



Comparação de métodos de extração de ácidos graxos da borra obtida na neutralização do óleo de milho visando reaproveitamento

Juliana Guerra Sgorlon¹, Yasmin Kiara Festi Pontin¹, Maria Carolina Sérgi Gomes¹, Maraísa Lopes Menezes¹, Rúbia Michele Suzuki¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná (juliana.sgorlon@yahoo.com.br, yasmin.festi@gmail.com, mariagomes@utfpr.edu.br, maraisal@utfpr.edu.br, rubiasuzuki@utfpr.edu.br)

Resumo

A borra é o principal subproduto da indústria de refino do óleo de milho. Esse resíduo é formado durante a etapa de neutralização do óleo bruto. A borra tem um alto conteúdo de ácidos graxos saponificados e é considerada uma excelente matéria-prima para a produção de ácidos graxos livres que podem ser utilizados no tratamento de minérios, para complemento nutricional em rações de frango e para produção do biodiesel. Assim, este trabalho teve como objetivo a caracterização da borra e comparação de dois métodos de extração de ácidos graxos (via método Folch e método Bligh e Dyer), como forma alternativa para reaproveitamento desse resíduo. A borra foi caracterizada por meio de análises físicas e químicas. Para a comparação dos métodos e avaliação das melhores condições de extração foi realizado um planejamento fatorial 2², com dois fatores (tempo de agitação e volume de solvente) e dois níveis, para cada um dos métodos. Os resultados obtidos mostraram que o método Bligh e Dyer apresentou-se como melhor método de extração de ácidos graxos, com a condição ótima de 2 minutos de agitação e 50 mL de solvente (mistura clorofórmio-metanol: 1:2), com um teor de ácidos graxos extraídos de 16g.

Palavras-chave: Borra. Ácido Graxo. Biodiesel. Reaproveitamento

Área Temática: Resíduos sólidos

Comparison of fatty acid extraction methods of neutralization soapstock obtained in the corn oil reuse aiming

Abstract

The sludge is the main byproduct of the refining of corn oil industry. This residue is formed during crude oil neutralization step. The sludge has a high content of saponified fatty acids and is considered to be an excellent feedstock to produce free fatty acids which can be used in the treatment of ores, for a nutritional supplement in poultry feed and for the production of biodiesel. Thus, this study aimed to characterize the sludge and comparison of two fatty acid extraction methods (via Folch method and method Bligh and Dyer) as an alternative way to reuse this waste. The sludge is characterized by physical and chemical analyzes. To compare the methods and evaluation of the best extraction conditions it conducted a 2² factorial design with two factors (time of turmoil and volume of solvent) and two levels for each method. The results showed that the Bligh and Dyer method was presented as best fatty acid extraction method, with the optimum condition of two minutes of agitation and 50 mL of solvent (mixture chloroform-methanol: 1: 2) with a content fatty acids extracted 16g.

Key words: Soapstock. Fatty acid. Biodiesel. Reuse

Theme Area: Solid Waste



1 Introdução

A industrialização de óleos vegetais gera três subprodutos principais: as gomas resultantes da degomagem, as borras provenientes da etapa de neutralização, e o condensado oriundo da desodorização (FRÉ, 2009). A extração do óleo de milho a partir do gérmen não envolve problemas especiais de processamento. O óleo é recuperado do gérmen por extração direta com solvente, por prensagem mecânica ou pela combinação dos dois métodos (ABOISSA, 2009).

A borra do refinamento do óleo de milho, que é produzida durante a neutralização dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio, é uma emulsão oleosa alcalina constituída por água, ácidos graxos saponificados, fosfatídeos, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos em menor quantidade (PARK et al, 2008). Esse resíduo é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais. Sabões de sódio são formados por meio da reação entre os ácidos graxos livres e o hidróxido de sódio durante a etapa de neutralização (ALVES, 2010).

A borra bruta contém, normalmente de 35 a 50% de ácidos graxos totais, e a forma concentrada, normalmente apresenta de 80 a 95% (SWERN, 1982). Esses ácidos graxos podem ser utilizados como fonte alternativa de gordura na dieta de frangos de corte, no tratamento de minérios, e, também, para a produção de biodiesel (FRÉ, 2009).

Diante disso, o estudo e comparação de diferentes métodos de extração de ácidos graxos da borra de neutralização mostra-se como uma alternativa para o reaproveitamento desse resíduo que é gerado em grandes quantidades nas plantas de extração de óleo de milho. Como a borra é vendida por um valor muito baixo, a extração dos ácidos graxos do resíduo, faz com que este possa ser utilizado como fonte de gordura principalmente para a produção de biodiesel, que será a destinação do ácido graxo extraído no presente trabalho.

O objetivo do presente trabalho foi a caracterização da borra de neutralização do óleo de milho, a comparação da eficiência de dois métodos de extração de ácidos graxos e determinação das melhores condições de processo visando o reaproveitamento do resíduo.

2 Materiais e Métodos

2.1 Caracterização da borra

A borra utilizada no presente trabalho foi doada por uma indústria de derivados de milho localizada na cidade de Apucarana/PR. Para caracterização da borra foram realizadas as análises de ácidos graxos totais, teor de cinzas, teor de umidade, pH e teor de óleo neutro. Todas as análises foram baseadas nas metodologias disponibilizadas pela American Oil Chemists Society (AOCS).

2.2 Extração dos ácidos graxos

Para a extração dos ácidos graxos da borra de neutralização do óleo de milho foram utilizadas duas metodologias consagradas, o método Folch, Lee e Stanley (1957) e método Bligh e Dyer (1959).

2.3 Planejamento experimental e análise estatística

Para a determinação das melhores condições de extração dos ácidos graxos por meio das metodologias supracitadas, foram realizados planejamentos experimentais, escolhendo-se para ambos os métodos de extração o volume de solvente e o tempo de agitação como



variáveis independentes (fatores) e a massa de ácidos graxos obtida como a variável dependente (resposta).

Para o método Folch (1957), os níveis de volume de solvente (X_s) utilizados foram 50 e 250 mL e os níveis de tempo de agitação (X_t) foram 2 e 10 minutos. Para o método Bligh e Dyer (1959) os níveis de volume de solvente (X_s) foram 20 e 70 mL e os níveis de tempo de agitação (X_t) também foram de 2 e 10 minutos.

Para que o ajuste pudesse ser feito, por um modelo de segunda ordem, os experimentos para cada método foram executados utilizando-se planejamentos fatoriais 2^2 , com os níveis de +1 e -1, cinco pontos centrais (nível zero) e oito pontos axiais (-1,4142 e +1,4142), totalizando 21 experimentos cada. A significância estatística dos dados experimentais e a construção da superfície de resposta foram determinadas utilizando-se o programa Statistica 8.0. O modelo matemático determinado só foi considerado satisfatório quando sua análise de variância apresentou um nível elevado de significância, com os valores de F dentro do nível de significância de 95% e os p-valores menores do que 5%. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar o volume de solvente e o tempo de agitação ótimos para a obtenção dos maiores teores de matéria graxa total.

3 Resultados e Discussão

A Tabela 1 representa os resultados médios das análises realizadas na borra de neutralização do óleo de milho.

Tabela 1: Caracterização da borra do óleo de milho.

Análises	Valores obtidos	Desvio
Umidade (%)	42,36	± 0,40
pH	7,13	± 0,061
Cinzas (%)	4,14	± 0,12
Ácidos Graxos Totais (%)	57,95	± 3,12
Óleo Neutro (%)	24,71	± 2,11

O valor médio de umidade observado para a borra do óleo de milho foi de 42,36%. Esse valor representa basicamente o teor de água e matéria orgânica volátil presentes nas amostras e que volatilizam a 130°C ou temperatura inferior, como descrito em AOCS (1997). O teor de umidade encontrado foi bem próximo aos teores de umidade apresentados nos trabalhos desenvolvidos por Wang (2007) e Haas (2005), 47% e 44,2%, respectivamente, na caracterização da borra de óleo de soja. No trabalho desenvolvido por Fré (2009), com borra de óleo de soja, o teor de umidade encontrado foi de 69%, consideravelmente superior aos demais trabalhos.

Por meio da Tabela 1, pode-se observar que o valor médio de pH da borra de óleo de milho foi em torno de 7,13, um valor de pH neutro, uma vez que a borra utilizada é um resíduo proveniente da etapa de neutralização do óleo de milho. No trabalho desenvolvido por Fré (2009), o pH encontrado para a borra de óleo de soja foi de 7,37, valor muito próximo ao encontrado no resíduo avaliado no presente trabalho.

A análise do teor de cinzas tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes na amostra. O valor encontrado para a borra de óleo de milho foi de 4,14%, valor muito próximo aos valores encontrados por Fré (2009) (4,8%) e Callegaro (2011) (4,5%), ambos obtidos na caracterização da borra de óleo de soja.

A porcentagem média de ácidos graxos totais presentes na borra foi de 57,95%, teor bastante satisfatório, pelo fato de que mais de 50% em massa da borra mostrar-se na forma de



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

ácidos graxos recuperáveis, indicando que o resíduo em estudo apresenta um ótimo potencial para recuperação de ácidos graxos para reutilização em diversos fins. Wang (2007) e Haas (2005) encontraram valores inferiores de ácidos graxos totais em seus trabalhos com a borra de óleo de soja (35,0 e 46,1%, respectivamente). Essa disparidade de valores pode estar relacionada com a diferença no método de separação da borra/óleo nas indústrias onde cada resíduo foi coletado para cada um dos trabalhos. Nos trabalhos de Wang (2007) e Haas (2005) a separação borra/óleo se deu por centrifugação. Para o presente estudo, a separação borra/óleo se deu pelo processo de decantação, acarretando em uma maior perda de óleo para a borra.

O teor de óleo neutro apresentou-se em torno de 24,71%, o que pode ser considerado alto, se comparado a Fré (2009), que obteve um teor de 1,5%. Em seu trabalho, a autora explica que quanto maior a quantidade de sais de sódio (sabão) presentes na matéria graxa, menor será o teor de óleo neutro presente na amostra. Portanto, pode-se considerar que a matéria graxa presente na borra de óleo de milho estudada, possui pouco sabão em sua constituição.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de massa de ácidos graxos obtidos a partir do planejamento experimental para o método Folch (1957).

Tabela 2: Matriz experimental para o planejamento fatorial composto para o método Folch

Ensaio	Variável			Resposta	Ensaio	Variável			Resposta
	Solvente (mL)	Tempo (min)	Ac. graxos extraídos (g)			Solvente (mL)	Tempo (min)	Ac. graxos extraídos (g)	
1	50	2	5,2		12	150	6	7,9	
2			5,4		13			8,0	
3	50	10	7,4		14	8,6	6	1,8	
4			5,9		15			2,0	
5	250	2	10,9		16	150	11,7	8,1	
6			7,3		17			10,2	
7	250	10	9,1		18	291,4	6	13,8	
8			7,0		19			10,6	
9			9,4		20	150	0,35	8,2	
10	150	6	8,6		21			10,2	
11			8,4						

Os dados foram analisados utilizando-se metodologias estatísticas convencionais (com o programa Statistica 8.0) e foi obtido o modelo de regressão representado pela Equação 1:

Massa de ácidos graxos

$$= 1,638 + 0,0611X_s + 0,1203X_t - 9,1384E^{-5}X_s^2 - 0,0015X_sX_t + 0,0093 \quad (1)$$

Em que X_t é o tempo de agitação, em minutos e X_s é o volume de solvente em mL.

O modelo de regressão de segunda ordem apresentado na Equação 1 indica que a massa de ácidos graxos extraída foi influenciada positivamente pela quantidade de solvente e pelo tempo, ou seja, quanto maior a quantidade de solvente ou maior tempo de agitação, maior será a massa de ácidos graxos obtida. Já o efeito quadrático do solvente (X_s^2) mostrou-se negativo, indicando o desfavorecimento na extração de ácidos graxos para valores elevados de volume de solvente. O efeito da interação entre o solvente e o tempo também foi negativo, indicando, provavelmente, que a interação dessas duas variáveis anula seus efeitos individuais positivos.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

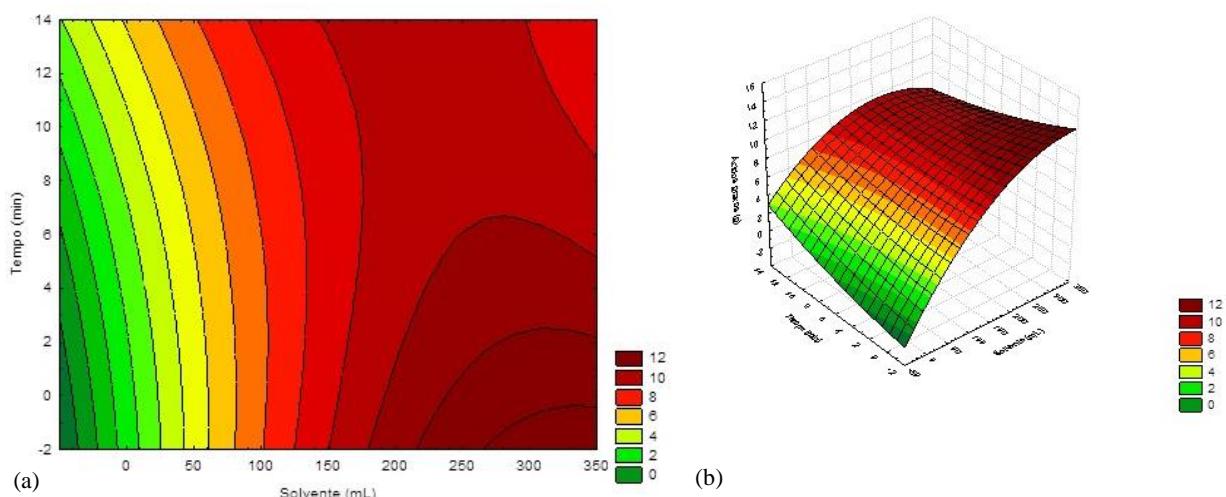
O coeficiente de determinação (R^2) obtido para este modelo foi de 0,7114, indicando que o modelo fornece uma boa estimativa de resposta na região estudada de modo que 71,14% da variação da massa de ácidos graxos podem ser explicados por este modelo. A análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos é mostrada na Tabela 3. A ANOVA foi realizada para determinar a significância e qualidade do ajuste do modelo quadrático e os efeitos significativos dos termos individuais.

Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) para o modelo de massa de ácidos graxos extraídos da borra do óleo de milho (Folch).

Fontes de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrados Médio	F_{calc}	p-valor
X_s	1	30,69960	30,69960	10,14774	0,006143
X_s^2	1	8,60690	8,60690	2,84501	0,112338
X_t	1	0,19121	0,19121	0,06320	0,804913
X_t^2	1	0,23138	0,23138	0,07648	0,785898
$X_s X_t$	1	2,88000	2,88000	0,95198	0,344689
Regressão	5	45,37896	22,36783	7,393677	0,001123
Erro	15	45,37896	3,02526		
Total	26	135,1062			
corrigido					

De acordo com a Tabela 3, o termo que mostrou significância para o teste, ou seja, apresentou o p-valor calculado menor do que 5% ($\alpha=0,05$) foi o termo linear da quantidade de solvente (X_s), indicando que este termo é estatisticamente significativo para o modelo. Os demais termos não apresentaram significância ao nível considerado, porém, foram mantidos para aumentar o coeficiente de determinação do modelo. A partir deste modelo, foram construídos e superfície de resposta e as curvas de contornos, conforme a Figura 1, para que fossem avaliadas as condições em que são obtidos os maiores rendimentos em massa dos ácidos graxos.

Figura 1: Curvas de contornos (a) e superfície de resposta (b) para o rendimento em massa dos ácidos graxos utilizando o método Folch.



Observa-se por meio da Figura 1 que na faixa de 0 até 150 mL de solvente, não houve influência significativa do tempo e o rendimento em massa de ácidos graxos foi menor que 6 g. Para tempos menores do que 6 minutos, em toda a região estudada, o aumento do volume de solvente proporcionou uma maior extração dos ácidos graxos. Já para tempos maiores de extração, a utilização do maior volume de solvente causou uma diminuição no rendimento. Os maiores rendimentos em massa de ácidos graxos foram obtidos quando utilizados o menor tempo de extração e a maior quantidade de solvente avaliados. Sendo assim, a condição ótima



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

recomendada para a extração de ácidos graxos pelo método Folch é com o tempo de 2 minutos e a quantidade de solvente de 250 mL.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados da massa de ácidos graxos obtidas do planejamento experimental para o método Bligh e Dyer (1959).

Tabela 4: Matriz experimental para o planejamento fatorial composto para o método Bligh e Dyer

Ensaio	Variável			Ensaio	Variável			Resposta
	Solvente (mL)	Tempo (min)	Ác. graxos extraídos (g)		Solvente (mL)	Tempo (min)	Ác. graxos extraídos (g)	
1	20	2	13,2	12	45	6	12,9	
2			11,3	13			13,9	
3	20	10	11,4	14	9,7	6	1,8	
4			8,7	15			2,0	
5	70	2	18,5	16	45	11,7	13	
6			16,4	17			13,3	
7	70	10	15,7	18	80,4	6	13,2	
8			20,4	19			14,1	
9			18,6	20	45	0,35	12,4	
10	45	6	14,9	21			14,1	
11			18					

Os dados foram analisados utilizando-se as metodologias estatísticas supracitadas, e novamente foi ajustado um modelo de segunda ordem aos dados como apresentado na Equação 2.

Massa de ácidos graxos

$$= 1,0368 + 0,5331X_s - 0,1867X_t - 0,0047X_s^2 + 0,007X_sX_t - 0,0152X_t^2 \quad (2)$$

O modelo de regressão apresentado pela Equação 2 indica que o rendimento em massa de ácidos graxos extraídos foi influenciado positivamente pelo volume de solvente e negativamente pelo tempo de agitação, ou seja, quanto maior o volume de solvente e menor o tempo de agitação, mais massa de ácidos graxos será extraída. O termo quadrático do solvente (X_s^2) mostrou influência negativa, o que indica que para grandes quantidades de solvente, menor a massa de material graxo obtido. O efeito da interação solvente e tempo foi positiva, indicando que o efeito positivo do solvente minimizou o efeito negativo do aumento do tempo. O termo quadrático do tempo (X_t^2) também apresentou um efeito negativo, ou seja, tempos de agitação muito grandes desfavorecem o rendimento em massa de ácidos graxos.

O coeficiente de determinação (R^2) obtido para esse modelo foi de 0,7430, indicando que o modelo oferece uma boa estimativa de resposta na região estudada, de modo que 74,3% da variação do rendimento pode ser explicado por este modelo. A análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5: Análise de variância (ANOVA) para o modelo de massa de ácidos graxos extraídos da borra do óleo de milho (Bligh e Dyer).

Fontes de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrados Médio	F _{calc}	p-valor
X _s	1	110,8049	110,8049	14,77983	0,001592
X _s ²	1	90,1140	90,1140	12,01995	0,003450
X _t	1	0,4177	0,4177	0,05571	0,816597
X _t ²	1	0,6202	0,6202	0,08273	0,777567
X _s X _t	1	3,9200	3,9200	0,52267	0,480743
Regressão	5	324,4274	64,88547	8,654821	0,000502



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

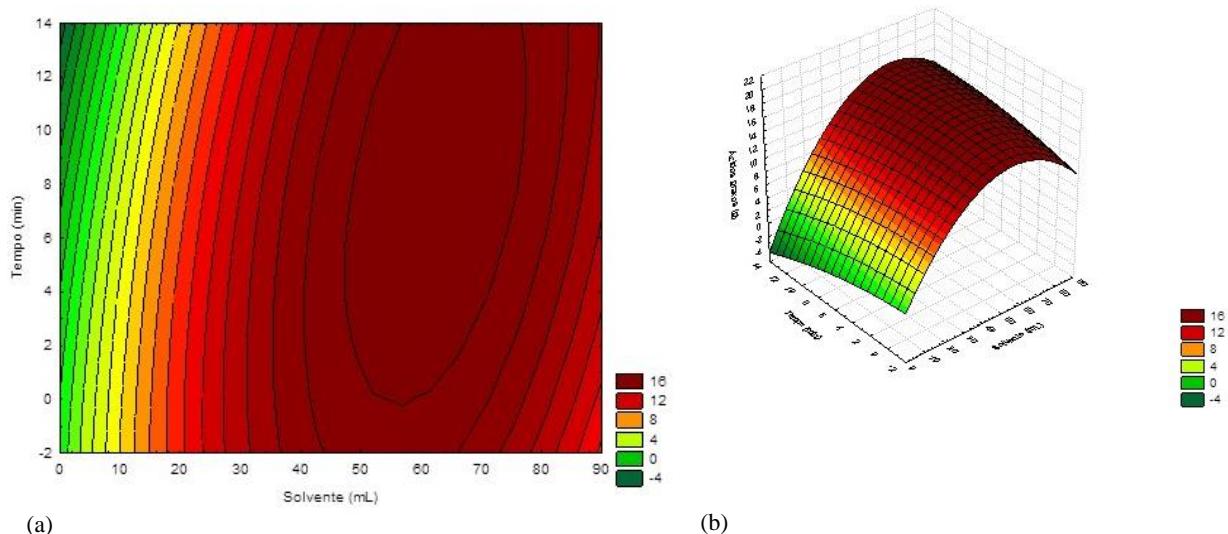
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Erro	15	112,4555	7,4970
Total corrigido	26	643,2134	

Os termos que mostraram significância para o teste (*p*-valor < 0,05), foram os termos linear (X_S) e quadrático (X_S^2) da quantidade de solvente, indicando que são estatisticamente significativos para o modelo. Os demais termos não apresentaram significância, porém também foram mantidos para melhorar o coeficiente de determinação.

A Figura 2 mostra as curvas de contornos e a superfície de resposta construídos a partir do modelo.

Figura 2: Curva de contornos (a) e superfície de resposta (b) para o rendimento em massa de ácidos graxos utilizando o método Bligh e Dyer.



De acordo com os resultados obtidos na superfície de resposta, pode-se observar que, não houve influência do tempo na extração dos ácidos graxos na região considerada. Em relação ao solvente, houve uma grande influência, sendo que o aumento do volume até 70 mL proporcionou um aumento gradativo no rendimento em massa. Já para volumes de solvente acima de 70 mL, pode ser observado que houve uma diminuição do rendimento. Os maiores valores em massa de ácidos graxos extraídos, em torno de 16 g, foram obtidos para valores de solvente entre 50 e 70 mL, para todos os tempos avaliados.

Sendo assim, a condição ótima selecionada para o método Bligh e Dyer foi o tempo de 2 minutos e a quantidade de solvente de 50 mL.

A Tabela 6 apresenta uma comparação das melhores condições obtidas para os dois métodos estudados.

Tabela 6: Comparação dos métodos de extração.

	Método Folch	Método Bligh e Dyer
Tempo (minutos)	2	2
Solvente (mL)	250	50
Massa extraída (g)	10	16

De acordo com a Tabela 6 pode-se concluir que o método mais recomendado para um processo de extração de ácidos graxos da borra de neutralização do óleo de milho, seria o método Bligh e Dyer, pelo fato de que este método utiliza uma quantidade de solvente cinco vezes menor do que o método Folch com um mesmo tempo de agitação e uma máxima recuperação.



4 Conclusão

Pode-se concluir com o presente estudo que a borra proveniente da neutralização do óleo de milho, é uma rica fonte matéria graxa e apresenta características que permitem a extração e reaproveitamento dos ácidos graxos presentes na mesma.

Verificou-se que o método de extração mais recomendado para a extração do material graxo presente na borra foi o método Bligh e Dyer, com as condições de 2 minutos e 50 mL de solvente, a qual apresentou a menor quantidade de solvente para uma máxima recuperação.

Portanto, a borra pode ser utilizada para extração dos ácidos graxos, pois é de extrema importância utilizar um resíduo a fim de extrair os ácidos graxos, pois esse resíduo poderia ser descartado de forma imprópria, acarretando problemas ao meio ambiente, outro fato importante a se ressaltar, é que o ácido graxo proveniente da borra teria um custo baixo, fazendo com que sua utilização seja mais viável.

5 Referências

ABOISSA Óleos Vegetais, **Óleo de Milho, Composição, processamento e utilização, 2009.** Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/palestras/download/15/13_oleo_de_milho_122757.pdf.> Acesso em: 28 out. 2014.

ALVES, Phillip. **Produção de ácido graxo a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja.** 2010. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. (1959). *A rapid method of total lipid extraction and purification. Canadian Journal Biochemistry Physiology*, 37, 911-917.

FOLCH, J.; LESS M.; STANLEY, G. H. S. *A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. The Journal of Biological Chemistry*, 226, 497-509, 1957.

FRÉ, Nicéia Chies da. **Obtenção de Ácidos Graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja.** 2009 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PARK, J. et al. *Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. Korean J. Chem. Eng.*, v. 25, n. 6, p.1300-1354, 2008.

SWERN, D. **Refining and Bleaching** In: SWERN, D. Bailey`s Industrial Oil and Fat Products. 4. ed. New York, v. 2, cap. 4, p. 253-314, 1982.