para fora do equipamento de flotação com uma adição mínima de coletor suportado por uma dosagem adequada de espumante. Uma vez as partículas finas sendo recuperadas, adições subsequentes de coletor podem prover a cobertura hidrofóbica necessária para flotar as partículas grossas.

Trahar (1981) menciona que é possível elevar a recuperação de grossos, necessitando para isto, de uma maior dosagem de coletor (cobertura hidrofóbica). Portanto, há uma interação entre hidrofobicidade, flotabilidade e tamanho da partícula. Segundo Farnese e Barrozo (2006), normalmente uma baixa dosagem de reagentes é suficiente para alcançar resultados satisfatórios, possibilitando assim a minimização do consumo e redução de custos. A melhor condição obtida pelos autores foi a dosagem de 50 gramas de coletor/toneladas de minério para um tamanho de partícula médio de 66,1 μm . Nesta condição de granulometria foram obtidos resultados dentro dos níveis requeridos com o menor consumo de reagentes, ou seja, o aumento na quantidade dos reagentes utilizados não refletiu em melhores resultados. Porém, a separação das partículas grossas é mais afetada pela quantidade de reagentes utilizados. Ao contrário

do que acontece com as partículas finas, a recuperação de partículas grossas pode ser melhorada aumentando a dosagem de coletor.

2.8.3. Ácido graxo de soja como matéria-prima para a produção de biodiesel

O principal obstáculo para a comercialização do biodiesel é o seu alto custo de produção. Normalmente, o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais comestíveis de alta qualidade, pois o óleo deve ter um baixo teor de acidez livre, usando metanol e catálise alcalina, de acordo com a reação 2.3 apresentada anteriormente. O custo final do biodiesel depende, principalmente, do custo da matéria-prima. O alto custo dos óleos comestíveis é o principal responsável pelo alto custo do biodiesel e restringe seu uso. Infelizmente, a situação econômica do biodiesel tem se tornado menos favorável devido ao aumento dos preços dos óleos vegetais nos últimos anos (HASS *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2003).

Para tornar-se um combustível alternativo economicamente viável e manter-se no mercado, o biodiesel deve competir economicamente com o diesel. Porém, normalmente, o custo da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel é mais alto do que o custo final do biodiesel. Hoje, o preço unitário do biodiesel é 1,5 – 3,0 vezes maior do que o diesel derivado do petróleo dependendo da matéria-prima utilizada (DEMIRBAS, 2007; ZHANG *et al.*, 2003). A utilização de matérias-primas alternativas aos óleos vegetais comestíveis torna-se uma necessidade para a produção rentável deste combustível. Neste contexto, a borra de soja, o óleo de fritura usado e o sebo bovino podem ser utilizados como matérias-primas de baixo custo para a produção do biodiesel (CANAKCI *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2003).

A borra de soja, subproduto do refino do óleo de soja, é uma emulsão oleosa alcalina que contém aproximadamente 50% de água, ácidos graxos saponificados, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos em menor quantidade. O volume de borra de soja produzido durante o refino do óleo é aproximadamente 6% do volume de óleo de soja bruto (PARK, 2008). A borra de soja tem um custo substancialmente menor que o óleo refinado. O valor de mercado da borra de soja é inferior a décima parte do valor do óleo de soja bruto. Todavia, as reações de transesterificação, utilizando-se como matérias-primas a borra de soja, o óleo de fritura usado e o sebo bovino, são muito mais difíceis se comparadas com as reações utilizando-se óleos vegetais. O óleo ácido de soja, normalmente, contém grandes quantidades de ácidos graxos livres e água e não pode ser convertido em biodiesel usando-se catálise alcalina (HASS, 2005).

Quando os ácidos graxos livres reagem com um catalisador alcalino, como mostrado na reação 2.5 apresentada anteriormente, são obtidos como produtos da reação sabões e água. Portanto, há uma substancial diminuição do rendimento em ésteres e o sabão formado impede a separação adequada do éster do glicerol e da água. (HASS, 2005).

Se a concentração de ácidos graxos livres na matéria-prima é maior que 0,5%, a reação de transesterificação utilizando-se catálise alcalina não deve ser usada devido à formação de sabões. Apesar disso, são encontrados na literatura alguns trabalhos que estudam a reação de transesterificação com catálise alcalina utilizando-se matérias-primas com teor de ácidos graxos livres de até 5%. Quando são utilizadas matérias-primas com altas concentrações de ácidos graxos livres, a catálise ácida é mais indicada para a produção de biodiesel, pois esta é muito mais tolerante aos ácidos graxos livres. A catálise ácida é rápida o bastante para converter ácidos graxos livres em ésteres, mas é muito mais lenta para a conversão de triglicerídeos em biodiesel, se comparada com a reação de transesterificação com catálise alcalina (GERPEN, 2005).

Em alguns estudos, o processo de catálise ácida é um pré-tratamento, ou seja, a matéria-prima é submetida a uma reação de esterificação com catálise ácida, seguida de uma reação de transesterificação com catálise alcalina. A reação de esterificação não é uma reação de alteração de um éster como a reação de transesterificação. Através deste pré-tratamento, os ácidos graxos livres são convertidos em monoésteres, conforme a reação 2.2 apresentada anteriormente. A razão molar de álcool e a quantidade de catalisador usados na reação de esterificação são calculados de acordo com a quantidade de ácidos graxos livres inicial contida na matéria-prima. O principal obstáculo no pré-tratamento é a formação de água. Quando os ácidos graxos livres reagem com um álcool, são formadas junto com os monoésteres, moléculas de água que inibem a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres (LEUNG *et al.*, 2006).

A tradicional reação com catálise alcalina, usando subprodutos como matérias-primas, torna o custo do biodiesel produzido elevado devido a adição da unidade de pré-tratamento para a redução dos ácidos graxos livres na matéria-prima. Para a produção de biodiesel de subprodutos, há métodos alternativos ao processo de catálise alcalina. Um desses métodos alternativos é o processo de transesterificação supercrítica. Uma vantagem importante na utilização deste método é que não há a necessidade de uso de catalisador. Portanto, depois do processo de produção, o combustível não precisa ser separado do catalisador e dos produtos saponificados. Outra vantagem importante é que a esterificação dos ácidos graxos livres da matéria-prima e transesterificação dos triglicerídeos acontecem simultaneamente. Portanto, normalmente, a duração da reação é significativamente menor que a tradicional reação de transesterificação. A reação supercrítica não é sensível aos ácidos graxos livres e à água, portanto matérias-primas de baixa qualidade podem ser usadas nesse processo. Infelizmente, o método supercrítico não apresenta somente vantagens. O método requer uma alta razão de álcool em relação à matéria-prima (40-42:1). Também são exigidas altas pressões (35 - 40 MPa) e temperaturas (superiores a 300 °C) nas reações. Isto causa um alto custo de operação, resultando num elevado custo por litro de biodiesel produzido. Além disso, quando os parâmetros da reação excedem o nível ótimo, reações paralelas acontecem, tais como, reações de decomposição térmica e reações de desidrogenação de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados (HE *et al.*, 2007; VAN KASTEREN *et al.*, 2007).

No processamento de matérias-primas de baixo custo e com altos teores de ácidos graxos livres, como o óleo ácido de soja, uma alternativa é o processo de catálise ácida para a produção de biodiesel. Este não é sensível ao conteúdo de ácidos graxos livres na matéria-prima e não requer pré-tratamento, tornando-se menos complexo que o tradicional processo de catálise alcalina usando estas matérias-primas. Todavia, esse processo requer mais álcool e reatores maiores. Além disso, a presença do catalisador ácido na reação requer o uso de equipamentos construídos em aço inoxidável devido à natureza corrosiva do processo (CANAKCI *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2003).

O óleo ácido de soja é produzido a partir do processo de acidulação de borra de soja, utilizando-se ácido sulfúrico. A emulsão é quebrada, resultando na separação de duas fases, uma aquosa e outra oleosa. A fase oleosa é denominada de óleo ácido e é, normalmente, utilizada como ingrediente para ração animal e como matéria-prima para a indústria de ácidos graxos (PARK, 2008).

Hass (2005) estudou a obtenção de biodiesel a partir de borra de soja. Ele produziu óleo ácido de soja, com um teor de 96,2% de ácidos graxos totais e índice de acidez igual a 194,2 mg KOH/g, a partir de borra de soja com 46,1% de ácidos graxos totais e 44,2% de umidade e voláteis. O óleo ácido de soja foi obtido por saponificação dos triglicerídeos com hidróxido de potássio e, posteriormente, acidulação dos sabões com ácido sulfúrico a 80 °C. Aplicando estes processos, Hass (2005) reduziu significativamente a quantidade de metanol utilizado na reação de obtenção de biodiesel.

A esterificação do óleo ácido de soja usando catálise ácida homogênea com ácido sulfúrico tem algumas desvantagens: o catalisador não pode ser recuperado e o biodiesel deve ser neutralizado após a reação de esterificação. A fim de superar estas dificuldades, catalisadores ácidos sólidos são utilizados para a produção de biodiesel, pois podem ser facilmente recuperados e reutilizados. O catalisador sólido ácido Amberlyst-15 (Aldrich) mostrou-se adequado para a esterificação do óleo ácido de soja. Os ésteres foram obtidos a partir da reação do óleo ácido de soja com metanol na presença de 30% do catalisador Amberlyst-15. A razão molar entre o óleo ácido e o metanol foi 1:9 e a temperatura 80 °C (PARK, 2008).

Wang (2007) utilizou óleo ácido de soja e ácido sulfúrico concentrado para a produção de biodiesel. O óleo ácido contém ácidos graxos livres e glicerídeos e é, normalmente, comercializado como componente para rações animais. O óleo ácido também é utilizado como matéria-prima para a produção de sabões e de ácidos graxos purificados. O óleo ácido de soja foi obtido a partir da acidulação da borra de soja a 80 – 95 °C com excesso de ácido sulfúrico. Wang (2007) produziu óleo ácido de soja com um teor de 94% de ácidos graxos totais. O óleo ácido foi obtido a partir de borra de soja com 35% de ácidos graxos totais e 47% de umidade e voláteis. A reação de esterificação foi realizada a 95 °C num reator pressurizado (4 kgf/cm²) durante 5 horas. A relação molar entre óleo ácido, metanol e ácido sulfúrico foi 1:1,5:0,1.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo destina-se à descrição dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, bem como a descrição das metodologias analíticas utilizadas para a caracterização da matéria-prima (borra de soja), dos produtos obtidos (ácido graxo de soja e emulsão oleosa) e do efluente do processo (água ácida).

Inicialmente, são descritos os equipamentos utilizados na montagem da unidade piloto e a operação da mesma na empresa Proquímica Indústria e Serviços Ltda., localizada no Distrito Industrial de Alvorada – RS. A primeira etapa do trabalho foi a homogeneização da borra de soja na unidade piloto a fim de caracterizá-la e utilizá-la para a realização dos experimentos em bancada e na unidade piloto.

Posteriormente, são detalhados os materiais e métodos utilizados nos experimentos de bancada para a acidulação da borra de soja realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) da UFRGS e no processamento da borra de soja na unidade piloto na empresa Proquímica.

As análises na amostra de borra de soja foram realizadas com os seguintes objetivos: caracterizar o material através das análises de teor de ácidos graxos livres, óleo neutro e ácidos graxos oxidados; quantificar os ácidos graxos contidos no resíduo através da análise do teor de ácidos graxos totais e verificar o potencial de obtenção de ácidos graxos a partir do mesmo, bem como o rendimento do processo de acidulação; determinar os teores de água e matéria volátil no resíduo; determinar substâncias inorgânicas presentes no resíduo, através dos teores de cinzas, bem como determinar outras impurezas contidas na borra através das análises de teor de matéria insaponificável e insolúveis em álcool.

As análises na amostra de ácido graxo de soja foram realizadas com o objetivo de caracterizar a qualidade do produto obtido através das análises do teor de ácidos graxos totais, densidade, índice de acidez, saponificação, peróxidos e de iodo, bem

como verificar as impurezas remanescentes através das análises do teor de umidade e matéria insaponificável.

As metodologias analíticas utilizadas nos ensaios descritos anteriormente são baseadas nos métodos da American Oil Chemist's Society – AOCS e encontram-se detalhadas no apêndice.

As análises na amostra de emulsão oleosa resultante do processo de acidulação da borra foram realizadas com o objetivo de viabilizar sua utilização como biomassa para a queima. As análises realizadas foram poder calorífico, teor de enxofre, análise térmica em termobalança e teor e composição das cinzas.

As análises de caracterização da borra e do ácido graxo de soja e as determinações do teor de enxofre e poder calorífico da emulsão oleosa foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia, localizada na cidade de Porto Alegre – RS. As demais análises de caracterização da emulsão oleosa foram realizadas no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS e a determinação da composição das cinzas da emulsão oleosa foi feita no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS.

As análises na amostra de água ácida foram realizadas com o objetivo de caracterizar esse efluente do processo de acidulação da borra de soja e propor uma metodologia adequada de tratamento de efluentes. As análises realizadas na água ácida foram pH, DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio, cuja incubação da amostra é realizada por cinco dias), DQO (Demanda Química de Oxigênio), teores de fósforo, nitrogênio e óleos e graxas. As análises de caracterização da água ácida foram realizadas na Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental Sociedade Simples Ltda., localizada na cidade de Viamão – RS.

As análises químicas para a caracterização das amostras de borra de soja, ácido graxo de soja, emulsão oleosa e água ácida foram realizadas em triplicata, sendo que os resultados são os valores médios obtidos. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico, de acordo com as especificações constantes dos métodos analíticos que são apresentados no apêndice.

3.1. Construção e operação da unidade piloto

A unidade piloto foi construída com os equipamentos disponíveis na empresa Proquímica, por meio de um aproveitamento de equipamentos e materiais que não estavam sendo utilizados nas atividades produtivas no momento, a fim de possibilitar o estudo do processo de acidulação da borra de soja com um pequeno investimento.

Os equipamentos que compõem a unidade piloto são: um tanque de armazenamento de matéria-prima, um tanque de armazenamento de ácido sulfúrico, um reator, dois decantadores, um tanque de armazenamento de água ácida e uma bomba

helicoidal com diâmetro de 3 in. O tanque de matéria-prima é construído em aço carbono, não possui agitador e o seu volume interno é 7.000 litros. O tanque de armazenamento de ácido sulfúrico é construído em fibra e seu volume interno é 200 litros. O corpo externo e interno do reator é de aço inox AISI 304 e o seu volume interno é 200 litros. O reator é equipado com resistências para aquecimento, medidor de temperatura (termopar) do tipo PT-100, resistência sobre borda de aço inox AISI 304 com potência de 12 kW e agitador com velocidade de 65 rpm. A pressão de trabalho é atmosférica. O decantador 1 é construído em aço inox AISI 304 e o seu volume interno é 800 litros. O decantador 2 é construído em aço carbono e o seu volume interno é 4.000 litros. O tanque de armazenamento de água ácida é o tanque de uma carreta com volume interno de 15.000 litros compartimentado em três tanques de 5.000 litros construído em aço inox AISI 304. Os equipamentos utilizados na construção da unidade piloto são apresentados no fluxograma do processamento da borra de soja conforme a figura 3.1.

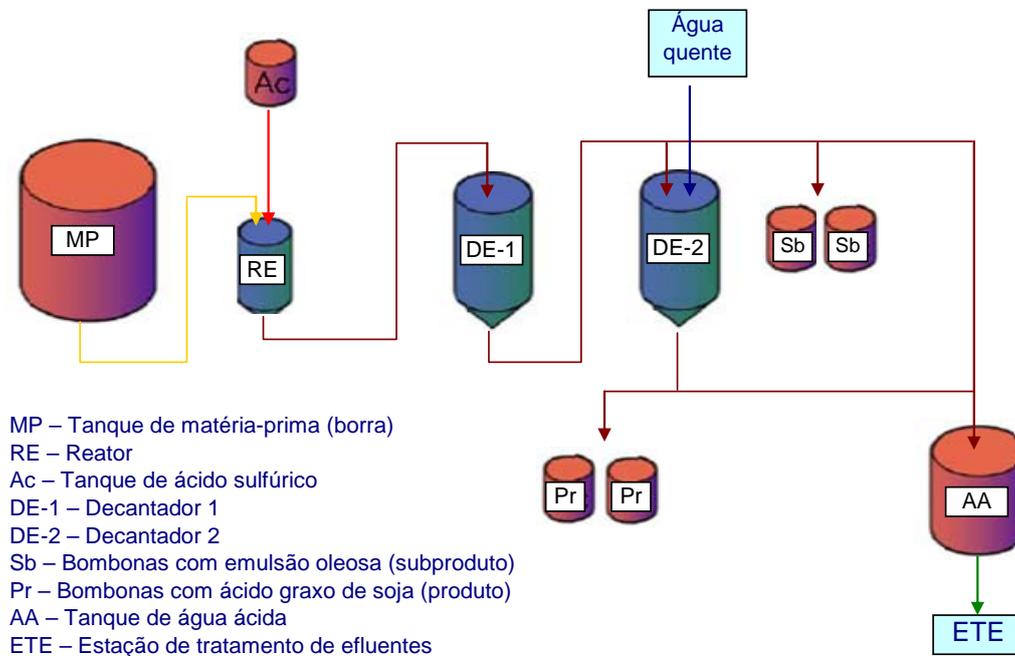


Figura 3.1: Fluxograma do processo de acidulação da borra de soja

A operação da unidade piloto é apresentada a seguir. A adição de borra de soja ao reator é realizada por bombeamento com a bomba helicoidal, enquanto que a adição do ácido sulfúrico concentrado ao reator é realizada por gravidade. Posteriormente, a transferência do material obtido no reator também é realizada, por gravidade, para o decantador 1. Neste decantador ocorre a separação das três fases: ácido graxo de soja (fase superior), emulsão oleosa (fase intermediária) e água ácida (fase inferior). A água ácida é transferida do decantador 1 para o tanque de água ácida por gravidade. A emulsão oleosa é transferida, por gravidade, do decantador 1 para bombonas de 200 litros. O ácido graxo de soja é transferido, também por gravidade, do decantador 1 para o decantador 2, onde finalmente é lavado com água quente (aproximadamente 80 °C)

para a remoção do ácido sulfúrico em excesso. A água quente é proveniente de um tanque de suprimento de água aquecida com fluido térmico fora da unidade piloto que abastece outras unidades da empresa Proquímica. No decantador 2 ocorre a separação de duas fases: ácido graxo de soja (fase superior) e água ácida (fase inferior). A água ácida é transferida do decantador 2 para o tanque de água ácida por gravidade. O ácido graxo de soja é transferido, por gravidade, do decantador 2 para bombonas de 200 litros.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Homogeneização da matéria-prima (borra)

A matéria-prima utilizada para a obtenção dos ácidos graxos foi a borra de neutralização de óleo de soja da empresa Olvebra Industrial S/A, sediada em Eldorado do Sul, Rio Grande do Sul. A borra de soja foi transportada no tanque de um caminhão com volume interno de 15.000 litros compartimentado em três tanques de 5.000 litros construído em aço inox AISI 304. A primeira etapa do processo consistiu na transferência de 6.700 kg de borra de soja do tanque do caminhão para o tanque de armazenamento de borra na unidade piloto na empresa Proquímica, através da bomba helicoidal.

A fim de promover a homogeneização do material no tanque de armazenamento de borra, a mesma bomba foi utilizada para a circulação da matéria-prima em sistema fechado (figura 3.2). Uma perfeita homogeneização da borra no tanque de armazenamento foi conseguida com a utilização de ar comprimido e circulação em sistema fechado durante três horas (figura 3.3). Então, procedeu-se a amostragem da borra de soja, retirando-se 100 kg de borra continuamente do tanque de armazenamento para três bombonas (figura 3.4) para a realização dos experimentos no laboratório no Departamento de Engenharia Química da UFRGS e para a caracterização da matéria-prima. Posteriormente, a quantidade restante da borra de soja foi processada na unidade piloto na empresa Proquímica.

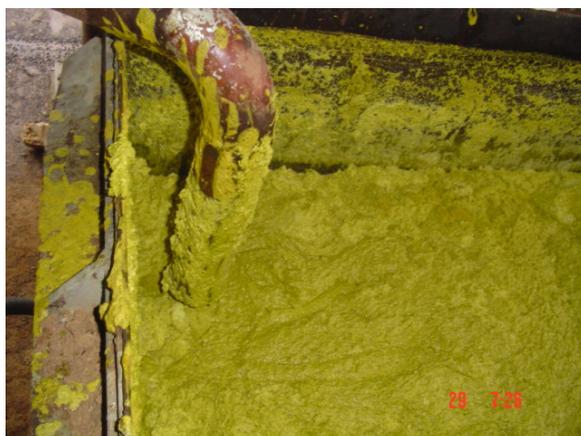


Figura 3.2: Bombeamento da borra de soja em sistema fechado

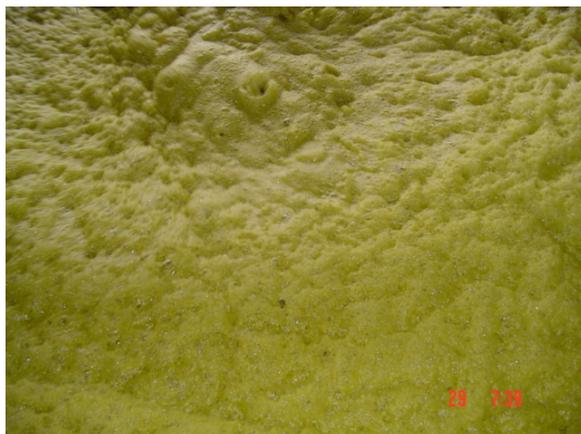


Figura 3.3: Borra de soja homogeneizada no tanque de armazenamento



Figura 3.4: Amostragem da borra de soja

3.2.2. Caracterização da borra de soja

A borra de soja coletada no tanque de armazenamento de borra da unidade piloto na empresa Próquimca foi analisada visando a sua caracterização. As informações coletadas serviram para avaliar e quantificar parâmetros associados à qualidade da borra de soja que é função das características e modo de operação do processo de refino de óleo de soja. Ela é constituída por sais de sódio de ácidos graxos e outras substâncias como água, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável, produtos de degradação e outros materiais não oleosos incorporados ao sabão.

Na amostra de borra de soja (figura 3.5) foram realizadas as seguintes determinações: teor de ácidos graxos totais, teor de cinzas, teor de óleo neutro, teor de umidade e voláteis, teor de matéria insaponificável, teor de ácidos graxos livres em ácido oléico, teor de ácidos graxos oxidados, teor de solúveis em álcool, teor de insolúveis em álcool e pH.



Figura 3.5: Borra de soja

As análises realizadas para a caracterização da borra de soja são descritas a seguir.

- Teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados:

A metodologia empregada na determinação do percentual de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados contidos na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS G 3-53 da American Oil Chemists' Society (1997). O método determina os ácidos graxos totais na amostra, presentes como óleo neutro ou saponificado. A matéria graxa insaponificável na amostra também é incluída. A determinação dos ácidos graxos oxidados baseia-se na insolubilidade dos mesmos em éter de petróleo e na solubilidade dos ácidos graxos oxidados em dietiléter.

- Teor de cinzas:

A metodologia empregada na determinação do percentual de cinzas na borra de soja baseia-se no método AOCS Ca 11-55 da American Oil Chemists' Society (2003). Este método determina o resíduo remanescente após a queima da amostra em forno mufla sob as condições específicas do teste.

- Teor de óleo neutro:

A metodologia empregada na determinação de óleo neutro na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS G 5-40 da American Oil Chemists' Society (1997). Este método determina o óleo neutro total, isto é, o óleo insaponificável na amostra. A matéria graxa insaponificável na amostra é incluída.

- Teor de umidade e voláteis:

A metodologia empregada na determinação da umidade e voláteis na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS Ca 2c-25 da American Oil Chemists' Society

(1997). Este método determina o percentual de água e de qualquer outro material volátil encontrado na amostra em seu estado original.

- Teor de matéria insaponificável:

A metodologia empregada na determinação da matéria insaponificável na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS Ca 6a-40 da American Oil Chemists' Society (1997). A matéria insaponificável inclui todas as substâncias dissolvidas no óleo, 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 alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

- Teor de ácidos graxos livres em ácido oléico:

A metodologia empregada na determinação dos ácidos graxos livres na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS Ca 5a-40 da American Oil Chemists' Society (1997). O método determina o percentual de ácidos graxos livres expressos em ácido oléico presentes na amostra.

- Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool:

A metodologia empregada na determinação da matéria solúvel e insolúvel em álcool na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS Da 3-48 da American Oil Chemists' Society (2003). 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.

- pH:

A metodologia empregada na determinação do pH na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS G 7-56 da American Oil Chemists' Society (1997). Este método determina a alcalinidade da borra de soja pela medida do pH da fase aquosa extraída.

3.2.3. Avaliação das condições operacionais para a acidulação da borra de soja em escala de bancada

No Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS, foi utilizado um reator com camisa para óleo, termostato e agitador para a realização dos experimentos, com as seguintes características: volume interno de 10 litros, corpo interno do reator de aço inox 316 L, corpo externo do reator de aço inox AISI 304, resistor de 2.000 Watts, serpentina de aço inox AISI 304, câmara para óleo térmico com capacidade de 7,5 litros, agitador com duas velocidades (40 e 65 rpm) e pressão de trabalho atmosférica.

Neste estudo buscaram-se as condições de acidulação da borra capazes de atingir maiores eficiências de obtenção de ácido graxo de soja em conjunto com as melhores características de qualidade do produto obtido, já que a qualidade do ácido graxo está diretamente relacionada às suas condições de obtenção. Os parâmetros dos experimentos foram variados dentro dos limites impostos pelos recursos físicos do reator no laboratório e dos equipamentos na unidade piloto na empresa.

Os ensaios experimentais visando o estudo das condições de operação para a acidulação da borra de soja foram realizados em escala de bancada no reator batelada (figura 3.6), onde a borra foi colocada sob temperatura e agitação constantes em contato com ácido sulfúrico concentrado pelo tempo necessário para a hidrólise do sabão. Para a realização dos experimentos de acidulação da borra de soja foi utilizado ácido sulfúrico concentrado (95 – 98%), grau analítico, da Synth. Este foi adicionado lentamente à borra aquecida a fim de minimizar uma ação violenta de aquecimento do ácido graxo.



Figura 3.6: Reator utilizado para realização dos experimentos

Neste estudo foram consideradas constantes as características da matéria-prima, pois se utilizou a borra de soja completamente homogeneizada proveniente de um mesmo tanque fornecida pela empresa Olvebra Industrial S/A. A massa de resíduo (borra de soja) utilizada em cada um dos experimentos foi 1.800 gramas. O controle da temperatura foi realizado com o auxílio do termostato mostrado na figura 3.7.



Figura 3.7: Termostato do reator

A fim de verificar o término da reação de acidulação da borra de soja, procedeu-se a transferência de uma alíquota de 50 mL do material resultante, perfeitamente homogêneo, do reator para um tubo de centrifuga. O material foi centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos para uma separação eficiente das três fases: ácido graxo de soja, emulsão oleosa e água ácida. O término do processo de acidulação foi definido visualmente pela separação das fases após centrifugação do material obtido decorridos 50 e 100 minutos do processamento da borra. As quantidades percentuais das três fases foram verificadas visualmente após cada um dos dois tempos, sendo que aparentemente não houve alteração das mesmas. Então, determinou-se a quantidade obtida de cada uma das fases, conforme mostrado na figura 3.8 e mediu-se o pH do ácido graxo de soja obtido, antes da realização das lavagens com adição de 50% de água fervente (WOERFEL, 1981).

Após o término da reação de acidulação da borra e decantação do sistema, persiste uma fase intermediária (emulsão oleosa), formada por material insolúvel que retém óleo emulsificado resultando em uma mistura de densidade intermediária entre o óleo ácido e a água ácida.

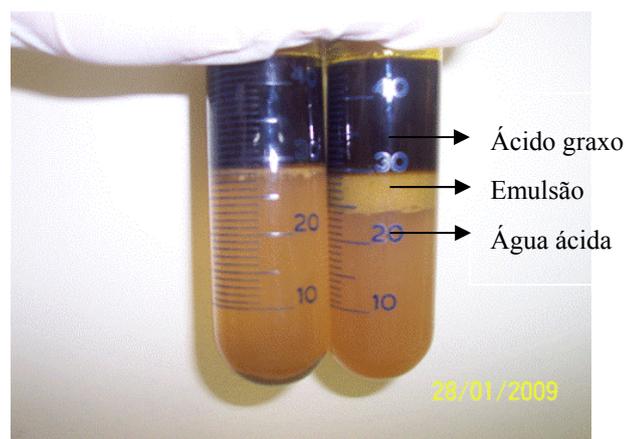


Figura 3.8: Três fases observadas no tubo de centrífuga

Os fatores considerados importantes na acidulação da borra de soja (variáveis independentes) foram: concentração de ácido sulfúrico utilizada na reação, representada pela relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão, a temperatura da reação e a velocidade do agitador do reator.

A variável dependente (resposta) foi a quantidade percentual da fase emulsão oleosa (fase intermediária) obtida após a reação, observada diretamente no tubo de centrífuga após a centrifugação do material. O objetivo do estudo é maximizar a quantidade percentual da fase constituída por ácidos graxos (fase superior), porém esta não foi escolhida como variável de resposta devido à pequena variação percentual desta fase variando-se as condições de operação de acordo com o planejamento de experimentos. Vale ressaltar que quanto menor a fração de emulsão oleosa, maior a fração de ácido graxo de soja e, conseqüentemente, maior o rendimento da reação. Portanto, busca-se como resultado dos experimentos a minimização da fase emulsão oleosa. A fração de água ácida (fase inferior) é função da quantidade de água originalmente existente na borra.

Para a acidulação da borra de soja foi realizado um planejamento experimental a fim de determinar os efeitos considerados significativos, ou que influenciam o desempenho do processo visando à obtenção de ácidos graxos de boa qualidade.

Um planejamento fatorial completo foi então realizado. Este era composto por três variáveis independentes com diferentes níveis (RODRIGUES e IEMMA, 2005): três níveis para a relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão (0,60; 0,75 e 0,90) três níveis para a temperatura (60, 75 e 90 °C) e dois níveis para a velocidade do agitador do reator (40 e 65 rpm), totalizando 36 ensaios, dos quais 18 ensaios foram repetições. Foram realizadas réplicas dos experimentos com a finalidade de verificar a variabilidade devida ao erro experimental durante a execução dos ensaios e na obtenção das respostas. A avaliação das condições do processo foi realizada por análise de variância e método de superfície de resposta (KHURI e CORNELL, 1987) com o emprego de software STATISTICA 7.1 (STATSOFT INC., 2006).

As variáveis independentes e os seus níveis de variação estão indicados na tabela 3.1 e os valores codificados e reais dessas variáveis, especificados para cada ensaio de acordo com o delineamento estatístico adotado estão na tabela 3.2.

Tabela 3.1: Variáveis independentes e seus níveis de variação para o planejamento experimental da acidulação da borra de soja

Variáveis independentes	Níveis de variação		
	- 1	Zero	+ 1
Rel. molar H_2SO_4 /sabão	0,60	0,75	0,90
Temperatura (°C)	60	75	90
Velocidade (rpm)	40	-	65

Os valores reais dos níveis para relação molar H_2SO_4 /sabão foram escolhidos em função da relação molar existente na reação de acidulação e em função do excesso de hidróxido de sódio utilizado na etapa de neutralização do óleo a fim de neutralizar completamente os ácidos graxos livres existentes no óleo de soja.

Na reação de acidulação entre o sabão e o ácido sulfúrico, conforme a reação 2.6 apresentada anteriormente, dois mols de sabão reagem com um mol de ácido sulfúrico. Portanto, no estudo da acidulação da borra de soja, o limite inferior (nível -1) do delineamento experimental para a variação da relação molar entre ácido sulfúrico e o sabão foi definido considerado um excesso de 20% de H_2SO_4 devido à alcalinidade da borra. O ponto central do estudo (nível zero) foi definido considerando um excesso de 50% de ácido e o limite superior (nível +1) foi definido considerado um excesso de 80% de H_2SO_4 .

A faixa de variação da temperatura (60 – 90 °C) foi definida visando obter uma viscosidade adequada para ocorrer a reação e o limite máximo para prevenir a formação de espuma, pois acima de 100°C a matéria-prima espuma excessivamente devido a evaporação da água, não sendo possível avaliar reações com temperaturas até 130 °C, conforme citado por Woerfel (1983). A formação excessiva de espuma também dificulta o processo industrial. Além disso, há uma limitação operacional do equipamento, pois a temperatura máxima de operação do reator é de 120 °C, conforme indicado no termostato.

Os valores reais dos níveis para a velocidade do agitador do reator foram escolhidos em função da limitação operacional do equipamento, ou seja, a possibilidade de se poder trabalhar com apenas duas velocidades (40 rpm e 65 rpm).

A tabela 3.2 também apresenta a matriz experimental construída para determinação dos ensaios que foram executados. Os ensaios foram numerados de forma conveniente para identificar as várias combinações de níveis e nada tem a ver com a ordem em que os experimentos foram efetivamente realizados. Os ensaios foram

efetuados em ordem totalmente aleatória a fim de evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados (BARROS *et al.*, 2007). Manteve-se a mesma sistemática e equipamento em todos os testes.

Tabela 3.2: Delineamento experimental do planejamento fatorial completo das variáveis independentes da acidulação da borra de soja

Ensaio	x1	x2	x3	x1	x2	x3
	Rel. molar H ₂ SO ₄ /sabão	Temperatura (°C)	Velocidade (rpm)			
1	0,60	60	40	-1	-1	-1
2	0,75	60	40	0	-1	-1
3	0,90	60	40	+1	-1	-1
4	0,60	75	40	-1	0	-1
5	0,75	75	40	0	0	-1
6	0,90	75	40	+1	0	-1
7	0,60	90	40	-1	+1	-1
8	0,75	90	40	0	+1	-1
9	0,90	90	40	+1	+1	-1
10	0,60	60	65	-1	-1	+1
11	0,75	60	65	0	-1	+1
12	0,90	60	65	+1	-1	+1
13	0,60	75	65	-1	0	+1
14	0,75	75	65	0	0	+1
15	0,90	75	65	+1	0	+1
16	0,60	90	65	-1	+1	+1
17	0,75	90	65	0	+1	+1
18	0,90	90	65	+1	+1	+1

O objetivo da realização deste estudo foi buscar as melhores condições de operação para a obtenção de ácido graxo de soja através da acidulação da borra, isto é, as condições para se obter a menor quantidade percentual de emulsão oleosa e por consequência a maior concentração de ácido graxo de soja, utilizando o menor teor de ácido sulfúrico, a menor temperatura e a menor velocidade do agitador possíveis.

3.2.4. Caracterização do ácido graxo de soja

A partir dos resultados obtidos nos testes de bancada, foi realizado um experimento também em bancada utilizando as melhores condições experimentais para obter uma quantidade de amostra de ácido graxo de soja a fim de caracterizá-la.

O material obtido foi colocado num funil de separação para a separação das três fases por decantação. Após 12 horas a fase aquosa foi transferida para um frasco e a fase emulsão oleosa (resíduo do processo de acidulação da borra) para outro frasco. O ácido graxo de soja permaneceu no funil de separação e foi submetido a uma lavagem com adição de 50% do volume da amostra de água fervente. Novamente por decantação, ocorreu a separação das fases aquosa (água de lavagem) e oleosa (ácido graxo de soja). A água de lavagem foi descartada. Realizou-se novamente o mesmo procedimento de lavagem. Este procedimento foi realizado para a remoção do ácido

sulfúrico em excesso e de impurezas solúveis na água que poderiam estar na amostra. Imediatamente após a realização do procedimento de lavagem, a amostra de ácido graxo de soja foi encaminhada à Fundação de Ciência e Tecnologia para a realização das análises para avaliação da qualidade do produto obtido.

Na Fundação de Ciência e Tecnologia a amostra foi acondicionada em atmosfera inerte para evitar a oxidação dos ácidos graxos livres. As análises na amostra de ácido graxo de soja recuperado pela acidulação da borra tiveram o propósito de caracterização do produto obtido, bem como das impurezas presentes.

Na amostra de ácido graxo de soja foram realizadas as seguintes determinações: teor de ácidos graxos totais, teor de umidade, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação, teor de matéria insaponificável, índice de iodo, densidade e pH.

- Teor de ácidos graxos totais:

A metodologia empregada na determinação do percentual de ácidos graxos totais contidos na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS G 3-53 da American Oil Chemists' Society (1997). O método determina os ácidos graxos totais na amostra, presentes como óleo neutro ou saponificado. A matéria graxa insaponificável na amostra também é incluída.

- Teor de umidade:

A metodologia empregada na determinação da umidade na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Ca 2c-25 da American Oil Chemists' Society (1997). Este método determina o percentual de água presente na amostra em seu estado original.

- Índice de acidez:

A metodologia empregada na determinação do índice de acidez na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 3d-63 da American Oil Chemists' Society (2007). 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.

- Índice de peróxidos:

A metodologia empregada na determinação do índice de peróxido na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 8b-90 da American Oil Chemists' Society (2003). O método determina, em miliequivalentes por 1000 gramas de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio sob as condições do teste. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação dos ácidos graxos.

- Índice de saponificação:

A metodologia empregada na determinação do índice de saponificação na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 3-25 da American Oil Chemists' Society (2003). O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. O índice de saponificação é expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar um grama de amostra.

- Teor de matéria insaponificável:

A metodologia empregada na determinação da matéria insaponificável na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Ca 6a-40 da American Oil Chemists' Society (1997). A matéria insaponificável inclui todas as substâncias dissolvidas no óleo, 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 alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

- Índice de iodo:

A metodologia empregada na determinação do índice de iodo na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 1b-87 da American Oil Chemists' Society (1997). O índice de iodo 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.

- Densidade:

A metodologia empregada na determinação da densidade na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS To 1a-64 da American Oil Chemists' Society (2003). O método determina a razão entre a massa de uma unidade de volume de amostra a 20°C e a massa de uma unidade de volume de água a 20°C.

- pH:

A metodologia empregada na determinação do pH na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS G 7-56 da American Oil Chemists' Society (1997). Este método determina a acidez do ácido graxo de soja pela medida do pH da fase aquosa extraída.

3.2.5. Caracterização da emulsão oleosa

O mesmo procedimento realizado em bancada para obtenção da amostra de ácido graxo de soja foi realizado, porém agora com a finalidade de obter a amostra de

emulsão oleosa. Foram realizados vários experimentos nas melhores condições experimentais até obter a quantidade necessária de amostra para realizar todas as análises propostas, já que a quantidade percentual de resíduo obtido em cada experimento é pequena. Então, o material obtido em cada experimento foi colocado num funil de separação para a separação das três fases por decantação. Após 12 horas a fase aquosa e a emulsão oleosa (resíduo do processo de acidulação da borra) foram recolhidas separadamente em frascos e conservadas em geladeira.

Imediatamente, parte da amostra de emulsão oleosa foi encaminhada à Fundação de Ciência e Tecnologia para a determinação do teor de enxofre e poder calorífico. No Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS realizou-se a determinação do teor de cinzas e, posteriormente, estas foram encaminhadas para o Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS para a determinação da composição química das cinzas. Na Central Analítica da UFRGS foram realizadas as análises térmicas da emulsão oleosa em termobalança.

As análises na amostra de emulsão oleosa, resíduo oleoso resultante do processo de acidulação da borra, tiveram o propósito de avaliar a possibilidade de utilização do mesmo como combustível e são descritas a seguir.

- Análise térmica em termobalança:

Com o objetivo de avaliar as perdas de massa da emulsão oleosa sob aquecimento em atmosfera inerte ou oxidante foi realizada análise térmica diferencial (DTA) da emulsão oleosa. A análise foi feita em termobalança (Scientific Rheometric, STA) nas seguintes condições:

- elevação da temperatura desde a temperatura ambiente até 800 °C em atmosfera de ar sintético a taxa de aquecimento de 2 °C/min.
- elevação da temperatura desde a temperatura ambiente até 800 °C em atmosfera inerte (N₂) a taxa de aquecimento de 2 °C/min.

O comportamento da amostra no experimento fornece informações importantes sobre a combustão da mesma. Na análise dos gráficos, a perda de massa ocorrida até 100°C pode ser considerada como umidade. Posteriormente, é liberada a matéria volátil, seguida da matéria carbonosa (*char*). A massa restante no final da análise é a quantidade de cinzas presente na emulsão oleosa.

- Teor de cinzas:

A metodologia empregada na determinação do percentual de cinzas na emulsão oleosa baseia-se no método AOCS Ca 11-55 da American Oil Chemists' Society (2003). Este método determina o resíduo remanescente após a incineração sob as condições específicas do teste.

- Composição da cinza:

A metodologia empregada na determinação da composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa foi espectrometria de fluorescência de raios-X e gravimetria. Os valores foram fornecidos em porcentagem e os resultados são quantitativos. Também foi determinada a composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa para elementos por varredura. Neste caso, os valores foram fornecidos em porcentagem e os resultados são semi-quantitativos. As análises foram feitas pelo Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca RIGAKU RIX 2000, com as seguintes características: tubo de ródio (Rh) com anodo refrigerado, aceleração máxima de 60 kV, corrente máxima 80 mA, limite de potência de 3 kW, cristais analisadores planos (LiF200, LiF 220, Ge, TAP, PET e RX 35), detectores de cintilações e de fluxo (contador proporcional com Argometa), correção de matriz (absorção e *enhancement*) e de *overlap* de picos e condições de análise para elementos pesados de 50 kV, 50 mA e cristal analisador LiF 200.

A preparação da amostra consistiu em obter uma pastilha vítrea com 1 grama de amostra e 7 gramas do fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Utilizou-se 10 gotas do oxidante peridrol e o desmoldante NH_4I .

Os materiais foram fundidos em cadinho de platina durante 3 minutos a 1200 °C originando a pastilha vítrea que foi posteriormente analisada na espectrometria de fluorescência de raios-X.

O Laboratório de Geoquímica possui cerca de 50 padrões com certificação internacional (GOVINDARAJU, 1994) a partir dos quais são construídas as curvas de calibração para cada elemento químico analisado. As curvas de calibração são obtidas a partir dos padrões certificados preparados nas mesmas condições das amostras dos usuários. Tem-se um especial cuidado com o nível de correlação entre os pontos, representada pela equação da curva construída com valores experimentais, cujo índice de correlação é sempre maior ou igual a 0,99.

O conteúdo em voláteis foi determinado por método gravimétrico, denominado de perda ao fogo (P.F.). No método, avalia-se a perda de massa de uma quantidade conhecida de amostra quando submetida a 1025 °C num período de 1 hora (ABNT NBR 8828, 1985).

A integração dos valores das concentrações individuais de cada elemento químico com o valor de perda ao fogo (P.F.) deve compor a totalidade da massa da amostra (100%), sendo que a influência de pequenos erros normalmente leva a resultados muito próximos ao valor ideal de 100%.

- Teor de enxofre total:

A metodologia empregada na determinação do teor de enxofre total na amostra de emulsão oleosa baseia-se no método ASTM D 4239/2008 da American Society of Testing and Materials. Este método determina o teor de enxofre total através da combustão da amostra com detecção por infravermelho do SO₂ formado. A análise foi feita utilizando o equipamento da LECO Corporation, modelo SC-132.

A amostra é queimada num forno em tubo, numa temperatura mínima de operação de 1350 °C, com fluxo de oxigênio para oxidar o enxofre. A umidade e as partículas são removidas do gás através de um sifão (*trap*) preenchido com perclorato de magnésio anidro. O fluxo de gás passa através da célula na qual o dióxido de enxofre é medido por um detector de absorção por infravermelho (IR). O dióxido de enxofre absorve energia IR num comprimento de onda específico dentro do espectro de infravermelho. Enquanto o gás passa através do corpo da célula, a energia absorvida é transmitida para o detector. Todas as outras energias IR são eliminadas por um filtro de comprimentos de ondas antes de chegar ao detector. Então, a absorção da energia IR pode ser atribuída somente ao dióxido de enxofre cuja concentração é proporcional a mudança de energia no detector. Os instrumentos são calibrados pelo uso de materiais de referência certificados, ou seja, com um teor de enxofre conhecido.

- Poder calorífico:

A metodologia empregada para a determinação do poder calorífico superior, por bomba calorimétrica, na amostra de emulsão oleosa baseia-se no método ASTM D 5865/2007 da American Society of Testing and Materials.

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.

O calorímetro usa um microprocessador para registrar a temperatura final e a temperatura inicial e faz uma correção devido à perda de calor durante a elevação da temperatura.

O poder calorífico pode ser usado para determinar o conteúdo calorífico total de uma quantidade de amostra e serve para sua avaliação comercial, ou seja, quanto maior o conteúdo calorífico, maior seu valor comercial.

O poder calorífico também pode ser usado para avaliar o poder calorífico *versus* o teor de enxofre a fim de verificar se o combustível em questão atende a legislação quanto aos limites de emissão. Esse procedimento deve ser realizado nas amostras que contenham enxofre. A análise do teor de enxofre deve ser realizada de acordo com o método ASTM D 4239/2008 para a determinação da massa percentual de enxofre e também para efetuar a correção em relação ao enxofre no cálculo do poder calorífico.

3.2.6. Caracterização da água ácida

A fração aquosa obtida no procedimento descrito no item anterior foi encaminhada à Econsulting Projetos e Consultoria Ambiental Sociedade Simples Ltda., localizada na cidade de Viamão – RS. A amostra de água ácida foi coletada pelo laboratório e armazenada a 4 °C.

A realização das análises na amostra de água ácida teve o objetivo de propor uma metodologia adequada para o tratamento deste efluente líquido do processo de acidulação da borra de soja e são descritas a seguir. Foram realizadas as determinações do teor de enxofre total, teor de nitrogênio, teor de óleos e graxas, DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e pH descritas a seguir.

- DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxigênio):

A metodologia empregada na determinação da demanda bioquímica de oxigênio na amostra de água ácida baseia-se no método SMWW 5210 B. da Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).

A demanda bioquímica de oxigênio é a quantidade de oxigênio molecular necessária para a oxidação de substâncias biologicamente oxidáveis nas condições do ensaio. O método consiste em encher com a amostra, até transbordar, um frasco hermético e de tamanho específico e incubar a 20 ± 1 °C por cinco dias. O oxigênio dissolvido é medido inicialmente e depois da incubação e a DBO₅ é determinada pela diferença entre a demanda de oxigênio inicial e final. A demanda de oxigênio inicial é determinada logo após a diluição da amostra e a diferença entre as concentrações de oxigênio dissolvido no início e no fim do período de incubação é a medida da DBO₅.

- DQO (Demanda Química de Oxigênio):

A metodologia empregada na determinação da demanda química de oxigênio na amostra de água ácida baseia-se no método SMWW 5220 C. da Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), método titulométrico com refluxo fechado.

A demanda química de oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar, quimicamente, a matéria orgânica passível de oxidação nas condições empregadas pelo método. O método consiste em colocar a amostra em refluxo em meio ácido a quente com uma quantidade conhecida e em excesso de dicromato de potássio. Depois da digestão, o dicromato de potássio restante é titulado com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal para determinar a quantidade de dicromato de potássio consumido e a matéria oxidada é calculada em mg O₂ por litro de amostra.

- Fósforo total:

A metodologia empregada na determinação do fósforo total na amostra de água ácida baseia-se no método SMWW 4500-P D. da Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), método colorimétrico com cloreto estanoso.

O método consiste em digerir a amostra a fim de converter todos os compostos de fósforo em ácido molibdofosfórico, o qual é reduzido pelo cloreto estanoso para um complexo azul característico do molibdênio que é determinado colorimetricamente.

- Nitrogênio:

A metodologia empregada na determinação do nitrogênio na amostra de água ácida baseia-se no método SMWW 4500-N_{org} B. da Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), método Kjeldahl titulométrico.

Trata-se da técnica analítica empregada para determinar juntamente nitrogênio orgânico na forma trivalente e amônia livre. Seu princípio é baseado na conversão do nitrogênio orgânico presente na amostra na forma trivalente em sulfato de amônio (sem a remoção prévia da eventual amônia livre existente na amostra) por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de cobre. A amônia livre também é convertida a sulfato de amônio. O material digerido é, em seguida, tratado com tiosulfato de sódio, em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada e recolhida em ácido bórico, tendo sua concentração determinada por titulação com uma solução padrão de ácido sulfúrico.

- Óleos e graxas totais:

A metodologia empregada na determinação de óleos e graxas totais na amostra de água ácida baseia-se no método SMWW 5520 D. da Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), método gravimétrico e extração Soxhlet.

O método consiste em separar óleos e graxas sólidas ou viscosas presentes em amostras líquidas por filtração. Depois da extração com solvente em Soxhlet, o resíduo remanescente após a evaporação do solvente é pesado para determinar o conteúdo de óleos e graxas.

- pH:

A metodologia empregada na determinação do pH da amostra de água ácida baseia-se no método SMWW 4500-H⁺ B. da Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), método eletrometria.

3.2.7. Avaliação das condições operacionais ótimas para a acidulação da borra de soja na unidade piloto

Após a realização de todos os experimentos planejados no reator no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS e determinadas as melhores

condições operacionais para a realização da acidulação da borra de soja, foram realizadas 44 bateladas no reator da unidade piloto instalada na empresa Proquímica a fim de utilizar toda a borra de soja armazenada no tanque de armazenamento de borra.

Para cada batelada, adicionou-se 150 kg de borra no reator e realizou-se a reação nas melhores condições operacionais de concentração de ácido sulfúrico e temperatura determinadas nos experimentos realizados anteriormente. A velocidade do agitador do reator na unidade piloto era fixa de 65 rpm, portanto essa variável não pode ser alterada. Manteve-se o material no reator por aproximadamente 2 horas, nas condições estabelecidas, para garantir a finalização do processo de acidulação da borra. Então, o material foi transferido para o decantador por gravidade.

O insumo utilizado para o processamento da borra de soja na unidade piloto na empresa Proquímica foi o ácido sulfúrico concentrado (98%), grau industrial, da empresa SuperQuímica.

Foram realizadas quatro bateladas por dia e transferidas para o decantador. O material foi deixado em repouso durante a noite para a separação das três fases: aquosa, emulsão oleosa e ácido graxo de soja. No dia seguinte, as fases foram armazenadas separadamente. Este procedimento foi realizado durante onze dias úteis até finalizar o processamento de toda a borra contida no tanque de armazenamento de borra. Ao final, foram contabilizadas as quantidades obtidas de ácido graxo de soja (produto com valor agregado), da emulsão oleosa (resíduo do processo de acidulação) e da água ácida (efluente do processo).

Posteriormente, o ácido graxo de soja foi transferido para um decantador maior, fora da unidade piloto e foi lavado com 50% do volume de água fervente para a remoção do ácido sulfúrico residual e de alguma impureza solúvel em água. As fases aquosa e oleosa foram separadas por decantação. A água de lavagem foi descartada. Repetiu-se o processo de lavagem.

O ácido graxo de soja e a emulsão oleosa foram adicionados na quantidade percentual de 10% a um óleo combustível para caldeira tradicionalmente comercializado pela empresa a fim de possibilitar o aproveitamento desses produtos, pois o ácido graxo de soja não pode ser comercializado para empresas produtoras de ração devido ao fato da empresa Proquímica Indústria e Serviços Ltda. ainda não possuir o selo do Serviço de Inspeção Federal (SIF), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para comercialização de componente para ração animal. O efluente líquido foi transferido para a Central de Tratamento de Efluentes Líquidos (CETTREL), localizada na cidade de Porto Alegre – RS, para realização do tratamento de efluentes.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho, bem como a discussão dos mesmos e sua relevância em relação ao processo de acidulação da borra para obtenção de ácido graxo de soja.

Dentro deste contexto, são apresentados os resultados referentes à caracterização da matéria-prima (borra), dos produtos (ácido graxo de soja e emulsão oleosa), bem como as análises do efluente líquido (água ácida).

4.1. Caracterização da borra de soja

As determinações analíticas dos teores de ácidos graxos totais, cinzas, óleo neutro, umidade e voláteis, matéria insaponificável, ácidos graxos livres, ácidos graxos oxidados, solúveis e insolúveis em álcool e pH foram realizadas conforme os métodos citados no capítulo anterior. O teor de ácidos graxos totais teve uma importância fundamental nesta etapa do trabalho, pois nele estão baseadas as conclusões referentes ao potencial de utilização do resíduo como matéria-prima para a obtenção de ácidos graxos.

A tabela 4.1 apresenta os resultados médios das análises químicas realizadas em triplicata numa amostra de borra de soja. Uma vez caracterizada a borra, todos os experimentos relativos ao processo de acidulação foram realizados com este mesmo resíduo.

Tabela 4.1: Caracterização da borra 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 ácido oléico (%)	15,5
Ácidos graxos oxidados (%)	0,5
Insolúveis em álcool (%)	1,8
Solúveis em álcool (%)	28,9
pH a 25°C	7,37

De acordo com estes resultados, observa-se que o teor de ácidos graxos totais de 27,6% em massa indica a possibilidade de recuperação dos mesmos visando o seu emprego direto como componente para rações animais, como coletor de apatita ou como matéria-prima para a produção de biodiesel e, após purificação, para a indústria química geral.

A borra de soja pode conter até 50% de ácidos graxos totais (SWERN, 1982), praticamente o dobro da concentração de ácidos graxos totais encontrada na borra de soja utilizada neste trabalho. Nos trabalhos desenvolvidos por Wang (2007) e Hass (2005), as concentrações de ácidos graxos totais encontradas nas borras utilizadas para a obtenção de óleo ácido foram, respectivamente, 35,0 e 46,1%. Comparativamente, estas borras possuem um teor de ácidos graxos totais superior ao encontrado na borra em estudo. Quanto maior a concentração de ácidos graxos totais na borra de soja, maior a quantidade de produto (ácido graxo de soja) obtido e menor quantidade de efluente (água ácida), por unidade de borra de soja acidulada.

A determinação do teor de ácidos graxos expressos como ácido oléico (15,5%) foi necessária para a 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 oléico.

O resultado obtido para o teor de ácidos graxos totais engloba além dos ácidos graxos saponificados, o óleo neutro e a matéria graxa insaponificável. Os teores de óleo neutro e matéria insaponificável foram baixos (1,5% e 1,0% em massa, respectivamente), portanto a matéria graxa predominante é constituída de sais de sódio de ácidos graxos (sabões). O teor de ácidos graxos oxidados também foi baixo, 0,5% em massa. Os resultados obtidos na caracterização da borra refletem a boa qualidade da matéria-prima utilizada para a realização dos experimentos.

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. Nos trabalhos desenvolvidos por Wang (2007) e Hass (2005), os teores de umidade e voláteis encontrados nas borras

utilizadas para a obtenção de óleo ácido foram, respectivamente, 47,0 e 44,2%. Comparativamente, estas borras possuem um teor de umidade e voláteis consideravelmente inferior ao encontrado na borra de soja utilizada neste trabalho.

A borra contém alto teor de água (WOERFEL, 1981; HONG, 1983), ou seja, é característica da borra de soja a elevada quantidade percentual de água na sua composição (em torno de 50%). Por outro lado, a presença do alto teor de água facilita o bombeamento da mesma, já que a borra, a temperatura ambiente, apresenta uma consistência pastosa ou firme e é difícil de manusear (DOWN, 1998).

A quantificação do teor de cinzas tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes na borra de soja. O teor de cinzas obtido foi de 4,8% em massa. Esse material é parte do resíduo que está presente na emulsão oleosa e/ou no efluente líquido (água ácida) após a acidulação da borra e obtenção dos ácidos graxos.

A matéria insolúvel em álcool constitui a maioria dos sais alcalinos tais como carbonatos, boratos, silicatos e fosfatos, bem como sulfatos e gomas existentes na borra de soja, isto é, são resíduos que também estão presentes na emulsão oleosa e no efluente líquido (água ácida) após a acidulação da borra e obtenção dos ácidos graxos. Já a matéria solúvel em álcool é constituída principalmente de sabões anidros. A boa qualidade da borra utilizada para a realização dos experimentos também é confirmada em função do baixo teor de insolúveis em álcool (1,8% em massa) e do alto teor de solúveis em álcool (28,9% em massa).

A partir do valor de pH obtido e apresentado na tabela 4.1 é possível concluir que no processo de refino do óleo de soja, durante a etapa de neutralização, foi utilizado hidróxido de sódio em excesso para a neutralização dos ácidos graxos livres existentes no óleo.

4.2. Análise dos resultados dos experimentos de acidulação da borra de soja

Neste trabalho, estudou-se como a quantidade percentual da fase emulsão oleosa resultante da acidulação dos sabões contidos na borra de soja é afetada pelas variáveis: relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão, temperatura e velocidade do agitador do reator. A quantidade percentual da fase emulsão oleosa, a concentração de H_2SO_4 e a temperatura são parâmetros importantes na acidulação da borra, influenciando no rendimento e na qualidade do ácido graxo de soja obtido.

A tabela 4.2 apresenta os valores utilizados no planejamento e a resposta quantidade percentual da fase emulsão oleosa (Y), pH do ácido graxo e a presença ou não de sal no fundo do tubo de centrífuga.

A formação de sal no fundo do tubo de centrífuga foi observada nos experimentos cujo pH do ácido graxo foi igual ou inferior a 4,0. O sal é formado em sua

maioria por sulfatos. Este comportamento pode ser explicado pelo depósito dos sais que não foram solubilizados no rejeito aquoso obtido após a acidulação. Quando o rendimento da acidulação da borra foi alto, ocorreu maior formação de sais, sendo que, neste caso, o limite de solubilidade destes sais foi ultrapassado, provocando o depósito dos mesmos no fundo do tubo de centrifuga.

Tabela 4.2: Quantidades percentuais da fase emulsão oleosa obtidas no estudo da acidulação da borra de neutralização do óleo de soja

Ensaio	x1	x2	x3	y1	y2	pH		Sal no fundo do tubo de centrifuga
	Rel. molar H ₂ SO ₄ /sabão	Temperatura (°C)	Velocidade (rpm)	Emulsão oleosa %		Ácido graxo de soja		
1	0,60	60	40	15	16	4,95	5,05	Não
2	0,75	60	40	7	7	3,94	3,98	Sim
3	0,90	60	40	2	3	2,41	2,55	Sim
4	0,60	75	40	13	10	5,03	5,09	Não
5	0,75	75	40	2	3	3,50	3,95	Sim
6	0,90	75	40	2	3	2,18	2,06	Sim
7	0,60	90	40	10	13	5,19	5,01	Não
8	0,75	90	40	2	3	3,80	3,63	Sim
9	0,90	90	40	4	3	2,43	2,21	Sim
10	0,60	60	65	14	11	4,91	4,88	Não
11	0,75	60	65	6	7	3,97	3,65	Sim
12	0,90	60	65	3	3	2,34	2,02	Sim
13	0,60	75	65	12	10	5,13	4,96	Não
14	0,75	75	65	2	3	3,85	3,98	Sim
15	0,90	75	65	2	2	1,88	2,18	Sim
16	0,60	90	65	14	13	5,02	4,98	Não
17	0,75	90	65	2	4	3,88	3,63	Sim
18	0,90	90	65	4	3	2,60	2,18	Sim

Conforme as condições utilizadas na acidulação da borra de soja, a quantidade percentual da fase emulsão oleosa variou de 2 a 16%. Na figura 4.1 pode-se observar esta variação.



Figura 4.1: Comparação entre os resultados extremos obtidos para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa

A partir dos resultados dos 36 experimentos foi realizada a análise de variância para os experimentos em questão apresentada na tabela 4.3. Como pode ser observado

nesta tabela, verifica-se que o efeito da relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão foi altamente significativo ($p < 0,000001$ e $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$). Já o efeito da temperatura foi menos significativo e a interação do efeito relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão com a temperatura foi ainda menos significativo. O efeito da velocidade do agitador do reator e os efeitos de interação entre a velocidade do agitador e a relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão, assim como entre a velocidade do agitador e a temperatura não foram significativos ($p > 0,05$ e $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$).

Tabela 4.3: Análise de variância do percentual de emulsão oleosa

Causas	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	F _{tab}	p - valor
x1	680,3889	2	340,1944	242,7333	3,4434	0,000000
x2	38,3889	2	19,1944	13,6955	3,4434	0,000137
x3	0,2500	1	0,2500	0,1784	4,3009	0,676870
x1*x2	25,4444	4	6,3611	4,5387	2,8167	0,007975
x1*x3	0,5000	2	0,2500	0,1784	3,4434	0,837824
x2*x3	5,1667	2	2,5833	1,8432	3,4434	0,181927
Resíduos	30,8333	22	1,4015			
Total	780,9722	35				

% variação explicada (R^2) = 96,05

Foi fixado o nível de significância $\alpha = 0,05$ (5%), atestando a significância dos resultados com 95% de confiança para a variável de resposta. A decisão dos efeitos significativos foi feita em termos do p-valor (nível descritivo ou probabilidade de significância), conforme o p-valor seja, respectivamente, menor que o nível α , de significância, estabelecido a priori.

Na tabela 4.4 são apresentados os coeficientes de regressão juntamente com os resultados dos testes t e F . Os coeficientes de regressão calculados são os valores estimados dos três efeitos principais e dos efeitos de interação. Estes são valores estimados, pois para serem valores populacionais é necessário realizar um número infinito de experimentos.

Tabela 4.4: Coeficientes de regressão para a resposta Y (%)

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(22)	p - valor	Lim. Conf. - 95%	Lim. Conf. 95%
Média	6,47	0,20	32,80	0,00000	6,06	6,88
x1 (L)	-4,88	0,24	-20,17	0,00000	-5,38	-4,37
x1 (Q)	-1,85	0,21	-8,86	0,00000	-2,29	-1,42
x2 (L)	-0,79	0,24	-3,28	0,00345	-1,29	-0,29
x2 (Q)	-0,85	0,21	-4,08	0,00049	-1,29	-0,42
x3 (L)	-0,08	0,20	-0,42	0,67687	-0,49	0,33
x1 (L) x2 (L)	0,56	0,30	1,90	0,07054	-0,05	1,18
x1 (L) x2 (Q)	0,28	0,26	1,10	0,28438	-0,25	0,81
x1 (Q) x2 (L)	-0,91	0,26	-3,54	0,00186	-1,44	-0,37
x1 (Q) x2 (Q)	-0,20	0,22	-0,92	0,37007	-0,66	0,26
x1 (L) x3 (L)	0,13	0,24	0,52	0,61013	-0,38	0,63
x1 (Q) x3 (L)	0,06	0,21	0,30	0,76801	-0,37	0,50
x2 (L) x3 (L)	0,46	0,24	1,90	0,07108	-0,04	0,96
x2 (Q) x3 (L)	-0,06	0,21	-0,30	0,76801	-0,50	0,37

Os parâmetros do modelo relação molar ácido/sabão (linear e quadrático), temperatura (linear e quadrático) e interação da relação molar ácido/sabão (quadrático) e temperatura (linear) foram significativos, podendo-se elaborar um modelo com as variáveis codificadas:

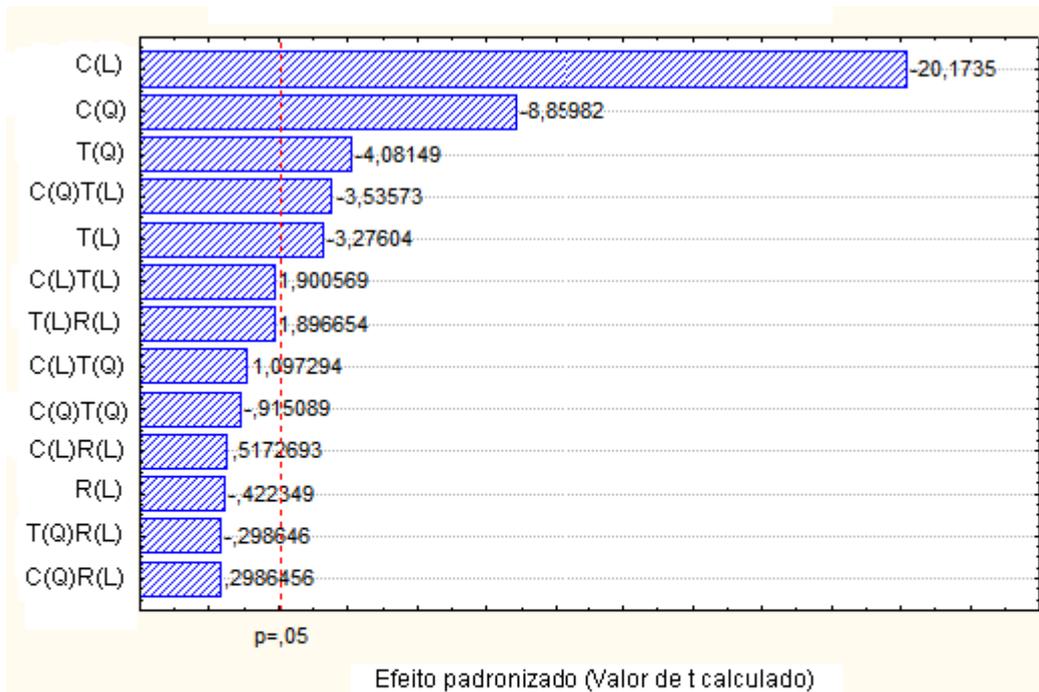
$$Y = 6,47 - 4,88*(x1) - 1,85*(x1^2) - 0,79*(x2) - 0,85*(x2^2) - 0,91*(x1^2)*(x2)$$

As variáveis codificadas são os valores (-1, 0 e +1) que substituem os verdadeiros valores dos níveis dos fatores, de acordo com o delineamento experimental do planejamento fatorial completo mostrado na Tabela 3.2 do capítulo anterior.

De acordo com o modelo, a estimativa para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa é 6,41% quando a variável codificada para a relação molar ácido/sabão é igual a zero (valor real = 0,75) e a variável codificada para a temperatura é igual a -1 (valor real = 60°C). Nestas condições de operação, as quantidades percentuais da fase emulsão oleosa com a velocidade do agitador de 40 rpm foram 7% nos dois experimentos, 6% no experimento com a velocidade do agitador 65 rpm e 7% na repetição deste último experimento.

Através do diagrama de Pareto (figura 4.2) foi possível comparar melhor os valores de t_{calc} com o valor de $t_{tab} = \pm 2,07$. Os valores absolutos de t_{calc} , também denominados de efeitos padronizados, fornecem as alturas das barras que, por sua vez, são dispostas de modo decrescente. O valor de t_{tab} fornece o valor a partir do qual os efeitos são significativos. Os 22 graus de liberdade da variável aleatória t foram determinados pelos 22 graus de liberdade do resíduo.

Na figura 4.3 é possível comparar os valores experimentais com os previstos pelo modelo para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa.



C - Concentração de ácido sulfúrico
 T - Temperatura
 R - Rotação do agitador
 L - Efeito Linear
 Q - Efeito Quadrático

Figura 4.2: Diagrama de Pareto para a acidulação da borra de soja

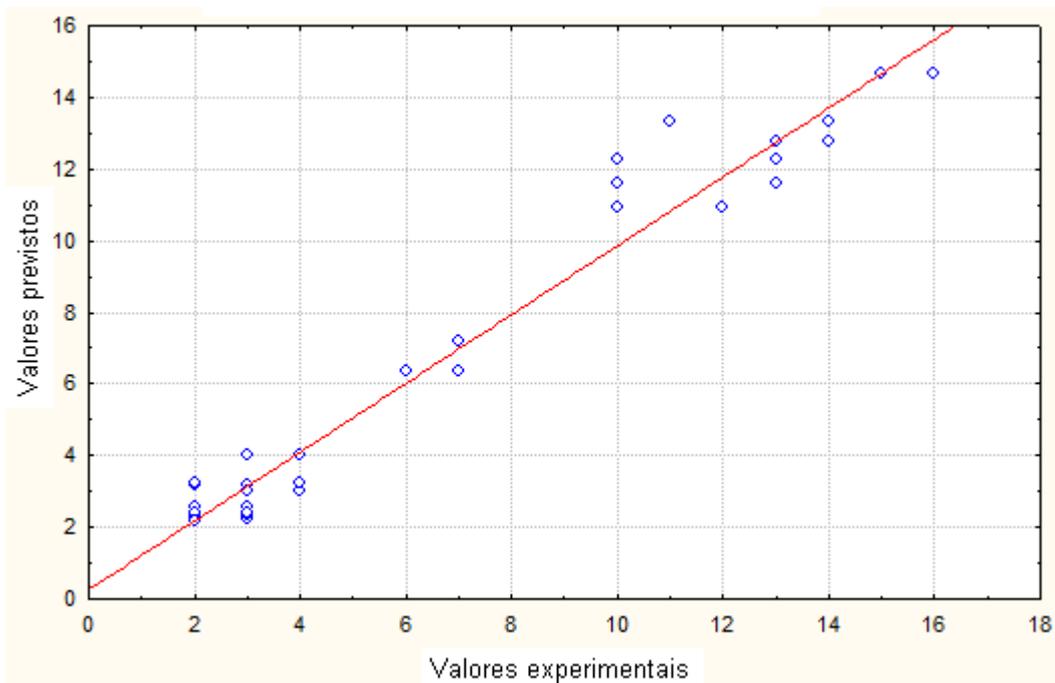
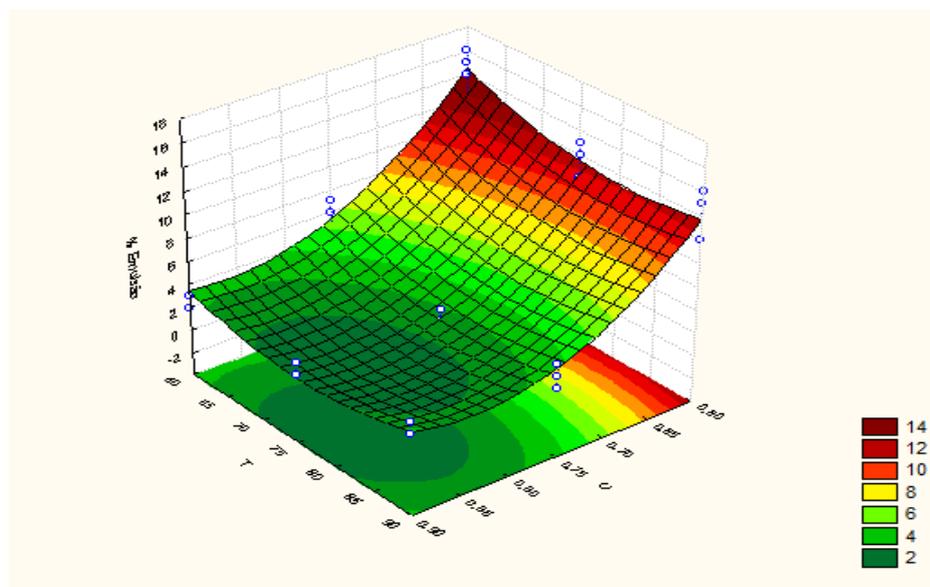


Figura 4.3: Comparação entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa

A porcentagem de variação explicada pelo modelo foi de 96,05%. Esse resultado indica uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo.

Na figura 4.4 é apresentado o gráfico da superfície de resposta para a quantidade percentual da fase emulsão oleosa em função da relação molar entre o ácido sulfúrico e o sabão e da temperatura. Nesta figura, observa-se que se mantendo a relação molar ácido sulfúrico/sabão constante, a variação da temperatura afeta a quantidade percentual da fase emulsão oleosa e vice-versa.



C - Relação molar ácido sulfúrico/sabão

T - Temperatura (°C)

Figura 4.4: Efeito da relação molar ácido sulfúrico/sabão e da temperatura sobre a quantidade percentual da fase emulsão oleosa

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 adição de maior quantidade de ácido sulfúrico à borra de soja, acima da relação molar de H_2SO_4 /sabão igual a 0,84, concomitantemente com o aumento da temperatura da massa reacional, acima de 78 °C, não diminui a quantidade percentual da fase emulsão oleosa, pois a totalidade dos sabões existentes na borra foram acidulados e o equilíbrio reacional foi atingido.

No presente estudo, o efeito da velocidade do agitador do reator não é significativo, pois o tempo de reação nos experimentos de acidulação da borra de soja foi suficiente para que o equilíbrio reacional fosse atingido.

4.3. Caracterização do ácido graxo de soja

As determinações analíticas dos teores de ácidos graxos totais, umidade, matéria insaponificável, índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxidos, índice de iodo, densidade e pH foram realizadas conforme os métodos citados no capítulo anterior. A determinação do teor de ácidos graxos totais no produto obtido foi fundamental para a avaliação da eficácia da metodologia utilizada para a obtenção dos ácidos graxos a partir da borra de soja. Através do resultado do teor de ácidos graxos totais (95,2%) na amostra do produto obtido é possível concluir que a metodologia utilizada foi eficiente.

A tabela 4.5 apresenta os resultados das análises químicas realizadas no produto obtido (ácido graxo de soja).

Tabela 4.5: Caracterização do ácido graxo de soja

Análises	Ácidos graxo de soja	Resultados
Umidade (%)		0,91
Ácidos graxos totais (%)		95,2
Índice de acidez (mg KOH/g)		194
Índice de peróxidos (meq/kg)		4,71
Índice de saponificação (mg KOH/g)		209
Matéria insaponificável (%)		3,5
Índice de iodo		116,4
Densidade relativa a 20/20°C		0,9073
pH da solução aquosa 1:1, a 25°C		6,52

Na tabela 4.6 é realizada uma comparação entre os parâmetros do produto obtido a partir da borra e os parâmetros necessários para a utilização desse produto diretamente como componente de ração para frangos (COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL, 2005) e como coletor de apatita na mineração (OLIVEIRA, 2005).

Tabela 4.6: Parâmetros do produto obtido e do solicitado nas aplicações para componente de ração e coletor de apatita

Parâmetros	ÁCIDO GRAXO DE SOJA		
	Componente para ração	Coletor de apatita	Produto obtido
Umidade (máximo) (%)	1,0	2,0	0,91
Matéria insaponificável (%)	5,0	-	3,5
Ácidos graxos totais (mínimo) (%)	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 (máximo) (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

Analisando-se as tabelas 4.5 e 4.6 verifica-se que o produto obtido pode ser utilizado diretamente nas duas aplicações. A utilização do ácido graxo de soja como componente para ração exige um teor de ácidos graxos totais superior a 94,0%. Como comentado anteriormente, o resultado de 95,2% de ácidos graxos totais para o produto obtido, comprova a eficiência do processo de acidulação da borra de soja realizado, bem como seu potencial de utilização como componente de ração para frangos.

Hass (2005) e Wang (2007) obtiveram óleo ácido de soja, utilizando como matéria-prima borra de soja, para a produção de biodiesel. O teor de ácidos graxos totais no óleo ácido obtido por Hass (2005) foi de 96,2%. Wang (2007) obteve óleo ácido com um teor de ácidos graxos totais de 94%. De acordo com o resultado apresentado nas tabelas 4.5 e 4.6 para o teor de ácidos graxos totais no óleo ácido obtido, conclui-se que o mesmo pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Os teores de umidade e matéria insaponificável são as impurezas existentes no produto que devem ser controladas. O produto obtido apresentou 0,91% de umidade e 3,5% de matéria insaponificável. Esses resultados são inferiores aos exigidos ao produto para as duas aplicações citadas.

Através da análise do índice de peróxido é possível determinar o nível de degradação do material graxo. A determinação desse parâmetro não é exigida nas aplicações em questão, porém sua avaliação foi realizada para a verificação de substâncias provenientes da oxidação dos ácidos graxos. Através do baixo valor obtido para o índice de peróxido (4,71 meq/1000g) é possível constatar a boa qualidade do produto, mesmo tendo sido obtido a partir de um resíduo (borra de soja).

O índice de iodo é a medida da insaturação dos ácidos graxos. Esse índice é característico da oleaginosa, nesse caso, a soja. Como o ácido graxo foi obtido a partir da borra de soja e o valor do índice de peróxidos foi baixo, indica que não houve significativa oxidação das ligações duplas. O resultado do índice de iodo para o produto obtido está dentro das faixas de valores solicitados para as aplicações como componente de ração para frangos e também como coletor para uso na mineração.

Os índices de acidez e saponificação também são característicos da oleaginosa soja. Obviamente, o método de obtenção dos ácidos graxos também interfere nos valores desses índices. O índice de acidez é definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de material graxo. Quanto maior o índice de acidez, maior a quantidade de ácidos graxos livres. Já o índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar um grama de matéria graxa. Maiores valores obtidos para o índice de saponificação levam a uma indicação de maior potencial para a utilização do material na confecção de sabões o que é especialmente importante na utilização do produto como coletor de apatita. Os resultados para os dois índices foram muito bons e ficaram dentro das faixas exigidas comprovando novamente a boa qualidade do produto obtido para utilização nas duas aplicações.

Além disso, Hass (2005) obteve óleo ácido de soja com índice de acidez igual a 194,2 mg KOH/g. Analisando-se as tabelas 4.5 e 4.6 em relação ao índice de acidez do óleo ácido obtido neste estudo, novamente, conclui-se que o mesmo pode ser utilizado com matéria-prima para a produção de biodiesel.

A densidade do produto obtido foi um pouco inferior à exigida para sua utilização como componente para ração, porém esse resultado não compromete a qualidade do produto obtido devido à pequena diferença observada. Além disso, a metodologia utilizada foi a avaliação da densidade relativa a 20/20°C. No Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2005) não é especificada a temperatura para a determinação da densidade em g/ml.

Em relação ao pH do produto, o resultado obtido (pH 6,52 a 25°C) foi o esperado para ácidos graxos de soja que é em torno de 6,5 (COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL, 2005).

Conforme os resultados obtidos até aqui, é possível observar que as aplicações do produto obtido como componente de ração para frangos, como coletor de apatita na mineração e como matéria-prima para a produção de biodiesel são aplicações nas quais o ácido graxo de soja obtido pode ser utilizado diretamente, sem qualquer operação posterior as já realizadas (acidulação da borra de soja e lavagem do ácido graxo de soja obtido). Porém, o produto em questão, pode ser utilizado também como matéria-prima nos processos de destilação de ácidos graxos. Os ácidos graxos destilados possuem inúmeras aplicações as quais visam atender o mercado alimentício, de tintas e vernizes, de fertilizantes, agroquímicos, plásticos, borrachas, resinas, surfactantes, ésteres, lubrificantes, cosméticos, biocombustíveis, entre outros. Além disso, variadas vantagens caracterizam os ácidos graxos destilados como valiosa matéria-prima básica, sendo imediatamente biodegradável, renovável, além de sua disponibilidade, estabilidade e origem vegetal.

4.4. Caracterização da emulsão oleosa

As determinações analíticas do teor de cinzas e sua composição química, poder calorífico, teor de enxofre total e análise térmica diferencial em termobalança na amostra de emulsão oleosa foram realizadas conforme os métodos citados no capítulo anterior.

A tabela 4.7 apresenta os resultados das análises realizadas na amostra de emulsão oleosa que é o resíduo da acidulação da borra de soja.

Tabela 4.7: 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

O resíduo remanescente após a incineração da amostra sob as condições específicas do teste foi de 8,72%. Segundo Caetano *et al.* (2004), a lenha produz, em média, 2% de cinzas, porém é comum ter-se teores muito variados de geração de cinzas em combustão de biomassa. Em situações normais, pode-se ter entre 1 a 5% de cinzas em relação ao peso absolutamente seco inicial da biomassa.

O poder calorífico superior da amostra de emulsão oleosa foi de 7.650 kcal/kg e o teor de enxofre foi de 0,06%. Segundo Caetano *et al.* (2004), o poder calorífico médio da lenha, considerando-se um teor de umidade de 20%, é de 3.853 kcal/kg, já o poder calorífico superior do óleo BPF A1 é de 10.409 kcal/kg. Apesar do óleo BPF ter um poder calorífico superior ao da lenha, ele representa maior custo operacional para a empresa, tendo em vista o seu próprio custo, além da necessidade de um sistema de lavagem de gases quando da sua utilização como combustível. Isso porque o óleo BPF apresenta em torno de 2% de enxofre, em massa, em sua composição que são responsáveis pela formação dos compostos de enxofre durante o processo de combustão. Estes, por sua vez, podem reagir com o vapor d'água e produzir H_2SO_3 e H_2SO_4 , causando problemas de poluição atmosférica. A vantagem do óleo BPF é de não formar resíduos sólidos. Já a madeira agride menos o meio ambiente por ser isenta de enxofre, gerando, durante sua queima, uma fumaça com menor teor de fuligem e produtos sulfurados, sendo, portanto, menos agressiva. A isto soma-se o fato da lenha ser um recurso energético favorável.

Comparativamente, o teor de enxofre da emulsão oleosa é muito pequeno e, conseqüentemente, todas as vantagens da utilização da lenha como combustível podem ser também atribuídas à emulsão oleosa. Além disso, o poder calorífico da emulsão oleosa é bastante superior ao da lenha.

O passivo gerado pela combustão da emulsão oleosa são as cinzas. A tabela 4.8 apresenta os resultados quantitativos para a composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X e gravimetria por perda ao fogo (P.F.). As concentrações dos elementos nas cinzas foram obtidas a partir da comparação com a curva de calibração para avaliação do teor de cada elemento.

Tabela 4.8: Composição química das cinzas da emulsão oleosa

Cinzas da emulsão oleosa	
Análises	Resultados (%)
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.F.	3,30
Total	100,9

* Obs.: o teor de sulfato foi determinado estequiometricamente a partir do valor do sódio considerando como composto principal da amostra o sulfato de sódio.

A tabela 4.9 apresenta os resultados semi-quantitativos obtidos para a composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa para elementos por varredura determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X. As quantidades dos elementos desta mesma amostra estão descritas na tabela 4.8 e complementam esta determinação.

Os resultados apresentados na tabela 4.9 são ditos semi-quantitativos, pois não foram obtidos a partir de curvas de calibração construídas a partir de padrões. Estes resultados foram obtidos a partir da varredura dos elementos que foram comparados a padrões internos existentes no equipamento. Para confirmação destes resultados, outras metodologias deveriam ser utilizadas, tais como, espectroscopia de massas. Não houve a necessidade de realização de outras análises para determinação da composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa devido ao pequeno número de elementos identificados na varredura, bem como das baixas concentrações dos elementos identificados.

Tabela 4.9: Composição química das cinzas da emulsão oleosa para elementos por varredura

Cinzas da emulsão oleosa	
Análises	Resultados (%)
NiO	0,069
CuO	0,048
ZnO	0,29
SrO	0,19
BaO	1,0
Zr ₂ O ₅	nd
Nb ₂ O ₅	nd
Pb	nd

nd = não detectado

Analisando-se a tabela 4.8, observa-se que o composto principal da amostra de cinzas da emulsão oleosa é o sulfato de sódio. Este é um dos produtos da reação de acidulação entre os sabões e o ácido sulfúrico, pois na neutralização do óleo bruto de soja, os ácidos graxos livres são eliminados utilizando-se soluções alcalinas de hidróxido de sódio.

Os outros compostos encontrados em percentuais mais significativos foram CaO e o P₂O₅ (5,60% e 6,73%, respectivamente). Isto pode ser explicado pelo fato dos fosfolipídios não hidratáveis, presentes no óleo de soja como sais de cálcio e ou magnésio do ácido fosfatídico e da fosfatidiletanolamina, não serem removidos no processo de degomagem (MORETTO e FETT, 1998). Portanto, estes compostos estavam presentes na borra de soja e após o processo de acidulação permaneceram na fase emulsão oleosa; assim como outras substâncias inorgânicas como sais de cálcio e de outros metais, silicatos e fosfatos encontradas no óleo de soja bruto (MORETTO e FETT, 1998).

Em função da composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa, esta foi classificada como resíduo perigoso classe I, de acordo com a ABNT NBR 10004:2004, pois a mesma contém um elevado teor de sulfato de sódio que a classifica como tal.

A comparação das curvas de perda de massa em atmosfera inerte e ar sintético permitem avaliar as proporções de umidade, matéria volátil, resíduo sólido carbonoso (*char*) e de cinzas na emulsão oleosa. A velocidade de perda de massa pode ser analisada a partir da derivada da curva de perda de massa. No gráfico apresentado na figura 4.5 é mostrado o comportamento da amostra em termobalança em atmosfera inerte e ar sintético.

Analisando-se a figura 4.5, observa-se que a emulsão oleosa apresenta aproximadamente 35% de umidade e em torno de 45% de matéria volátil. A quantidade de matéria carbonosa (*char*) é aproximadamente de 10%, bem como a quantidade de

cinzas. O comportamento da derivada da curva de perda de massa apresentou um pico bem definido ($\sim 230^{\circ}\text{C}$) na região de liberação de matéria volátil, indicando o ponto de maior taxa de perda de massa. Observa-se, ainda, que na temperatura de 500°C restou apenas a matéria inerte, que representa a cinza contida na emulsão oleosa.

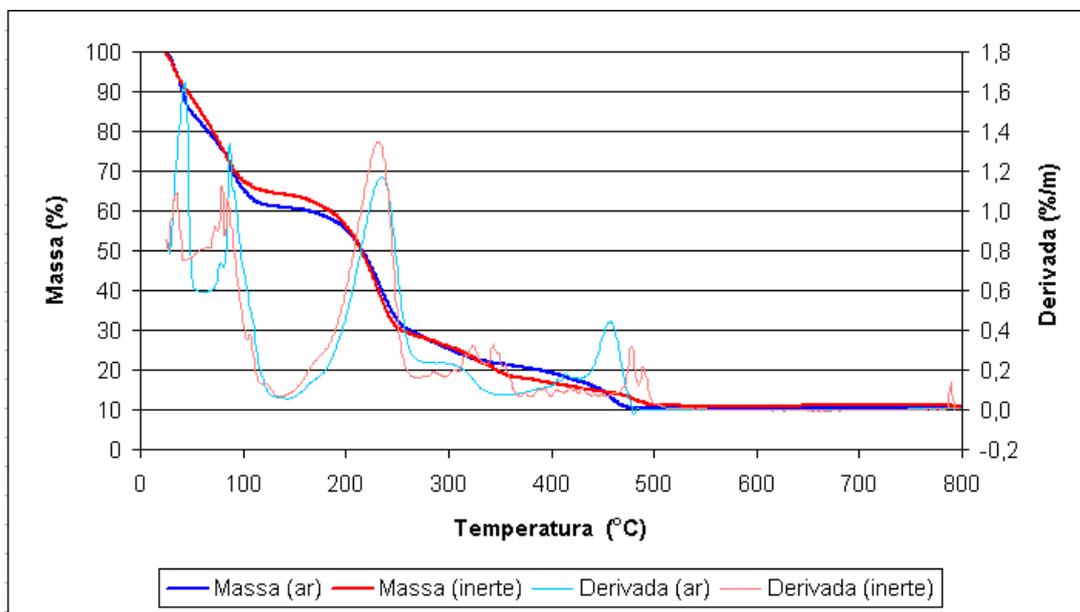


Figura 4.5: Comportamento da amostra de emulsão oleosa em termobalança em atmosfera inerte e ar sintético

4.5. Caracterização da água ácida

As determinações analíticas dos teores de fósforo total, nitrogênio, óleos e graxas, demanda química e bioquímica de oxigênio e pH da amostra de água ácida foram realizadas conforme os métodos citados no capítulo anterior.

A tabela 4.10 apresenta os resultados das análises realizadas na amostra de água ácida que é o efluente do processo de acidulação da borra de soja. A amostra submetida às análises é a fase inferior após a centrifugação do material proveniente do reator, sem diluições com as águas de lavagem. O pH da água ácida era originalmente 3,87. Então, este foi corrigido para um pH mais próximo do neutro com a adição de solução de hidróxido de sódio 1 M. A correção do pH também deve ser realizada no tratamento de efluentes (SOUZA, 2003).

Tabela 4.10: Caracterização da água ácida

Água ácida	
Análises	Resultados
DBO ₅ (mg/L)	10.000
DQO (mg/L)	29.500
pH	7,48
Óleos e graxas (mg/L)	40
Nitrogênio (mg/L)	111,61
Fósforo total (mg/L)	0,263

O objetivo da caracterização da água ácida foi propor soluções no que diz respeito ao tratamento do efluente resultante do processo de acidulação da borra de soja.

A recuperação dos ácidos graxos contidos na borra de soja gera efluentes líquidos, oriundos da própria matéria-prima. Por isso, estes efluentes possuem alta carga orgânica e elevado teor de sulfatos provenientes do ácido sulfúrico utilizado na acidificação da borra. A maior dificuldade encontrada no tratamento deste tipo de efluente é a elevada carga orgânica.

De acordo com SOUZA (2003), uma estação de tratamento de efluentes com lagoa aerada de mistura completa é apropriada para o tratamento aeróbio de efluentes da recuperação de ácidos graxos a partir de resíduos industriais. As lagoas que tem uma zona anaeróbia não são recomendadas por reduzirem os sulfatos a sulfetos. A lagoa aerada de mistura completa evita esta redução. Os sulfetos devem ser evitados, pois estes são tóxicos, corrosivos e causam sérios problemas de odores, sendo que sua toxicidade aumenta com a diminuição do pH, além de impedir a floculação nas estações convencionais de tratamento de efluentes.

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 e apresentava os parâmetros semelhantes ao obtido neste trabalho: DQO de 39.600 mg/L, DBO₅ de 22.000 mg/L, 130 mg/L de óleos e graxas, 1.025 mg/L de nitrogênio total, 730 mg/L de fósforo e pH 7,2. Todos os parâmetros do efluente obtido neste trabalho apresentam valores inferiores aos parâmetros do efluente citado como referência. Segundo o autor, conseguiram-se reduções de DQO muito boas, acima de 70%, utilizando lagoa aerada de mistura completa para o tratamento daquele efluente.

4.6. Análise dos resultados do processamento da borra na unidade piloto

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em escala de bancada visando o estudo das condições de operação a fim de obter as menores quantidades percentuais de emulsão oleosa na acidulação da borra de soja demonstraram que as melhores condições de operação do reator foram:

- relação molar de H_2SO_4 /sabão igual a 0,84 e
- temperatura de 78 °C.

A partir deste resultado, programou-se a operação da unidade piloto, na qual foram processados 6.600 kg de borra de soja nestas condições de operação. A velocidade do agitador do reator na unidade piloto foi fixa de 65 rpm. Foram realizadas 44 bateladas utilizando-se 150 kg de borra de soja e 3,75 litros de ácido sulfúrico comercial (relação molar de H_2SO_4 /sabão = 0,84) em cada batelada, totalizando um consumo de 165 litros de ácido sulfúrico comercial para o processamento de 6.600 kg de borra de soja.

Ao final do processo de decantação e armazenamento, as quantidades de cada fase obtida foram contabilizadas, obtendo-se:

- 135 kg de emulsão oleosa (2,1%);
- 1970 kg de ácido graxo de soja (29,8%);
- 4495 kg de água ácida (68,1%).

O resultado real de 2,1% da fase emulsão obtida após a quantificação das três fases resultantes da acidulação da borra de soja na unidade piloto é muito próxima do resultado estimado pelo método de superfície de resposta (1,2% da fase emulsão oleosa). Portanto, em função dos resultados reais obtidos em escala industrial na unidade piloto, é possível confirmar as condições ótimas de operação determinadas a partir dos experimentos realizados em escala de bancada.

Na figura 4.6 pode-se observar a borra de soja no tanque de armazenamento da unidade piloto.



Figura 4.6: Borra de soja no tanque de armazenamento da unidade piloto

O volume de borra de soja no tanque de armazenamento é, aproximadamente, metade do volume inicial, pois parte desta borra já havia sido processada.

Na figura 4.7 pode-se observar a camada superior correspondente ao ácido graxo de soja no decantador da unidade piloto.



Figura 4.7: Camada superior correspondente ao ácido graxo de soja no decantador da unidade piloto

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

A disponibilidade crescente da borra de neutralização do óleo de soja e demais óleos vegetais, bem como as concentrações dos ácidos graxos existentes nestes resíduos justifica o estudo do seu aproveitamento. A origem das borras e suas condições de processamento são fundamentais para as características de qualidade dos ácidos graxos obtidos. Neste trabalho, houve a preocupação de caracterizar da forma mais completa possível esta matéria-prima que é um material complexo e heterogêneo, difícil de manusear e analisar. A busca pelas melhores condições de operação para a acidulação da borra de soja foi o foco principal deste trabalho; contudo, a caracterização das três fases obtidas não foi menos importante. Através disso, foi possível determinar aplicações para todos os produtos obtidos, inclusive aquele chamado de resíduo do processo de acidulação da borra (emulsão oleosa).

A seguir, são apresentadas as principais conclusões obtidas, bem como, sugestões para trabalhos futuros.

5.1. Conclusões

Através das análises realizadas a fim de caracterizar a borra de soja foi avaliado o potencial de reaproveitamento dos constituintes graxos. De acordo com os resultados, observa-se que o teor de ácidos graxos totais é 27,6% em massa, ou seja, este teor indica a possibilidade de recuperação dos ácidos graxos contidos na borra de soja, visando o seu emprego direto como componente para rações animais, no tratamento de minérios e na produção de biodiesel e, após purificação, para a indústria química em geral. Apesar do teor de ácidos graxos totais na borra de soja estudada ser inferior as concentrações normalmente encontradas (35 – 50%), estes são basicamente ácidos graxos saponificados, pois os teores de óleo neutro, matéria insaponificável e ácidos graxos oxidados foram baixos (1,5%, 1,0% e 0,5% em massa, respectivamente).

O teor de umidade elevado (69,0% em massa) é característico da borra de soja devido ao processo de neutralização dos ácidos graxos livres no refino do óleo. Esse é o

principal inconveniente existente no aproveitamento da borra, pois essa grande quantidade de água é o principal componente do efluente do processo de acidulação e deve ser tratado numa estação adequada de tratamento de efluentes.

Através das realizações e análises dos experimentos envolvendo a acidulação da borra de soja foram avaliadas as condições ótimas de processamento da borra. Na avaliação das condições de processo de acidulação da borra de soja que foi realizada por análise de variância e método de superfície de resposta, observou-se que o efeito da concentração de ácido sulfúrico representada pela relação molar ácido sulfúrico/sabão foi altamente significativo. Já o efeito da temperatura foi menos significativo e o efeito de interação entre a relação molar ácido sulfúrico/sabão e a temperatura foi ainda menos significativo. O efeito da velocidade do agitador do reator e os efeitos de interação entre a velocidade do agitador e a relação molar ácido sulfúrico/sabão, assim como entre a velocidade do agitador e a temperatura não foram significativos.

Observou-se uma boa concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo, já que a porcentagem de variação explicada foi de 96,05%.

Obtiveram-se três fases após centrifugação do material obtido na reação de acidulação da borra de soja: água ácida (camada inferior), emulsão oleosa (camada intermediária) e ácido graxo (camada superior). Mesmo sendo a quantidade de ácido sulfúrico adequada no processo de acidulação da borra, é necessário submeter o ácido graxo obtido a lavagens com água para retirada do excesso de ácido mineral.

Foi comprovado que a fração de ácido graxo é despreendida do sabão a um pH de 4,0 ou menos, evidenciado pela queda de viscosidade e pela formação de sal. O sal observado no fundo do tubo de centrífuga é formado em sua maioria por sulfatos.

Na acidulação da borra de soja, 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, as condições ótimas de operação foram: relação molar de H_2SO_4 /sabão igual a 0,84 e a temperatura de 78 °C pelo método de superfície de resposta. Nessas condições, obteve-se como resultado, 1,2% da fase emulsão oleosa.

A adição de maior quantidade de ácido sulfúrico à borra de soja, acima da relação molar de H_2SO_4 /sabão igual a 0,84, concomitantemente com o aumento da temperatura da massa reacional, acima de 78 °C, não diminui a quantidade percentual da fase emulsão oleosa, pois a totalidade dos sabões existentes na borra foram acidulados e o equilíbrio reacional foi atingido.

O efeito da velocidade do agitador do reator não é significativo, pois o tempo de reação nos experimentos de acidulação da borra de soja foi suficiente para que o equilíbrio reacional fosse atingido.

O rendimento significativo obtido na reação de acidulação 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. O resultado obtido é um avanço em relação ao aquecimento normalmente aplicado nesse tipo de reação (90 – 130 °C) para conversão dos sabões em ácidos graxos. Além disso, nesta condição, não há formação excessiva de espuma que também dificulta o processo industrial.

Através das análises realizadas a fim de caracterizar o ácido graxo de soja foram avaliadas as características de qualidade do produto obtido, bem como suas possíveis aplicações. O ácido graxo de soja obtido com um teor de ácidos graxos totais de 95,2% em massa comprovou a eficiência do processo de acidulação da borra de soja realizado, sendo este produto adequado para utilização como componente para ração e para a produção de biodiesel, já que exige um teor de ácidos graxos totais superior a 94,0%.

Os demais resultados das análises realizadas com o ácido graxo de soja também comprovam a eficiência do processo de acidulação da borra de soja realizado e a qualidade do produto obtido. Especialmente o baixo índice de peróxido e o índice de iodo característico comprovaram a excelente qualidade do produto obtido. Obviamente, a conservação destas características depende das condições de armazenamento, sendo ideal em atmosfera inerte.

As características de qualidade do produto obtido garantem sua aplicação como componente para ração de frangos de corte, no tratamento de minérios e na produção de biodiesel, bem como aplicações em diversos ramos da indústria química após processo de purificação por destilação a vácuo.

Através das análises realizadas a fim de caracterizar emulsão oleosa foi possível determinar uma aplicação para esse resíduo do processo de acidulação da borra de soja. O elevado poder calorífico (7.650 kcal/kg) e baixo teor de enxofre (0,06% em massa) da fase emulsão oleosa, torna este resíduo um combustível adequado para o uso em caldeiras onde a lenha e o óleo BPF são normalmente utilizados. Especialmente, a emulsão oleosa apresenta um teor de enxofre muito menor que o óleo BPF, gerando durante sua queima, gases com menor teor de fuligem e produtos sulfurados, sendo, portanto, menos agressiva ao meio ambiente.

O teor de cinzas de 8,72% em massa é comparável aos teores de cinzas gerados na combustão de outras fontes de biomassa. Em função da composição química da amostra de cinzas da emulsão oleosa, esta foi classificada como resíduo perigoso classe I, de acordo com a ABNT NBR 10004:2004.

Durante a queima, o ponto de maior taxa de perda de massa da emulsão oleosa ocorre na temperatura de aproximadamente 230°C, representando em torno de 45% da massa total.

Através das análises realizadas a fim de caracterizar a água ácida, foi possível sugerir uma forma adequada de tratamento deste efluente líquido numa estação de tratamento de efluentes. De acordo com a caracterização do efluente líquido gerado através das análises realizadas, pode-se concluir que este possui alta carga orgânica. Estudos anteriores mostram que uma estação de tratamento de efluentes com lagoa aerada de mistura completa é apropriada para o tratamento aeróbio de efluentes da recuperação de ácidos graxos a partir de resíduos industriais.

A realização de 44 bateladas na unidade piloto para a obtenção de ácido graxo de soja utilizando as condições ótimas de processamento da borra obtidas em laboratório corresponde à validação de todo trabalho realizado. Os resultados obtidos em escala industrial na unidade piloto foram semelhantes aos resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em escala de bancada, confirmando as condições de processo adequadas para a acidulação da borra de soja em escala industrial. Utilizando-se condições de operação de relação molar de H_2SO_4 /sabão igual a 0,84 e temperatura igual a 78 °C, obteve-se como resultado real, após a quantificação das três fases obtidas, 2,1% da fase emulsão oleosa.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são sugeridos temas relacionados ao estudo desenvolvido para trabalhos futuros:

- Purificar os ácidos graxos obtidos no processo de acidulação da borra de soja por destilação a vácuo e identificar a composição dos ácidos graxos destilados.
- Realizar testes com os produtos obtidos no processo de acidulação da borra de soja diretamente ou purificados em aplicações diretas nas indústrias, avaliando o desempenho dos mesmos comparativamente com os produtos obtidos por metodologias tradicionais de produção de ácidos graxos. As aplicações para ácidos graxos são variadas e com o avanço das pesquisas está em ascendência seu uso tanto na indústria alimentícia como na indústria química em geral.
- Realizar estudos com borras de soja provenientes de outras empresas de refino de óleo de soja e também de biodiesel. As características da borra de soja e consequentemente dos ácidos graxos obtidos são dependentes da procedência da borra. Inclusive ocorrem variações na composição da borra devido à sazonalidade na produção do óleo de soja.
- Realizar estudos com outras borras de neutralização de óleos vegetais, além do óleo de soja. Cada oleaginosa tem uma composição diferente de ácidos graxos. O aproveitamento de borras de óleos vegetais oferece uma extensa gama de ácidos graxos diferenciados em características e aplicações.

Referências Bibliográficas

ABNT – NBR 8828 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Material refratário – Análise química de materiais refratários sílico-aluminosos, 1985.

ABNT – NBR 10004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos sólidos – Classificação, 2004.

AOCS Official Method Ca 2c-25 – American Oil Chemists' Society, Moisture and Volatile Matter Air Oven Method, 1997.

AOCS Official Method Ca 5a-40 – American Oil Chemists' Society, Free Fatty Acids, 1997.

AOCS Official Method Ca 6a-40 – American Oil Chemists' Society, Unsaponifiable Matter, 1997.

AOCS Official Method Ca 11-55 – American Oil Chemists' Society, Ash, 2003.

AOCS Official Method Cd 1b-87 – American Oil Chemists' Society, Iodine Value of Fats and Oils Cyclohexane Method, 1997.

AOCS Official Method Cd 3-25 – American Oil Chemists' Society, Saponification Value, 2003.

AOCS Official Method Cd 3d-63 – American Oil Chemists' Society, Acid Value, 2007.

AOCS Official Method Cd 8b-90 – American Oil Chemists' Society, Peroxide Value Acetic Acid-Isooctane Method, 2003.

AOCS Official Method Da 3-48 – American Oil Chemists' Society, Alcohol-Soluble and Alcohol-Insoluble Matter, 2003.

AOCS Official Method G 3-53 – American Oil Chemists' Society, Total Fatty Acids, Oxidized Fatty Acids, Wet Extraction Method, 1997.

AOCS Official Method G 5-40 – American Oil Chemists' Society, Neutral Oil, 1997.

AOCS Official Method G 7-56 – American Oil Chemists' Society, pH of Acidulated Soap Stocks, 1997.

AOCS Official Method To 1a-64 – American Oil Chemists' Society, Specific Gravity, 2003.

AQUINO, J. A.; OLIVEIRA, M. L.; FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: Tratamento de Minérios. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq/MCT, 1998.

ASTM D 4239-08 – Annual Book of American Society of Testing and Materials, Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods, 2008.

ASTM D 5865-07 REV A – Annual Book of American Society of Testing and Materials, Standard Test Methods for Gross Calorific Value of Coal and Coke, 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.

BAZIN, C.; PROULX, P. Distribution of reagents down a flotation bank to improve the recovery of coarse particles, *International Journal of Mineral Processing*, vol. 61, p. 1-12, 2001.

CAETANO, L. Estudo comparativo da queima de óleo B.P.F. e de lenha em caldeiras. Estudo de Caso – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2004.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans ASAE*, v. 44, p. 1429–1436, 2001.

CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol*, v. 35, p. 431–441, 2008.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S. Flotação. In: Ed. Luz, A. B, de et al. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1998, Cap. IX.

CHRISTIE, W. W. Gas Chromatography and Lipids – A Practical Guide. 1. ed. The Oily Press Ltd. Dundee – Scotland, 1994, 307p.

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

CRAUER, L. S. Continuous recovery of acid oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 42, p. 661-663, 1965.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, v. 35, p. 4661–4670, 2007.

DOWN, M. K. Gas chromatographic characterization of soapstocks from vegetable oil refining. *Journal of Chromatography*, Amsterdam, v. 816, p. 185-193, 1998.

FARNESE, A. C. C.; BARROZO, M. A. S. Estudo da influência do tamanho das partículas minerais na flotação da apatita. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

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, p. 135-141, 2002.

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, p. 219-227, 2000.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

- GOVINDARAJU, K. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, vol. 18, Special Issue, p. 1-158, 1994.
- GURR, M. I. Role of Fats in Food Nutrition. Elsevier Applied Science Publishers LTD: London and New York, 1986, 170p.
- 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.
- HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 671–678, 2006.
- HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia: São Paulo, 1989.
- HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 442–447, 2007.
- HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. Caderno de Altos Estudos: Brasília, 2004, 200p.
- HONG, W. M., Quality of byproducts from chemical and physical refining of palm oil and other oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 60, n. 2, p. 269A-273A, 1983.
- JUNG, M. Y.; YOON, S. H.; MIN, D. B. Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 66, p. 118-120, 1989.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R. O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica. Série Estudos e Documentos, CETEM/MCT, 67, 2006.
- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 883–890, 2006.
- KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. Response surface-designs and analyses. New York: Marcel Dekker, Inc, 1987.
- KIMPELL, R. R. Flotation of coarse phosphate particles. *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*, p. 165-168, 1989.
- MAG, T. K.; GREEN, D. H.; KWONG, A. T. Continuous acidulation of soapstock and recovery of acid oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 60, n. 5, p. 1008-1011, 1983.
- MARÍN, J. P.; MATEOS, F. B.; MATEOS P. A. Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles para la fabricación de biodiesel. *Grasas y Aceites*, v. 54, n. 2, p. 130-137, 2003.

- MATIS, K. A. Flotation science and engineering. New York: Marcel Dekker, 1994.
- MORETTO, E.; FETT, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Ed. Varela, 1998.
- MORGAN, E. T.; VIEIRA, S. A composição e a quantidade de gordura nas dietas afetam a eficiência alimentar das aves. In: Encontro de Nutricionistas, II. 1996, Santiago, Anais...Santiago: Pfizer, p. 18-21, 1996.
- NESARETNAM, K.; STEPHEN, R.; DILS, R.; DARBRE, P. Tocotrienols inhibit the growth of human breast cancer cells irrespective of estrogen receptor status. *Lipids*, v. 33, n. 5, p. 461-469, 1998.
- NETO, G. J. Uso de ácidos graxos em alimentação de aves. In: Reunião técnica Nutron, III. 1996, Campinas, Anais. Campinas: Nutron, p. 6-8, 1996.
- OLIVEIRA, C. G. Proposta de Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais – Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- OLIVEIRA, J. A. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de 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, p. 1350-1354, 2008.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to Organic Laboratory Techniques. Orlando: Saunders College Publishing, 3. ed., 1988.
- Portaria N° 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, de 15 de dezembro de 1993.
- QUEIROZ, G. M. Estudo da Cinética de Flotação da Apatita em Coluna. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.
- RED, J. F. P.; ILAGAN-JR, J. B. Fatty acid recovery from soapstock. *US Patent 4118407*, 1978.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1. ed. Campinas, São Paulo: Casa do Pão Editora, 2005. Cap. 5, p. 153 – 159.
- ROHR, R. Óleos e Gorduras Vegetais e seus Subprodutos Protéicos. 4.ed., Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1978.
- SCOTT, D.; SUMMER, C. E.; WILLIAMS, H. C. Process for the production of tocopherol concentrates. *US Patent 5,512,691*, 1996.

SHREVE, R. N., BRINK, D. M., *Indústrias de processos químicos*, 4.ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

SMWW 4500-H⁺ B. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Electrometric Method, 1998.

SMWW 4500-N_{org} B. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Macro-Kjeldahl Method, 1998.

SMWW 4500-P D. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Stannous Chloride Method, 1998.

SMWW 5210 B. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 5-Day BOD Test, 1998.

SMWW 5220 C. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Closed Reflux, Titrimetric Method, 1998.

SMWW 5520 D. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Soxhlet Extraction Method, 1998.

SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M.; Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, *Journal of food Engineering*, v. 30, p. 1-41, 1996.

SONNTAG, N. O. V. Structure and Composition of Fats and Oils. In: SWERN, D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 4. ed. New York: J. Wiley and Sons, 1979, v. 1, p. 1-98.

SONNTAG, N. O. V. Reactions of Fats and Fatty Acids. In: SWERN, D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 4. ed. New York: J. Wiley and Sons, 1979, v. 1, p. 99-176.

SONNTAG, N. O. V. Fat Splitting, Esterification, and Interesterification. In: SWERN, D. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 4. ed. New York: J. Wiley and Sons, 1982, v. 2, p. 97-173.

SONNTAG, N. O. V. Fat Splitting and glycerol recovery. In: JOHNSON, R. W. e FRITZ, E. Fatty Acids in Industry. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989, cap. 2, p. 23-72.

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

SOUZA, N. E.; MATSHUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Ácidos Graxos: Estrutura, Nutrição e Saúde. Arquivos da Apadec, v. 2, p. 102-107, 1998.

STATSOFT, INC. Statistica (data analysis software system) version 7.1, Tulsa, Estados Unidos, 2005.

STRANSKY, K.; JURSIK, T.; VITEK, A. Standard equivalent chain length values of monoenic and polyenic (methylene interrupted) fatty acids. *J. High. Resol. Chromatogr.* v. 30, p. 143-158, 1997.

- SWERN, D. Refining and Bleaching. In: SWERN, D. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 4. ed. New York: J. Wiley and Sons, 1982, v. 2, cap. 4, p. 253-314.
- TAHIN, Q. S. Importância fisiológica e patológica dos ácidos graxos. *Arq. Biol. Tecnol.*, v. 28, p. 335-361, 1985.
- TODD, D. B.; MORREN, J. E. Continuous Soapstock Acidulation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 42, n. 4, p. 172A-178A, 1965.
- TRAHAR, W. J. A rational interpretation of the role of particle size flotation. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 2. n. 8, p. 289-328, 1981.
- VAN KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resource Conservation Recycle*, v. 50, p. 442-458, 2007.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação. Campinas: Ed. Unicamp, 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, p. 1027-1030, 2007.
- 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.
- WILLS, B. A. *Mineral processing technology*, 5th ed., Pergamon Press: New York, 1992.
- 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.
- WOERFEL, J. B. Soybean oil processing byproducts and their utilization. In: ERICKSON, D. R. *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. Champaign: AOCS Press, 1995, cap. 17, p. 297-313.
- YOSHIDA, H.; KAJIMOTO, G.; EMURA, S. Antioxidant effects of d-tocopherols at different concentrations in oils during microwave heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Champaign, v. 70, n. 10, p. 989-995, 1993.
- ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil. *Bioresource Technology*, v. 90, p. 229-240, 2003.
- ZILCH, K. T. By-product Utilization. In: WAN, P. J. *Introduction to Fats and Oils Technology*. Champaign: American Oil Chemists' Society. 2. ed. Cap. 14, 1992, p. 251-266.

Apêndice

Metodologias Analíticas

1. Ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados

A determinação de ácidos graxos totais nas amostras de borra de soja e ácido graxo de soja e a determinação de ácidos graxos oxidados na amostra de borra de soja baseiam-se no método AOCS G 3-53 da American Oil Chemists' Society. O método determina os ácidos graxos totais na amostra, presentes como óleo neutro ou saponificado. A matéria graxa insaponificável na amostra também é incluída. O procedimento para ácidos oxidados neste método determina insolúveis em éter de petróleo, mas solúveis em dietiléter, normalmente referidos como ácidos graxos oxidados. O método é aplicável para borras (sabões).

Materiais:

1. Proveta de vidro de 250 mL com tampa.
2. Erlenmeyer de 300 mL.
3. Papel filtro.
4. Beaker de 400 mL.
5. Funil de separação de 500 mL.
6. Soxhlet de 250 mL.

Reagentes:

1. Hidróxido de potássio alcoólico (50 g de KOH sólido em um litro de etanol 95%).
2. Ácido clorídrico (1:1).

3. Solução indicadora de metilorange 0,1% em água destilada.
4. Éter de petróleo.
5. Dietiléter.

Procedimento para determinação dos ácidos graxos totais:

1. Homogeneizar a amostra e pesar imediatamente.
2. Pesar 8 – 10 g de amostra no Erlenmeyer de 300 mL. Adicionar 50 mL de hidróxido de potássio alcoólico, cobrir com um vidro de relógio e aquecer em banho-maria. Agitar frequentemente e aquecer durante 30 minutos até atingir completa saponificação.
3. Remover o vidro de relógio e continuar aquecendo em banho-maria agitando ocasionalmente para evaporar o álcool. Evitar oxidação, se necessário, adicionar pequena quantidade de água enquanto o álcool é evaporado.
4. Adicionar 100 mL de água destilada e aquecer até o sabão estar completamente dissolvido. Lavar o conteúdo para uma proveta com água destilada quente, tomando o cuidado para não exceder o volume total de 130 mL na proveta.
5. Adicionar 3 -5 gotas de indicador e neutralizar com HCL diluído até obter coloração rósea do indicador metilorange. Então adicionar 1 mL de excesso de ácido. Girar a proveta cuidadosamente para misturar o conteúdo.
6. Resfriar a temperatura de 35°C ou inferior e adicionar 125 mL de éter de petróleo. Os ácidos graxos não precisam estar separados completamente antes da adição do éter. Fechar a proveta, agitar cuidadosamente e esperar a separação da fase com éter.
7. Através do sifão, transferir somente a fase com éter para o funil de separação de 500 mL. Fazer pelo menos mais quatro extrações, usando 25 – 30 mL de éter de petróleo por vez e agitando a proveta vigorosamente por 30 segundos por extração. Fazer extrações até a fase com éter de petróleo ser praticamente incolor. Guardar a fase com água ácida na proveta para a determinação dos ácidos graxos oxidados.
8. Diluir as extrações obtidas com éter de petróleo a 450 mL e misturar agitando cuidadosamente o funil de separação.
9. Filtrar a fase com éter de petróleo diluído. Lavar o filtro de papel com 75 mL de éter de petróleo.
10. Evaporar o éter de petróleo utilizando banho-maria. Finalmente secar os ácidos graxos na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Resfriar em dessecador

até atingir temperatura ambiente e pesar. Repetir o procedimento até obter massa constante. Esta é a massa de ácidos graxos totais.

Procedimento para determinação dos ácidos oxidados:

1. Adicionar 25 – 30 mL de dietiléter na proveta (procedimento 7), agitar cuidadosamente e esperar a separação das fases.
2. Através de um sifão, filtrar a fase com dietiléter através de um papel filtro e transferir para um Soxhlet de 250 mL tarado. Realizar pelo menos mais quatro extrações com 25 – 30 mL de dietiléter por vez, agitando a proveta vigorosamente por 30 segundos por extração. A última extração deve ser praticamente incolor.
3. Filtrar todas as extrações através do mesmo papel filtro e finalmente lavar o papel filtro com dietiléter a fim de reunir todos os ácidos oxidados.
4. Evaporar o dietiléter utilizando banho-maria cuidadosamente. Finalmente secar os ácidos graxos oxidados na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesar. Repetir o procedimento até obter massa constante. Esta é a massa de ácidos graxos oxidados.

Cálculo:

Ácidos graxos totais, % =

$$\frac{M_1 \times 100}{M}$$

Ácidos graxos oxidados, % =

$$\frac{M_2 \times 100}{M}$$

Onde,

M_1 = massa de ácidos graxos totais, em g

M_2 = massa de ácidos graxos oxidados, em g

M = massa da amostra, em g

2. Cinzas

A determinação do percentual de cinzas na borra de soja baseia-se no método AOCS Ca 11-55 da American Oil Chemists' Society. Este método determina o resíduo remanescente após a queima da amostra em forno mufla sob as condições específicas do teste. O método é aplicável para gorduras animais e óleos vegetais e marinhos.

Material:

1. Cadinho de platina de 100 mL.

Procedimento:

1. Aquecer o cadinho no forno mufla a 700 °C, onde deve permanecer pelo período mínimo de uma hora, resfriar, colocar no dessecador e deixá-lo até atingir temperatura ambiente, pesar o cadinho em balança analítica e anotar o valor como M_1 .
2. Adicionar aproximadamente $50 \pm 0,1$ g de amostra homogeneizada e aquecer cuidadosamente em bico de bunsen, promovendo a queima da amostra até completa carbonização.
3. Quando uma quantidade suficiente de amostra estiver suficientemente queimada permitindo a adição de mais amostra, remover a fonte de aquecimento, esperar esfriar e adicionar uma segunda porção de amostra a fim de completar 75 g.
4. Continuar queimando a amostra em bico de bunsen até que esteja completamente carbonizada. Transferir o cadinho para o forno mufla, aquecer a 600 °C por uma hora.
5. Desligar o forno mufla, esperar esfriar, colocar no dessecador até atingir temperatura ambiente. Pesar e repetir aquecimento no forno mufla (procedimento 4) até obter massa constante M_2 .

Cálculo:

O percentual de cinzas é calculado por:

$$\frac{(M_2 - M_1) \times 100}{M}$$

Onde,

M_2 = massa do cadinho com resíduo, em g

M_1 = massa do cadinho, em g

M = massa da amostra, em g

3. Óleo neutro

A determinação de óleo neutro na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS G 5-40 da American Oil Chemists' Society. Este método determina o óleo neutro total, isto é, o óleo insaponificável na amostra. A matéria graxa insaponificável na amostra também é incluída. O método é aplicável para todos os tipos de borras (sabões).

Materiais:

1. Proveta de vidro de 250 mL com tampa.
2. Funil de separação de 500 mL.
3. Beaker de 400 mL.

Reagentes:

1. Solução aquosa de hidróxido de potássio 14%.
2. Álcool etílico 50% (v/v).
3. Álcool etílico 10% (v/v).
4. Éter de petróleo.

Procedimento:

1. Homogeneizar a amostra e pesar imediatamente.
2. Pesar 8 – 10 g de amostra na proveta. Adicionar 125 mL de álcool 50%, 50 mL de éter de petróleo e agitar até obter uma mistura homogênea.
3. Resfriar a 20 – 25°C e adicionar 10 mL de solução aquosa de KOH. Agitar cuidadosamente até estar completamente misturado, mas evitando vigorosa agitação.
4. Adicionar 25 mL de álcool etílico 50% e agitar cuidadosamente até estar completamente misturado. Esperar a separação completa das duas fases (éter/óleo e álcool/álcali). O tempo de contato entre as duas fases não pode ultrapassar trinta minutos.
5. Através de um sifão, transferir a fase éter/óleo para um funil de separação de 500 mL. Fazer pelo menos quatro extrações usando 50 mL de éter de petróleo por extração. Juntar todas as extrações no funil de separação.
6. Lavar com porções de 25 mL de álcool 10%, agitando vigorosamente cada vez até o conteúdo da lavagem ser neutro a fenolftaleína. Três lavagens normalmente são suficientes. Filtrar através de um papel filtro e lavar o papel livre de matéria graxa com éter de petróleo.
7. Colocar o material extraído num beaker previamente seco e resfriado em dessecador. Evaporar o éter num banho-maria. Secar em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesar. Repetir o procedimento até obter massa constante.

Cálculo:

Óleo neutro, % =

$$\frac{M_1 \times 100}{M}$$

Onde,

M_1 = massa de óleo neutro, em g

M = massa da amostra, em g

4. Umidade e voláteis

A determinação da umidade e voláteis nas amostras de borra de soja e de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Ca 2c-25 da American Oil Chemists' Society. Este método determina o teor de umidade e matéria volátil e é aplicável para todos os óleos e gorduras comuns.

Materiais:

1. Cápsula de alumínio.
2. Estufa.
3. Dessecador.
4. Balança analítica.

Procedimento:

1. Pesar analiticamente 5 g de amostra na cápsula de alumínio seca e tarada.
2. Secar em estufa a $130 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Remover da estufa, resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesar.
3. Repetir o procedimento 2 até a perda de massa não exceder a 0,05%.

Cálculo:

Umidade e voláteis, % =

$$\frac{M_1 \times 100}{M}$$

Onde,

M_1 = perda de massa, em g

M = massa da amostra, em g

5. Matéria insaponificável

A determinação da matéria insaponificável nas amostras de borra de soja e ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Ca 6a-40 da American Oil Chemists' Society. A matéria insaponificável 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 alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos. O método é aplicável para óleos e gorduras animais e vegetais.

Materiais:

1. Proveta de vidro graduada de 200 mL com tampa.
2. Erlenmeyer de 200 mL.
3. Funil de separação de 500 mL.
4. Sifão.

Reagentes:

1. Álcool etílico 95%.
2. Solução aquosa de hidróxido de potássio 50%.
3. Éter de petróleo.
4. Solução de hidróxido de sódio 0,02 N.
5. Solução de fenolftaleína 1% em álcool etílico 95% (indicador).

Procedimento:

1. Pesar analiticamente 5 g de amostra completamente homogeneizada no Erlenmeyer. Adicionar 30 mL de álcool etílico 95% e 5 mL de solução de KOH 50%. Manter em ebulição branda e constante com refluxo, por uma hora ou até completa saponificação.
2. Transferir para a proveta e lavar com álcool etílico 95% até completar o volume de 40 mL. Completar a transferência com água destilada até o volume total de 80 mL. Lavar o Erlenmeyer com 5 mL de éter de petróleo e adicionar na proveta. Resfriar o conteúdo a temperatura ambiente e adicionar 50 mL de éter de petróleo.
3. Colocar a tampa, agitar vigorosamente e aguardar a separação das duas fases. Retornar a fase aquosa ao frasco de saponificação.
4. Transferir a fase etérea para o funil de separação de 500 mL.

5. Repetir a extração pelo menos seis vezes, usando porções de 50 mL de éter de petróleo por vez, agitando vigorosamente a cada extração.
6. Lavar o extrato etéreo três vezes, usando porções 25 mL de álcool etílico 10% em água destilada, agitando vigorosamente e remover a fase alcoólica aquosa após cada extração. Continuar lavando com solução de álcool etílico 10% até não aparecer coloração rósea depois da adição de uma gota de solução de fenolftaleína.
7. Transferir a solução etérea para um beaker tarado. Evaporar o solvente em banho-maria e posteriormente em estufa a 75-80°C e pressão não superior a 200 mmHg até massa constante. Resfriar em dessecador e pesar. Anotar a massa como A.
8. Depois de pesado, adicionar ao resíduo 50 mL de álcool 95% morno e neutralizado, contendo indicador fenolftaleína. Titular com NaOH 0,02 N. Utilizando a relação 1 mL de NaOH 0,02 N é equivalente a 0,0056 g de ácido oléico, calcular a quantidade de ácido graxo pela titulação e anotar como B.
9. Conduzir, paralelamente, um ensaio em branco (sem amostra). Anotar como C.

Cálculo:

Matéria insaponificável, % =

$$\frac{[A - (B + C)] \times 100}{M}$$

Onde,

A = massa do resíduo, em g

B = massa de ácidos graxos, em g

C = massa do branco, em g

M = massa da amostra, em g

6. Ácidos graxos livres em ácido oléico

A determinação dos ácidos graxos livres na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS Ca 5a-40 da American Oil Chemists' Society. O método determina a quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra. O método é aplicável para todos os óleos vegetais e marinhos e gorduras animais crus ou refinados.

Materiais:

1. Erlenmeyer de 250 mL.

2. Bureta de 25 mL, classe A, graduada com divisões a cada 0,1 mL.
3. Balança analítica.

Reagentes:

1. Álcool etílico 95%.
2. Solução de fenolftaleína 1% em álcool etílico (indicador).
3. Solução de hidróxido de sódio 0,25 N.

Procedimento:

1. Pesar analiticamente 7 g de amostra no Erlenmeyer de 250 mL.
2. Adicionar 75 mL de álcool neutralizado e 2 mL de indicador.
3. Titular com solução padrão de hidróxido de sódio, agitando vigorosamente até o aparecimento da primeira coloração rósea persistente durante 30 segundos.

Cálculo:

Ácidos graxos livres como oléico, % =

$$\frac{S \times N \times 28,2}{W}$$

Onde,

S = volume de álcali gasto na titulação da amostra, em mL

N = normalidade da solução de álcali

W = massa da amostra, em g

7. Matéria solúvel e insolúvel em álcool

A determinação da matéria solúvel e insolúvel em álcool na amostra de borra de soja baseia-se no método AOCS Da 3-48 da American Oil Chemists' Society. 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. O método é aplicável para sabões.

Materiais:

1. Beakers e Erlenmeyers de 250 mL.
2. Papel filtro.

3. Vidro de relógio.
4. Estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$.
5. Funil de Buchner.
6. Kitasato.
7. Rotavapor.
8. Bomba de vácuo.
9. Balão de 250 mL com junta 24/40.

Reagente:

1. Álcool etílico 95%.

Procedimento:

1. Pesar analiticamente 0,1 – 1,0 g de amostra para determinação da matéria insolúvel em álcool. Colocar num beaker de 250 mL, adicionar 200 mL de álcool, cobrir com um vidro de relógio e aquecer num banho-maria com frequente agitação até o sabão dissolver completamente.
2. Filtrar para um frasco através de papel filtro tarado utilizando vácuo, procurando reter no beaker o resíduo. Repetir a extração três vezes usando 25 mL de álcool quente por vez.
3. Lavar o resíduo retido no filtro e o filtro várias vezes com álcool 95% quente para remover toda matéria solúvel em álcool.
4. Colocar o álcool filtrado (procedimento 2) e lavagens (procedimento 3) num frasco tarado de 250 mL e evaporar o conteúdo num rotavapor. Secar até peso constante na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Resfriar a temperatura ambiente em dessecador e pesar. Anotar como M_1 .
5. Secar o resíduo no papel filtro tarado na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por três horas. Resfriar a temperatura ambiente em dessecador e pesar. Anotar como M_2 .

Cálculo:

Matéria solúvel em álcool, % =

$$\frac{M_1 \times 100}{M}$$

Matéria insolúvel em álcool, % =

$$\frac{M_2 \times 100}{M}$$

Onde,

M_1 = massa de resíduo no frasco, em g

M_2 = massa de matéria insolúvel, em g

M = massa da amostra, em g

8. pH

A determinação do pH nas amostras de borra de soja e de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS G 7-56 da American Oil Chemists' Society. Este método determina a alcalinidade da borra de soja e a acidez do ácido graxo de soja pela medida do pH da fase aquosa extraída. O método é aplicável para borras de óleos vegetais.

Materiais:

1. Medidor de pH com sensibilidade de $\pm 0,05$ unidades de leitura de pH, com eletrodo de vidro, range 5 – 100°C.
2. Beakers de 50 e 250 mL.

Reagentes:

1. Soluções padrões de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

Procedimento:

1. Pipetar 50 mL de água destilada no beaker de 250 mL.
2. Aquecer a temperatura entre 70 e 80°C.
3. Adicionar a água quente 50 g de amostra.
4. Adicionar pérolas de vidro, colocar o termômetro e aquecer lentamente até 95°C. Agitar o conteúdo do beaker.
5. Quando a temperatura atingir 95°C, remover o beaker da fonte de aquecimento e aguardar a separação das duas fases.
6. Após a separação das duas fases, com uma pipeta, transferir a fase aquosa para um beaker de 50 mL.
7. Determinar o pH da fase aquosa a 25°C.

9. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 3d-63 da American Oil Chemists' Society. 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 é aplicável para gorduras e óleos de origem animal, vegetal ou marinho cru ou refinado e produtos derivados.

Materiais:

1. Erlenmeyer de 250 mL.
2. Balança analítica.
3. Bureta de 25 mL, classe A, graduada com divisões a cada 0,1 mL.

Reagentes:

1. Solução de hidróxido de potássio 0,1 N.
2. Solução de álcool isopropílico e tolueno (1:1, v/v).
3. Solução de fenolftaleína 1,0% em álcool isopropílico (indicador).

Procedimento:

1. Adicionar duas gotas da solução de fenolftaleína em 125 mL de solução de álcool isopropílico e tolueno e neutralizar com o álcali até coloração rósea.
2. Pesar analiticamente 0,5 g de amostra diretamente no Erlenmeyer de 250 mL.
3. Adicionar 125 mL da solução previamente neutralizada de álcool isopropílico e tolueno. Dissolver completamente a amostra. Caso necessário, aquecer levemente a solução para prover a completa dissolução da amostra.
4. Agitar vigorosamente a amostra durante a titulação com o álcali até o aparecimento da primeira coloração rósea. A coloração deve persistir por 30 segundos.
5. Conduzir, paralelamente, um ensaio em branco (sem amostra) com 125 mL de solução neutralizada de álcool isopropílico e tolueno.

Cálculo:

Índice de acidez, mg KOH/g de amostra =

$$\frac{(A-B) \times N \times 56,1}{M}$$

Onde,

B = volume da solução padrão de álcali usado na titulação, em mL do branco

A = volume da solução padrão de álcali usado na titulação, em mL da amostra

N = normalidade da solução de padrão do álcali

M = massa da amostra, em g

10. Índice de peróxidos

A determinação do índice de peróxido na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 8b-90 da American Oil Chemists' Society. O método determina, em miliequivalentes por 1000 gramas de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio sob as condições do teste. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras. O método é aplicável para gorduras e óleos, incluindo margarina.

Materiais:

1. Pipeta volumétrica de 0,5 mL.
2. Erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada.
3. Bureta de 25 mL, classe A, graduada com divisões a cada 0,1 mL.
4. Timer.
5. Balança analítica.

Reagentes:

1. Solução de ácido acético e isooctano (3:2, v/v).
2. Solução saturada de iodeto de potássio.
3. Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N.
4. Solução aquosa de amido (indicador).
5. Solução aquosa de lauril sulfato de sódio 10%.

Procedimento:

1. Pesar analiticamente 0,5 - 5 g de amostra num Erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada e adicionar 50 mL de solução de ácido acético e isooctano (3:2, v/v) e agitar até a dissolução da amostra. Adicionar volumetricamente 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio.
2. Guardar a solução por exatamente um minuto, agitando a solução três vezes durante um minuto e então imediatamente adicionar 30 mL de água destilada.

3. Titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gradualmente e com constante e vigorosa agitação. Continuar a titulação até a coloração amarelada quase desaparecer. Adicionar 0,5 mL de uma solução de lauril sulfato de sódio 10% e então adicionar 0,5 mL de solução indicadora de amido. Continuar a titulação com constante agitação. Continuar adicionando solução de tiosulfato até o desaparecimento da coloração azul.
4. Conduzir, paralelamente, um ensaio em branco (sem amostra).

Cálculo:

Índice de peróxido (miliequivalentes/1000 g de amostra) =

$$\frac{(S-B) \times N \times 1000}{M}$$

Onde,

B = volume da solução titulante, em mL do branco

S = volume da solução titulante, em mL da amostra

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

M = massa da amostra, em g

A.11. Índice de saponificação

A determinação do índice de saponificação na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 3-25 da American Oil Chemists' Society. O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. 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 a amostra e o excesso é titulado com solução padronizada de ácido clorídrico. O método é aplicável para todos os óleos e gorduras comuns.

Materiais:

1. Erlenmeyer de 250 mL com junta esmerilhada.
2. Condensador de refluxo com junta esmerilhada.
3. Junta 24/40.
4. Pipeta volumétrica de 25 mL.
5. Bureta de 50 mL.
6. Balança analítica.

7. Banho-maria.

Reagentes:

1. Ácido clorídrico 0,5 N.
2. Solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 N.
3. Solução de fenolftaleína 1% em álcool etílico (indicador).

Procedimento:

1. Pesar analiticamente cerca de 2,0 g de amostra diretamente no Erlenmeyer de 250 mL. Adicionar volumetricamente 25 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio.
2. Conduzir, paralelamente, um ensaio em branco (sem amostra).
3. Com o auxílio da junta 24/40, conectar o Erlenmeyer ao condensador. Aquecer a ebulição branda durante uma hora. Resfriar o conjunto.
4. Depois de resfriado, não o suficiente para formar gel, lavar o condensador com uma pequena quantidade de água destilada. Desconectar o condensador e adicionar 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titular com ácido clorídrico 0,5 N até a coloração rósea desaparecer. A diferença entre os números de mL de HCl gastos nas duas titulações é equivalente a quantidade de KOH gasto na saponificação.

Cálculo:

Índice de saponificação, em mg KOH/g de amostra =

$$\frac{(B-S) \times M \times 56,1}{W}$$

Onde,

B = volume de HCL 0,5 N requerido para titular o branco, em mL

S = volume de HCL 0,5 N requerido para titular a amostra, em mL

M = molaridade da solução de HCl

W = massa da amostra, em g

12. Índice de iodo

A determinação do índice de iodo na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS Cd 1b-87 da American Oil Chemists' Society. O índice de iodo 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.

Materiais:

1. Erlenmeyer de 500 mL com tampa esmerilhada.
2. Pipeta volumétrica de 25 mL.
3. Provetas de 20 mL e 100 mL.
4. Pipeta graduada de 2 mL.
5. Bureta de 25 mL, classe A, graduada com divisões a cada 0,1 mL.
6. Balança analítica.

Reagentes:

1. Solução comercial de Wijs.
2. Solução de iodeto de potássio 15%.
3. Ciclohexano.
4. Solução aquosa de amido (indicador).
5. Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N.

Procedimento:

1. Pesar analiticamente 1 g de amostra diretamente no Erlenmeyer de 500 mL com tampa esmerilhada.
2. Adicionar 20 mL de ciclohexano e agitar até completa dissolução da amostra.
3. Adicionar volumetricamente 25 mL da solução de Wijs no Erlenmeyer contendo a amostra. Tampar o Erlenmeyer e agitar. Deixar em repouso, no escuro a temperatura de $25 \pm 5^\circ\text{C}$, durante uma hora.
4. Conduzir, paralelamente, um ensaio em branco (sem amostra).
5. Remover os Erlenmeyers e adicionar 20 mL de solução de iodeto de potássio 15%, seguido de 100 mL de água destilada.
6. Titular com solução tiosulfato de sódio 0,1 N, adicionando gradualmente e com constante e vigorosa agitação. Continuar a titulação até a coloração amarelada quase desaparecer. Adicionar 1 - 2 mL de solução indicadora de

amido. Continuar a titulação com constante agitação. Continuar adicionando solução de tiosulfato até o desaparecimento da coloração azul.

Cálculo:

Índice de iodo =

$$\frac{(B-S) \times N \times 12,69}{M}$$

Onde,

B = volume da solução titulante, em mL do branco

S = volume da solução titulante, em mL da amostra

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

M = massa da amostra, em g

13. Densidade

A determinação da densidade na amostra de ácido graxo de soja baseia-se no método AOCS To 1a-64 da American Oil Chemists' Society. O método determina a razão entre a massa de uma unidade de volume de amostra a 20°C e a massa de uma unidade de volume de água a 20°C. O método é aplicável para todos os ácidos graxos.

Materiais:

1. Picnômetro de 50 mL.
2. Banho-maria.
3. Termômetro.

Procedimento para calibração do picnômetro:

1. Preencher o picnômetro perfeitamente limpo e seco com água destilada recentemente fervida e resfriada.
2. Preencher o picnômetro de forma que ocorra pequeno transbordamento para evitar a entrada de bolhas de ar.
3. Colocar a tampa e imergir o picnômetro no banho a $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por 30 minutos.
4. Cuidadosamente remover o picnômetro do banho e secá-lo perfeitamente.
5. Pesá-lo com água. Calcular a massa de água subtraindo a massa do picnômetro.

Procedimento para determinação da densidade a 20/20°C:

1. Pesar o picnômetro vazio com a tampa e o termômetro acoplado antes de colocar a amostra.
2. Aquecer a amostra e filtrá-la através de um filtro de papel para remover impurezas e umidade. A amostra deve estar completamente seca.
3. Resfriar a amostra a 20°C e preencher o picnômetro de forma que ocorra pequeno transbordamento para evitar a entrada de bolhas de ar.
4. Colocar a tampa e imergir o picnômetro no banho a $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por 30 minutos.
5. Cuidadosamente remover o picnômetro do banho, limpar parte da amostra que saiu pelo capilar e secar.
6. Pesar imediatamente para evitar qualquer mudança de temperatura.

Cálculo:

Densidade a 20/20 °C =

$$\frac{M_1 - M_2}{M_3}$$

Onde,

M_1 = massa do picnômetro e amostra, em g

M_2 = massa do picnômetro, em g

M_3 = massa de água a 20 °C, em g