

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA
CAMPUS CHAPECÓ

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**OBTENÇÃO DE MATERIAL GRAXO DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE
PROCESSOS QUÍMICOS E ENZIMÁTICOS**

ALUNA: BEATRIS SUZAN BENETTI

ORIENTADOR Prof. Dr. Guilherme Martinez Mibielli

Agosto - 2022

BEATRIS SUZAN BENETTI


Obtenção de material graxo de baixo custo a partir de processos químicos e enzimáticos.

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.


Orientador: **Prof. Dr. Guilherme Martinez Mibielli**

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 29/08/2022


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 GUILHERME MARTINEZ MIBIELLI
Data: 30/08/2022 09:34:14-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Guilherme Martinez Mibielli - UFFS

Documento assinado digitalmente
 JOAO PAULO BENDER
Data: 30/08/2022 14:23:26-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. João Paulo Bender - UFFS

Documento assinado digitalmente
 MARSHALL PALIGA
Data: 03/09/2022 18:04:53-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Me. Marshall Paliga - Transfertech

OBTENÇÃO DE MATERIAL GRAXO DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE PROCESSOS QUÍMICOS E ENZIMÁTICOS

Beatris Suzan Benetti¹; Guilherme Martinez Mibielli²

RESUMO

A maior parte da demanda energética mundial provém de combustíveis fósseis não renováveis. A preocupação com a escassez desses recursos e os danos ambientais provocados pela queima desses combustíveis motivam a busca por fontes energéticas alternativas. Neste sentido, matérias-primas provenientes de origem vegetal ou animal têm impulsionado iniciativas para produção de biodiesel através de ácidos graxos. A borra industrial, proveniente da refinaria de óleos e gorduras após o processo de neutralização, é uma emulsão formada por água, ácidos graxos, triglicerídeos e outros componentes. O objetivo deste trabalho foi avaliar o rendimento em termos de material graxo da borra de soja por meio de processos químicos e enzimáticos. Para tanto, realizou-se a caracterização da biomassa. No processo químico realizou-se dois planejamentos experimentais, o Plackett & Burman (PB) e o Delineamento Composto Central (DCC). Após, realizou-se três ensaios para o processo enzimático, o primeiro utilizou-se 1 % de enzima livre Lipase NZ em 24 horas de reação, no segundo adicionou-se ácido cítrico a 0,1 M, no terceiro, utilizou-se 2,0 % da mesma enzima e ácido cítrico a 1,5 M. No PB realizado no processo químico obteve-se 64,33 % de material graxo enquanto que no DCC obteve-se 87,75%. Nos dois primeiros ensaios do processo enzimático não houve a quebra da emulsão, já no terceiro obteve-se 67,55% de material graxo. A partir destes resultados, é possível observar que a borra de soja é uma boa matéria-prima para obtenção de material graxo e posterior produção de biodiesel.

Palavras-chave: Borra. Ácidos graxos. Biocombustíveis.

ABSTRACT

Most of the world's energy demand comes from non-renewable fossil fuels. The concern with the scarcity of these resources and the environmental damage caused by the burning of these fuels motivate the search for alternative energy sources. In this sense, raw materials of vegetal or animal origin have driven initiatives for biodiesel production through fatty acids. Industrial

¹ Discente do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul UFFS, campus Chapecó – SC.

² Docente do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul UFFS, campus Chapecó – SC.

soap stock, coming from oil and fat refineries after the neutralization process, is an emulsion formed by water, fatty acids, triglycerides and other components. The objective of this study was to evaluate the yield in terms of fatty material of an industrial soap stock by means of chemical and enzymatic processes. For this, the biomass was characterized. In the chemical process, two experimental designs were performed, the Plackett & Burman (PB) and the Central Composite Design (CCD). Then, three trials were performed for the enzymatic process, the first used 1% of free enzyme Lipase NZ in 24 hours of reaction, the second added 0.1 M citric acid, and the third used 2.0% of the same enzyme and 1.5 M citric acid. In the PB performed in the chemical process 64.33 % of fatty material was obtained, while in the DCC 87.75% was obtained. In the first two trials of the enzymatic process there was no emulsion breaking, while in the third one 67.55% of fatty material was obtained. From these results, it can be seen that soap stock is a good raw material for obtaining fatty material and subsequent production of biodiesel.

Keywords: Soap stock. Fatty acids. Biofuels.

1. INTRODUÇÃO

O agravamento das questões ambientais e o crescimento populacional, aliados ao desenvolvimento econômico no setor automotivo e de transporte, incentiva cada vez mais a busca por alternativas para substituir os combustíveis fósseis, responsáveis pela produção dos gases de efeito estufa. Atualmente, a maior parte da demanda energética mundial provém do petróleo, carvão mineral e gás natural. A preocupação com a escassez desses recursos, bem como os danos ambientais provocados pela emissão de compostos derivados da queima de combustíveis, motiva a busca por fontes energéticas alternativas (BARBOSA, 2018; MAMEDE, 2017). Nesse cenário, uma fonte renovável de energia que vem desempenhando um papel cada vez mais importante na matriz energética brasileira é o biodiesel, mostrando-se uma possibilidade para o desenvolvimento sustentável, diminuindo consideravelmente a poluição ambiental gerada pelos combustíveis fósseis (COELHO et al., 2020; VIEIRA et al., 2017; MIBIELLI et al., 2018).

O biodiesel tem propriedades semelhantes ao diesel de petróleo. Opera em motores de combustão-ignição, é produzido a partir de fontes naturais, como óleos vegetais e gorduras animais (UDAETA et al., 2008). De acordo com o National Biodiesel Board (2021) ao substituir o diesel de petróleo pelo biodiesel pode-se reduzir em 86% a emissão de gases de

efeito estufa, em 47% a poluição do ar, gerada através de material particulado que é emitido na queima de combustíveis e 67% das emissões de hidrocarbonetos.

Com a finalidade de reduzir os problemas ambientais e a dependência do petróleo, no Brasil, em 2005, entrou em vigor a lei Lei 11.097/2005 que regulamenta introdução do biodiesel na matriz energética brasileira através da adição de biodiesel junto ao óleo diesel (BRASIL, 2005) a lei também nomeou a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) para definir limites aceitáveis da adição de biodiesel no diesel de petróleo. Deste modo, em 2008 foi estabelecido pela ANP a obrigatoriedade de 2% (B2) de biodiesel inserido no diesel de petróleo, em 2006 esse valor passou a ser de 6% (B6), em 2018 atingiu o valor de 10% (B10), em 2021 chegou a 13% (B13), segundo a ANP deverá chegar 15% (B15) em 2023 (REZENDE et al., 2021).

Entretanto, um dos principais desafios para aumentar o uso do biodiesel, é a busca por rotas alternativas de produção que diminuam o custo operacional, uma vez que a mistura do biodiesel ao diesel encarece o combustível (REZENDE et al., 2021). A matéria-prima é o principal fator que gera esse aumento de preço, segundo Albuquerque (2015) e Mibielli (2018) a matéria prima representa entre 70% a 75% do custo final, enquanto Li, Du e Liu (2015) afirmam que esse valor pode chegar a 85% para matérias-primas refinadas. Em abril de 2021, a fim de conter os elevados preços no diesel, foi despachado pelo presidente da república a Resolução n° 4 de 09 de abril de 2021, que reduz o percentual obrigatório da mistura de biodiesel no diesel fóssil de 13% para 10% (BRASIL, 2021).

Diferentes tipos de biomassas podem ser utilizados para conversão energética, como biomassas florestais, agrícolas, de resíduos vegetais, resíduos de animais, resíduos sólidos urbanos e industriais (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). No Brasil, a biomassa mais utilizada para este fim é a agrícola. Segundo a ANP, a soja tem sido por anos a principal matéria-prima, em 2019, chegou a 68,3%. A gordura animal é a segunda mais utilizada correspondendo a 14,1% do total, seguida pelo óleo de algodão com 1,1%. Além destas matérias-primas, 16,5% são produzidos com outros materiais graxos, como os óleos de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, canola, milho e óleo de fritura (ANP, 2020).

Os óleos e gorduras são compostos insolúveis em meio aquoso, devido a sua baixa afinidade química com a água, e bastante solúveis em solventes orgânicos, já que sua estrutura química é composta majoritariamente por hidrocarbonetos (LENZI, 2017). São formados por triacilgliceróis (TAG), produtos da reação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácido graxo, onde o hidrogênio do glicerol se liga ao oxigênio insaturado do ácido carboxílico (ácido graxo), liberando três moléculas de água e formando o triacilglicerol (DA FRÉ, 2009;

MIBIELLI, 2018). Na sua composição também são encontrados ácidos graxos livres (AGL), monoacilgliceróis (MAG), que contém somente um ácido graxo acoplado e duas hidroxilas livres, e diacilgliceróis (DAG) que contém dois ácidos graxos acoplados e somente uma hidroxila livre (DA FRÉ, 2009; MIBIELLI, 2018).

Segundo a especificação do biodiesel, o teor mínimo de ésteres presente no biocombustível deve ser de 96,5% (ANP, 2014). A produção de ésteres pode ser realizada por duas rotas diferentes, sendo a primeira a transesterificação que acontece a partir de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta gerando éster e glicerol (RAMÍREZ; IMBACHÍ; MIRANDA, 2021). A outra rota é a esterificação, sendo que nesse processo tem-se um ácido graxo reagindo com um álcool para formar éster metílico ou etílico depende do álcool utilizado, eliminando água (DANTAS et al., 2016). Para que as reações de transesterificação e esterificação aconteçam é necessário a presença de um catalisador, químico ou enzimático.

Embora a soja seja a principal matéria-prima utilizada atualmente para produção de biodiesel, tem-se um problema relacionado com a competição de mercado. Uma vez que a soja é utilizada no setor alimentício, competir com esse setor encarece o processo de produção desse biocombustível, conseqüentemente, levando a um preço mais alto ao produto final.

Outras fontes de ácidos graxos a partir de matérias-primas de baixo custo vem sendo estudadas, como por exemplo as borras, caracterizadas por serem resíduos industriais do refino de óleos e gorduras que passaram pela neutralização para diminuir a acidez, tornando esses óleos e gorduras comestíveis.

A borra de soja é o principal resíduo da indústria de refino de óleo, a refinação do óleo bruto é o processo que visa melhorar a aparência, odor e sabor do óleo através da remoção de algumas substâncias. Alguns autores como Da Fré (2009) e Lenzi (2017), obtiveram resultados promissores utilizando este resíduo para produção de material graxo. A borra de soja é formada no processo de desacidificação do óleo através da neutralização com uma solução alcalina. Durante a neutralização, é formada uma emulsão que é removida do óleo de soja por meio da centrifugação. Essa emulsão contém uma mistura de sabões, água, sais, triglicerídeos, fosfolípidios, e ácidos graxos, depois da separação da fase aquosa, cerca de 60% da borra é composta por ácidos graxos livres, tornando-se uma alternativa de matéria-prima para produção de biodiesel (DA FRÉ, 2009; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

Antes da produção de ésteres, a borra deve passar por um processo de quebra da emulsão, sob condições apropriadas, para que o material graxo (glicerídeos e ácidos graxos) seja disponibilizado. Este material graxo de baixo custo será posteriormente utilizado para a produção de biodiesel.

Atualmente, o corte químico é o processo mais utilizado para a recuperação do material graxo presente em uma emulsão, através da hidrólise dos sabões (DA FRÉ, 2009; PANTOJA et al., 2019). Já a hidrólise enzimática está lentamente ganhando importância uma vez que apresenta vantagens frente a hidrólise química, como o fato de requerer menos energia, pois trabalha com condições mais amenas de temperatura, pressão e pH (LENZI, 2017).

Nesse sentido, a borra de soja pode ser utilizada para obtenção de material graxo e posterior produção de biocombustível. Assim, esse trabalho objetiva estudar os processos de obtenção de material graxo utilizando matéria-prima de baixo custo, a partir do processo químico e de um processo enzimático, avaliando o rendimento global do processo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

A borra de soja empregada neste trabalho foi gentilmente cedida por uma empresa produtora de Biodiesel da região Noroeste do Rio Grande do Sul. A amostra foi transportada para o laboratório de Resíduos Sólidos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) – Campus Chapecó, onde foi acondicionada em galões de plástico de 5 litros, armazenada em refrigerador a 4°C, até sua utilização.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para melhor entendimento da origem da borra, a fim de utilizá-la para fornecer material graxo, a mesma foi caracterizada em termos de pH, umidade e voláteis, cinzas, índice de acidez, ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados.

2.2.1. pH

A medida do potencial hidrogeniônico (pH) é importante para entender o processo de neutralização que a biomassa passou. A determinação de pH foi realizada segundo método AOCS G 7-56 da American Oil Chemists' Society.

2.2.2. Teor de umidade e voláteis

Esse parâmetro visa medir a quantidade de água e outros componentes voláteis na amostra, foi adotado para sua determinação a metodologia AOCS Ca 2c-25 da American Oil Chemists' Society. O resultado é expresso como percentual (%) conforme a Equação 1.

$$\% \textit{umidade} = \left(1 - \left(\frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \right) \right) \times 100 \quad (01)$$

Onde: M_1 = Massa do béquer vazio (g); M_2 = Massa do béquer + Massa da amostra úmida (g); M_3 = Massa do béquer + Massa da amostra seca (g).

2.2.3. Teor de cinzas

Esse ensaio busca determinar a quantidade de resíduo inorgânico que permanece na amostra após a queima do material inorgânico, para determinação desse parâmetro adotou-se a metodologia AOCS Ca 11-55 da American Oil Chemists' Society utilizando a Equação 02.

$$\% \textit{Cinzas} = \left(\frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \right) \times 100 \quad (02)$$

Onde: M_1 = Massa do cadinho vazio (g); M_2 = Massa do cadinho + Massa da amostra sem umidade (g); M_3 = Massa do cadinho + Massa das cinzas (g).

2.2.4. Índice de acidez

O índice de acidez é uma propriedade importante a ser analisada na biomassa para identificar o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de uma grama de amostra. Determinou-se este parâmetro seguindo a metodologia 325/IV proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) utilizando a Equação 03.

$$\textit{Índice de Acidez} = \frac{V_{NaOH} \times [NaOH] \times f_c \times 56,1}{m_a} \quad (03)$$

Onde: V_{NaOH} = Volume de NaOH utilizado na titulação (mL); $[NaOH]$ = Concentração da solução de hidróxido de sódio; f_c = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio; m_a = Massa de amostra (g).

2.2.5. Ácidos graxos totais

O teor de ácidos graxos totais tem grande importância, uma vez que o procedimento irá indicar o potencial da matéria-prima em fornecer material graxo. Através da metodologia AOCS G 3-53 da American Oil Chemists' Society, e utilizando a Equação 05, foi possível obter o teor de ácidos graxos totais da amostra.

$$\% \text{ Ácidos Graxos Totais} = \frac{M_1 \times 100}{M} \quad (05)$$

Onde: M_1 = Massa de ácidos graxos totais (g); M = Massa da amostra (g).

2.2.6. Ácidos graxos oxidados

Assim como para determinar os ácidos graxos totais, para as ácidos graxos oxidados utilizou-se a metodologia AOCS G 3-53 da American Oil Chemists' Society e a Equação 06.

$$\% \text{ Ácidos Graxos Oxidados} = \frac{M_1 \times 100}{M} \quad (06)$$

Onde: M_1 = Massa de ácidos graxos oxidados (g); M = Massa da amostra (g).

2.3. PROCESSO QUÍMICO

Para execução do procedimento químico foram aplicados dois planejamentos experimentais. A fim de compreender a influência das variáveis temperatura, pH, ácido e volume de água, realizou-se inicialmente um Planejamento Experimental Plackett & Burman (PB). Após entender quais variáveis foram significativas e objetivando encontrar a melhor condição do meio reacional para obtenção de material graxo, realizou-se um novo Planejamento Experimental com Delineamento Composto Central (DCC).

Os ensaios realizados pelo processo químico foram executados com agitação mecânica, em reator batelada e banho-maria para garantir a homogeneização da temperatura. Em uma balança analítica pesou-se 30 g da amostra em um Becker de 100 mL, onde foram adicionados os demais reagentes determinados de acordo com o planejamento experimental. O Becker contendo a biomassa foi colocado em banho-maria em uma chapa de aquecimento com agitação magnética, esperou-se a emulsão atingir a temperatura pré-estabelecida no planejamento experimental para adicionar o ácido e ligar a agitação, sendo esse o tempo zero da reação. Após 30 minutos o conteúdo do Becker foi transferido para um tubo Falcon de 50 mL e centrifugado a 8000 rpm por 20 minutos para que houvesse a completa separação da fase polar, da fase emulsão (fase intermediária) e da fase apolar (material graxo). Ao término, o material graxo foi retirado do tubo Falcon com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, pesado e colocado na estufa a 105°C até obter massa constante, desta forma garantiu-se que caso a fase aquosa seja sugada despropositadamente na pipeta de Pasteur, ela evapore, restando somente o material graxo para

ser quantificado, A fase inferior, contendo ácido e impurezas solúveis em água foram descartados.

2.3.1. Plackett & Burman (PB)

O Planejamento Experimental Plackett & Burman (PB8) é um método eficaz de identificar simultaneamente as variáveis independentes na quebra da emulsão para extração do material graxo, assim, é possível corrigir ou eliminar as variáveis que não tiveram um efeito positivo, com uma quantidade relativamente pequena de experimentos (NEVES, 2018). Diante disso, em um primeiro momento optou-se em utilizar esse método variando a temperatura, pH, volume de água e ácido sulfúrico concentrado ou clorídrico concentrado, de acordo com a Tabela 1, resultando em 8 ensaios individuais, sem a realização de duplicatas e triplicatas.

Tabela 1 – Planejamento Experimental PB

Ensaio	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	1	30	0	4
2	1	50	0	2
3	1	50	3	2
4	-1	50	3	4
5	1	30	3	4
6	-1	50	0	4
7	-1	30	3	2
8	-1	30	0	2

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Onde: x₁ é o ácido, 1 é H₂SO₄ e -1 é HCL; x₂ é a temperatura em °C; x₃ volume de água em mL; x₄ é o pH.

2.3.2. Delineamento Composto Central (DCC)

Com os resultados obtidos no PB, realizou-se um Planejamento Experimental Delineamento Composto Central (DCC) com o intuito de identificar qual seria a melhor condição de temperatura, pH e quantidade de água, utilizando H₂SO₄. Conforme apresentado na Tabela 2, foram realizados 11 experimentos, sendo a triplicata do ponto central os ensaios 9, 10 e 11.

Tabela 2 – Planejamento Experimental DCC para o ácido sulfúrico, com as variáveis temperatura, pH e teor de água.

Ensaio	x₁	x₂	x₃
1	30	2	3
2	70	2	3
3	30	4	3
4	70	4	3
5	30	2	6
6	70	2	6
7	30	4	6
8	70	4	6
9	50	3	4,5
10	50	3	4,5
11	50	3	4,5

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Onde: x_1 é a temperatura em °C; x_2 é o pH; x_3 volume de água em mL.

2.4. PROCESSO ENZIMÁTICO

Os ensaios do processo enzimático também foram realizados por meio de agitação mecânica, em reator batelada e banho-maria com temperatura controlada. Foram realizados 3 ensaios do processo enzimático. Em uma balança analítica pesou-se 50 g da amostra, sendo adicionada a um frasco reacional de 100 mL. Colocou-se o frasco em banho-maria até estabilizar a temperatura em 50 °C, neste momento tem-se o tempo zero da reação. Adicionou-se no primeiro ensaio 1 % de enzima livre Lipase NZ (v/m borra). No segundo ensaio, além da enzima a 1 %, foi inserido também 5,0 mL de ácido cítrico a 0,1 M como coadjuvante, para auxiliar na quebra da emulsão e melhorar o desempenho da enzima. Já no terceiro ensaio utilizou-se 5,0 mL de ácido cítrico a 1,5 M e 2,0 % de enzima (v/m borra). Para os três ensaios, após 24 horas de reação, o conteúdo do Becker foi transferido para um tubo Falcon de 50 mL e centrifugado a 8000 rpm por 20 minutos para que houvesse a completa separação do material graxo. Assim, como no processo químico, o material graxo foi retirado do tubo Falcon com o

auxílio de uma pipeta de Pasteur, pesado e colocado na estufa a 105°C até obter massa constante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A caracterização da biomassa visa conhecer parâmetros importantes que possam determinar a quantidade total de material graxo, bem como outras características que influenciam nos processos de corte. A biomassa em temperatura ambiente apresenta uma textura pastosa, conforme representado na Figura 1.

Figura 1 – Borra utilizada para obtenção de material graxo.



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos na caracterização da borra. Para a borra de soja, Da Fré (2013) obteve 69,0% de umidade e voláteis, 27,6% de ácidos graxos totais, 0,5% de ácidos graxos oxidados e 7,37 de pH. Lenzi (2017) também realizou estudos para a borra de soja, obtendo 37,94% de ácidos graxos totais, 0,33% de ácidos graxos oxidados, 43,30% de umidade. Percebe-se que para ambos os trabalhos, esses parâmetros se mostraram em conformidade com a borra estudada. Da Fré (2013) também apresenta cinzas em 4,8% e índice de acidez em 194 mg KOH/g_{amostra}, assim como Lenzi (2017) que relata as cinzas em

23,45% e 9,34 de pH, sendo que os resultados desses dois últimos parâmetros obtidos para a biomassa utilizada neste trabalho, discrepa dos resultados apresentados pelos dois autores.

Tabela 3 – Caracterização da borra industrial.

Propriedade	Resultado
pH	6,90
Umidade e material volátil (%)	67,63
Cinzas (%)	14,08
Índice de acidez (mg KOH/g_{amostra})	33,34
Ácidos graxos totais (%)	23,11
Ácidos graxos oxidados (%)	1,17

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Diante do exposto, a diferença de pH pode ser entendida pelo processo de neutralização de cada borra ser diferente, em alguns casos pode-se preferir inserir maiores quantidades de solução alcalina para garantir a total neutralização, elevando assim o pH.

3.2. PROCESSO QUÍMICO

Neste processo químico, a emulsão é quebrada, separando o ácido graxo e triglicerídeos da água e sais através da centrifugação. No Planejamento Experimental PB foram utilizados dois ácidos diferentes para esta quebra, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, variando também no meio reacional a temperatura, volume de água e o pH (2 e 4). Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para cada ensaio, podendo ser observado uma variação na quantidade de material graxo obtida nos diferentes ensaios, mostrando que existem diferenças entre os níveis e variáveis estudadas. É importante salientar que conforme a caracterização da borra, o valor máximo a ser obtido é de 0,2311 g de material graxo/g de biomassa (23,11% de ácidos graxos totais).

Pode-se observar na Tabela 4 que os melhores resultados em separação do material graxo foram os experimentos que a quebra da emulsão (corte) foi realizada com ácido sulfúrico. O ensaio 3 foi o mais satisfatório, onde foi possível obter 0,1487 g de material graxo por grama de biomassa, o que corresponde a 64,33% do máximo possível em relação a esta borra.

Tabela 4 – Resultados do Planejamento Experimental PB utilizando as variáveis ácido, temperatura, água e pH, em termos de material graxo.

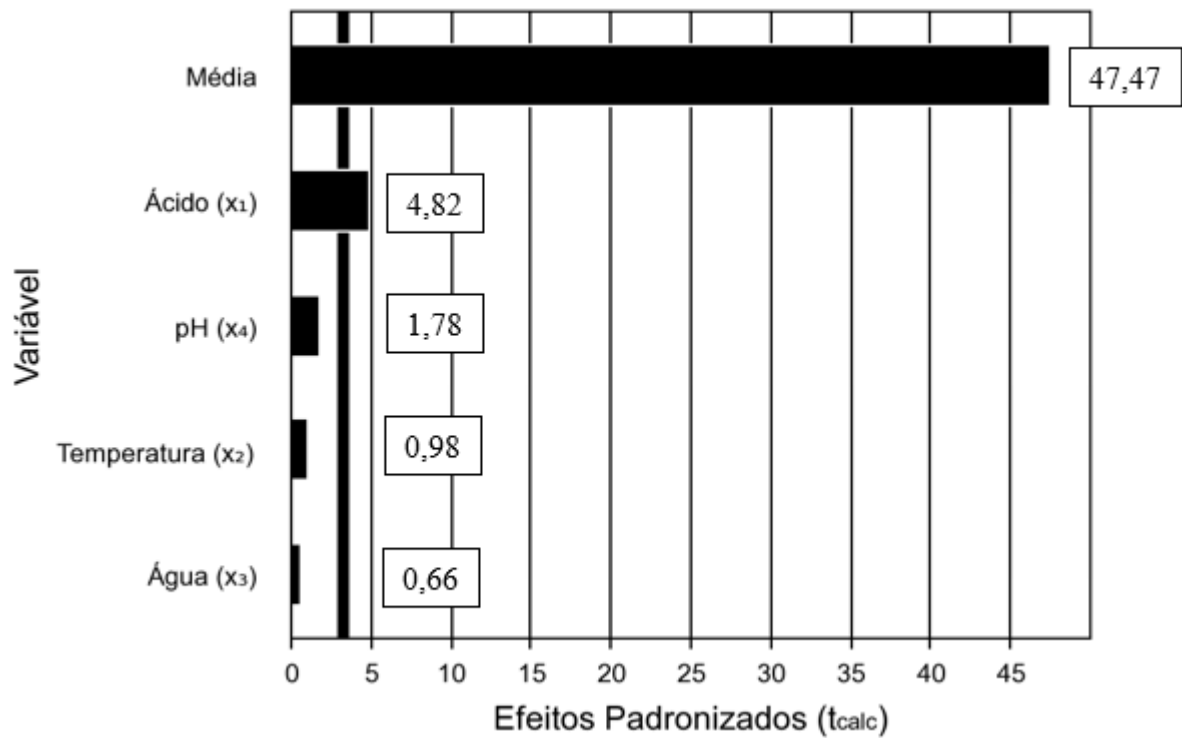
Ensaio	Ácido	Temperatura (°C)	Volume de água (mL)	pH	Material graxo (g/g biomassa)	Material graxo (%)
1	H ₂ SO ₄ (1)	30	0	4	0,1404	60,75
2	H ₂ SO ₄ (1)	50	0	2	0,1310	56,69
3	H ₂ SO ₄ (1)	50	3	2	0,1487	64,34
4	HCl (-1)	50	3	4	0,1206	52,19
5	H ₂ SO ₄ (1)	30	3	4	0,1480	64,04
6	HCl (-1)	50	0	4	0,1256	54,35
7	HCl (-1)	30	3	2	0,1057	45,74
8	HCl (-1)	30	0	2	0,1108	47,94

Fonte: elaborado pelos autores (2022).

A Figura 2 apresenta o gráfico de Pereto para o Planejamento Experimental PB para a confirmação das variáveis significativas e seus respectivos níveis. Percebe-se que o ácido (x_1) foi significativo no processo ($p < 0,05$) a 95% de confiança com efeito positivo nos ensaios realizados, isso indica que o ácido que melhor performou na quebra da emulsão foi o ácido sulfúrico, como já sinalizado por outros autores, por exemplo Da Fré (2009), a qual afirma que adição de ácido inorgânico forte como H₂SO₄ hidrolisa os sabões quebrando a emulsão.

A adição de H₂SO₄ em emulsões resulta na separação espontânea de duas fases, uma aquosa e uma oleosa, por isto, este ácido é frequentemente utilizado no meio industrial para este fim (PARK et al., 2008). Entretanto, apesar de eficiente, o uso do ácido sulfúrico pode deixar resíduos de enxofre no material graxo, podendo o biocombustível proveniente deste material ficar fora do padrão de 10 mg/kg estabelecido pela legislação para o biodiesel (BRASIL, 2014).

Figura 2 – Gráfico de Pareto com os efeitos das variáveis do Planejamento Experimental PB, utilizando as variáveis ácido, temperatura, água e pH.



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

À face do exposto, foi realizado o segundo planejamento experimental, excluindo o ácido clorídrico, já que o efeito significativo mostrou que o ácido sulfúrico teve melhor resultado.

A Tabela 6 apresentada os resultados obtidos do planejamento experimental DCC em termos de material graxo por grama de biomassa. Observa-se que o ensaio 8 foi o melhor ensaio para a extração de material graxo, o qual obteve-se 87,75% do máximo possível para esta borra, enquanto o ensaio 1 foi o menos efetivo para a extração deste óleo, apenas 30,85%. Nos pontos centrais obteve-se em média o percentual de $24,21 \pm 1,28$. Isso mostra que existe diferença dos resultados em função das variáveis.

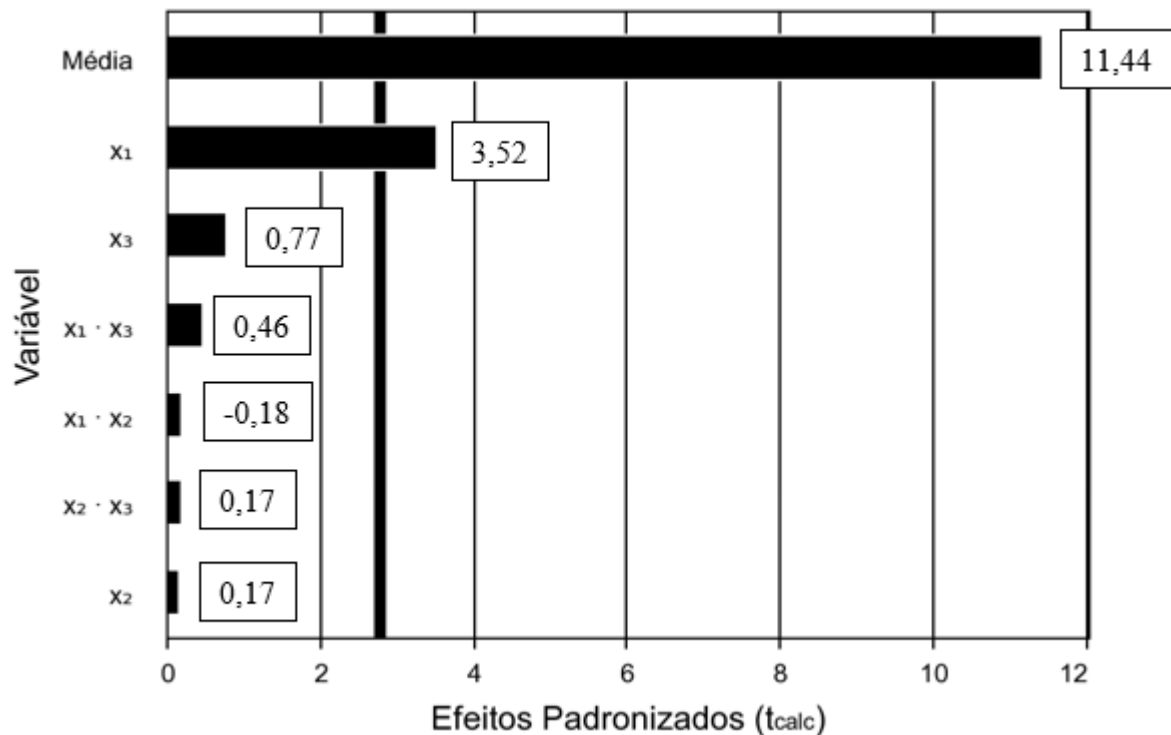
Tabela 6 – Resultados do Planejamento Experimental DCC utilizando as variáveis temperatura, água e pH, em termos de material graxo.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Volume de água (mL)	Material graxo (g/g biomassa)	Material graxo (%)
1	30	2	3	0,0713	30,85
2	70	2	3	0,1661	71,87
3	30	4	3	0,0746	32,28
4	70	4	3	0,1624	70,27
5	30	2	6	0,0736	31,85
6	70	2	6	0,1997	86,41
7	30	4	6	0,0909	39,33
8	70	4	6	0,2028	87,75
9	50	3	4,5	0,1952	84,47
10	50	3	4,5	0,1886	81,61
11	50	3	4,5	0,1757	76,03

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

O Gráfico de Pereto com 5% de nível de significância para o DCC é apresentado na Figura 3, é notório que a única variável com efeito significativo no planejamento experimental DCC foi a temperatura (x_1) com $p < 0,05$ a 95% de confiança, com efeito positivo, indicando a tendência em melhorar o resultado em termos de obtenção de material graxo à medida que a temperatura é aumentada. As variáveis pH e água não foram significativas no processo, entretanto, percebeu-se durante a realização dos ensaios que os experimentos que continham 6,0 mL de água tiveram-se maior facilidade de separação da fase aquosa e da fase oleosa. Isso foi evidenciado nos ensaios 1, 2, 3 e 4 que continham menor quantidade de água, os quais teve-se que passar pelo processo de centrifugação duas vezes, para total separação.

Figura 3 – Gráfico de Pareto com os efeitos das variáveis do DCC, utilizando as variáveis temperatura, água e pH.



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

Onde: x₁ é a temperatura em °C; x₂ é o pH; x₃ é a água.

Deste modo, os resultados apresentados estão em concordância com a literatura, a qual cita a utilização de um ácido forte para esse processo, como o ácido sulfúrico, em aquecimento entre 80°C a 130°C (RODRIGUES; QUINTELLA, 2017). Observa-se que a melhor condição para os ensaios em relação a temperatura, é a mais elevada, no caso, 70°C.

3.3. PROCESSO ENZIMÁTICO

A rota enzimática sugere a separação do ácido graxo da borra através da enzima livre Lipase NZ com o ácido cítrico como agente coadjuvante para auxiliar na quebra da emulsão, reduzindo o pH e melhorando a ação da enzima. As lipases são um tipo especial de enzimas que catalisam a hidrólise de óleos e gorduras, elas funcionam na interface água e óleo. Portanto, quanto maior contato entre o óleo e a fase aquosa, que contém a enzima, maior será a taxa de hidrólise (NOOR; HASAN; RAMACHANDRAN, 2003).

Nos dois primeiros ensaios do processo enzimático, ambos com com 1 % de enzima (v/m borra), o primeiro ensaio ausente de ácido orgânico e o segundo com ácido cítrico a 0,1

M, não foi possível obter a quebra da emulsão, não separando o material graxo do restante. No terceiro ensaio, onde a molaridade do ácido cítrico foi 1,5 M e 2 % de enzima (v/m borra), conseguiu-se obter a quebra da emulsão e consequentemente o material graxo, resultando em 0,1561 g/g biomassa, equivalente 67,55% do total de material graxo presente na amostra. Diante deste fato, é visível que o ácido cítrico é um agente importante para auxiliar na ação da enzima, tendo efeito positivo na reação de hidrólise com o aumento da molaridade.

Na Figura 4, à esquerda é apresentado o tubo Falcon após a centrifugação realizada para o terceiro ensaio enzimático, conseguimos ver as três fases bem separadas após a centrifugação, isso acontece porque houve a quebra da emulsão e obteve-se a separação das fases, assim, na parte superior encontra-se o material graxo, que pode facilmente ser retirado com a pipeta de Pasteur. Já na imagem a direita é apresentado o tubo Falcon após a centrifugação para os dois primeiros ensaios do processo enzimático, onde não conseguiu-se obter material graxo.

Vários estudos estão sendo realizados com o processo enzimático, principalmente com o emprego das lipases, contudo, esse processo não é muito utilizado em escala industrial devido ao tempo de separação das fases ser muito lento além da resistência ao uso de processos enzimáticos devido ao alto custo das enzimas frente aos catalisadores inorgânicos (CASALI et al., 2021).

Figura 4 – Separação do material graxo após a centrifugação.



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

O processo enzimático para manipulação da matéria-prima mostra-se vantajosa em relação ao processo químico, pois glicerídeos e fosfolipídios podem ser separados (quebra da emulsão) e hidrolisados concomitantemente, usando uma mistura de enzimas como as lipases e fosfolipases, proporcionando uma amostra de ácidos graxos livres sem resíduos de enxofre do ácido sulfúrico (CASALI et al., 2021).

Com estes estudos preliminares, pode-se observar uma recuperação de material graxo de 67,55 %, sendo um resultado promissor e que com estudos mais avançados poderá chegar próximo aos 87,55 % obtidos no processo químico. Isso demonstra a eficiência dos processos enzimáticos para a quebra de emulsão da borra de soja e liberação do ácido graxo livre para utilização em processos de transformação de energia, como por exemplo, a produção de biodiesel.

4. CONCLUSÕES

A borra industrial vem sendo amplamente utilizada como matéria-prima para produção de biocombustíveis por possuir grandes quantidades de ácidos graxos e triglicerídeos. Este trabalho apresentou a utilização da borra de soja para obtenção de material graxo.

No Planejamento Experimental Plackett & Burmun realizado no processo químico obteve-se 64,33 % de recuperação do material graxo com o ácido sulfúrico e observou-se que o ácido clorídrico não teve efeito nos ensaios. Com a realização do Delineamento Composto Central resultou em um rendimento de 87,75 % no melhor resultado, mostrando uma tendência de melhora no rendimento.

Na hidrólise enzimática, nos dois primeiros ensaios realizados não foi possível obter material graxo. No terceiro ensaio obteve-se 67,55 % de recuperação do material graxo após 24 horas em reação.

Os resultados apresentados indicam que a borra de soja é adequada para obtenção de material graxo e posterior aproveitamento como matéria-prima para produção de biodiesel, por meio do emprego da rota química e enzimática.

Como sugestão para estudos posteriores, pode-se verificar a qualidade do material graxo obtido transformando-o em biocombustível através de transesterificação e esterificação, atendendo os padrões exigidos pela ANP, além da realização de mais ensaios da rota enzimática, a fim de entender melhor o processo de atuação da enzima na quebra da emulsão.

5. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, A. A. **Processo alternativo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, Recife, PE, 2015.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S. 1990.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS **Anuário Estatístico Brasileiro**, 2020.

BARBOSA, Marianna Melo. **Produção, caracterização e análise da energia do biodiesel de soja em escala de laboratório**. 2018. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, 2018.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução n° 45/2014**. Brasília, 2014.

BRASIL **Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Resolução n° 4/2021, de 09 de abril de 2021**. Brasília, 2021.

CASALI, Beatrice et al. Enzymatic Methods for the Manipulation and Valorization of Soapstock from Vegetable Oil Refining Processes. **Sustainable Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 74–91, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/suschem2010006>. Acesso em: 31 ago. 2021.

COELHO, Felipe de Luca Lima et al. Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28844–28851, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n5-363>. Acesso em: 15 ago. 2021.

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 733 p.

CUNHA, Michele Espinosa da. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DA FRÉ, Nicéia Chies. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

DA FRÉ, N. C; RECH, R.; MARCÍLIO, N. R. Otimização do processo de obtenção de ácidos graxos a partir da borra do refinamento do óleo de soja, subproduto das indústrias de refino de

óleo e biodiesel. **Revista Liberato**, v. 14, n. 22, p. 151–162, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.31514/rliberato.2013v14n22.p151>.

DANTAS, Joelda et al. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metélica e etélica para biodiesel. **Revista Matéria**, v. 21, n. 4, p. 1080–1093, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160004.0099>. Acesso em: 31 ago. 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

LENZI, Cecília. **Recuperação enzimática de ácidos graxos de borra de soja**. 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

LI, Yang; DU, Wei; LIU, Dehua. Efficient biodiesel production from phospholipids-containing oil: Synchronous catalysis with phospholipase and lipase. **Biochemical Engineering Journal**, v. 94, p. 45–49, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.11.001>. Acesso em: 20 ago. 2021.

MAMEDE, Antonio Alison da Silva. **Avaliação termodinâmica da produção de blends de biodiesel de soja e babaçu para o aproveitamento da energia**. 2017. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energias, Universidade da Integração Internacional da Lusifonia, Acarape, 2017.

MIBIELLI, Guilherme Martinez; FAGUNDES, Ana Paula; BOHN, Letícia Renata; CAVALI, Matheus; BUENO, Auriane; BENDER, João Paulo; OLIVEIRA, José Vladimir. Enzymatic production of methyl esters from low-cost feedstocks. **Biocatalysis And Agricultural Biotechnology**, v. 24, p. 101558, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101558>.

MIBIELLI, Guilherme Martinez. **Produção em escala industrial de ésteres metélicos a partir de matérias-primas de baixo custo utilizando enzima livre comercial**. 2018. 180 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

NATIONAL BIODIESEL BOARD - NBB. **Biodiesel**. 2021. Disponível em: <http://biodiesel.org>. Acesso em: 10 ago. 2021.

NOOR, I. M.; HASAN, M.; RAMACHANDRAN, K. B. Effect of operating variables on the hydrolysis rate of palm oil by lipase. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 1, p. 13–20, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00263-7)

PANTOJA, Samantha Siqueira et al. High-quality biodiesel production from buriti (mauritia flexuosa) oil soapstock. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules24010094>. Acesso em: 31 ago. 2021.

NEVES, Daniela Andrade. **Caracterização química, determinação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e avaliação do efeito do cozimento na composição química, capacidade antioxidante e atividade antimicrobiana do jambu**

(*Acmella oleracea* (L.) R.K. Jansen). 2018. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

PIVESSO, Paulo Roberto. **Caracterização de Resíduo Sólido Formado em Biodiesel de Sebo Bovino**. 2011. 202 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

RAMÍREZ, Alfonso E., IMBACHÍ, Yudi C., MIRANDA, Cristian D. **Transesterificación de aceite de palma (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleífera*) empleando catalizadores ácidos heterogéneos y agitación ultrasónica**. INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD, 23, In press 2021. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.11287>. Acesso em: 19 ago. 2021.

REZENDE, Michelle J.C. et al. Biodiesel: An overview II. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 7, p. 1301–1344, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210046>. Acesso em: 10 ago. 2021.

RODRIGUES, Pamela Dias; QUINTELLA, Cristina M.. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos à partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (Soap Stock). **Cadernos de Prospecção**, v. 10, n. 3, p. 563, 30 set. 2017. Universidade Federal da Bahia.

UDAETA, Miguel Edgar Morales et al. Comparação Da Produção De Energia Com Diesel E Biodiesel Analisando Todos Os Custos Envolvidos. **Agrener**, p. 8, 2008. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n5v1/039.pdf> Acesso em: 19 ago. 2021.

VIEIRA, José Sebastião C.; SOUSA, Taís L.; ROSAS, Luzilene S.; LIMA, Ana L.; RONCONI, Célia M.; MOTA, Cláudio J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 41, n. 1, p. 10-16, abr. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>. Acesso em: 23 ago. 2021.