



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ANDERSON MAGALHÃES ARAÚJO

BORRA DE ÓLEO DE SOJA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ECONÔMICA

FORTALEZA

2016

ANDERSON MAGALHÃES ARAÚJO

BORRA DE ÓLEO DE SOJA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO
DA POTENCIALIDADE ECONÔMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Alexandra de Sousa Rios.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- A687b Araújo, Anderson Magalhães.
Borra de óleo de soja: caracterização físico-química e avaliação da potencialidade econômica /
Anderson Magalhães Araújo. – 2016.
79 f. : il., color.
- Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de
Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios.
1. Soja- Indústria. 2. Ácidos graxos. 3. Gordura. I. Título.

CDD 665.5092

ANDERSON MAGALHÃES ARAÚJO

BORRA DE ÓLEO DE SOJA: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO
DA POTENCIALIDADE ECONÔMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia de Petróleo do
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como requisito
parcial para obtenção do título de Engenheiro
de Petróleo.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Alexsandra de
Sousa Rios.

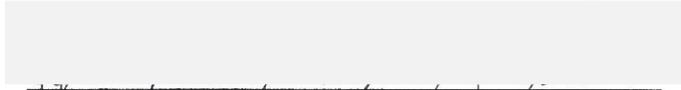
Aprovada em: 20/07/2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof^ª. Dr^ª. Maria Alexsandra de Sousa Rios (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof^ª. Dr^ª. Maria Valderez Ponte Rocha
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Dr^ª. Yguatyara de Luna Machado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Francisco das Chagas de Araújo e Sônia Maria Magalhães Araújo, que sempre me apoiaram durante minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e por me permitir encerrar esta etapa da minha vida.

Aos meus pais, Francisco das Chagas de Araújo e Sônia Maria Magalhães Araújo, pelo amor incondicional, apoio e educação que me passaram. AMO VOCÊS!

Aos meus familiares, que de uma forma ou de outra me deram suporte.

Aos inúmeros amigos que fiz durante a graduação, que me ajudaram em momentos de aflição, me auxiliaram durante meus estudos e me proporcionaram diversos momentos de alegria.

À Prof^a. Dr^a. Maria Aleksandra de Sousa Rios, por ter me dado o privilégio de trabalharmos juntos, pela brilhante orientação e pela excelente proatividade para com este trabalho.

Aos Professores Doutores Maria Valdez Ponte Rocha, Rodrigo Silveira Vieira e à Dr^a. Yguatyara de Luna Machado por se disponibilizarem a participar da banca examinadora deste trabalho e pelo aprendizado adquirido através de seus ensinamentos.

Aos técnicos do Laboratório de Referência em Biocombustíveis Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), Erick Felipe da Silva e Rosalí Marques Barbosa, que me auxiliaram durante a realização dos procedimentos experimentais e pelo companheirismo.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que se parecia impossível.” (Charles Chaplin)

RESUMO

O Brasil foi o segundo maior produtor de soja do mundo em 2015. O principal produto oriundo dessa oleaginosa é o óleo bruto. Durante o refino químico do óleo bruto de soja, na etapa de neutralização, forma-se a chamada borra de soja, que é o principal subproduto dessa indústria. A borra de óleo de soja é constituída principalmente por água e sais de sódio de ácidos graxos (sabões). Devido ao seu alto conteúdo de ácidos graxos saponificados, reduzido valor de mercado e grande disponibilidade nas indústrias de óleo de soja, é uma expressiva matéria-prima para a obtenção de um concentrado de ácidos graxos. O valor comercial desse resíduo é determinado diretamente pelo conteúdo de ácidos graxos totais. O óleo ácido de soja, obtido a partir da borra de neutralização, pode ser usado como coletor de apatita, matéria-prima para a produção de biodiesel e como parte constituinte de rações animais. Nessa vertente, o presente trabalho teve como objetivo, caracterizar e avaliar a potencialidade econômica da borra de óleo de soja. A amostra utilizada foi caracterizada com a finalidade de se obterem resultados que expressassem a viabilidade do seu uso como fonte de obtenção de concentrados de ácidos graxos. Para execução das análises seguiu-se os métodos propostos pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS), os quais são aplicáveis para óleos, gorduras e sabões. De acordo com os resultados, obteve-se como parâmetros potenciais o teor de ácidos graxos livres, em ácido oléico, da ordem de 12,42% em massa (AOCS Ca 5a-40), o teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados de 28,76% e 0,42% em massa respectivamente (AOCS G 3-53), o teor de cinzas de 3,33% em massa (AOCS Ca 11-55), o teor de matéria insaponificável de 1,02% em massa (AOCS Ca 6a-40), o teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool de 31,11% e 1,08% em massa respectivamente (AOCS Da 3-48), o teor de óleo neutro de 7,84% em massa (AOCS G 5-40), o pH da fase aquosa a 25 °C de 4,02 (AOCS G 7-56) e o teor de umidade e voláteis igual a 65% em massa (AOCS Ca 2c-25). De acordo com os resultados obtidos para teor de óleo neutro, teor de matéria insaponificável e teor de ácidos graxos oxidados e comparando-os com o teor de ácidos graxos totais, pode-se inferir que a maior parcela de ácidos graxos contidos na borra de soja está na forma de ácidos graxos saponificados, ou seja, a borra contém significativa quantidade de ácidos graxos. O teor de ácidos graxos livres em ácido oléico reforça a conclusão sobre a qualidade da matéria-prima avaliada, já que a obtenção de ácidos graxos a partir deste resíduo é um dos principais motivos para o estudo de viabilidade do seu aproveitamento.

Palavras-chave: Borra de Soja, Ácidos Graxos Totais, Óleo de Soja.

ABSTRACT

In 2015, Brazil was the second largest soybean producer in the world. The main product derived from this oleaginous is crude soybean oil. During the chemical refining of soybean crude oil, at neutralization stage, the formation of the main byproduct of this industry appears called the soybean oil soapstock. The composition of soybean oil soapstock is mostly water and sodium salts of fatty acids (soap). Due to their high content of saponified fatty acids, low value and high availability in soybean oil industry; it is a significant feedstock to obtain a concentrate of fatty acids. The content of total fatty acids determines the commercial valor of this residue. The soybean acid oil obtained from the soybean oil soapstock, can be used as an apatite collector that is a raw material for the production of biodiesel and as a constituent of animal feed. This research had as objective to characterize and evaluate the economic potential of the soybean oil soapstock. The sample used as study has the finality to get viable results of its use as concentrated source of fatty acids. To run the analysis followed the methods proposed by the American Oil Chemists' Society (AOCS), which are applicable to oils, fats and soaps. According to the results, the potential parameters content was obtained: the free fatty acids content on oleic acid (AOCS Ca 5a-40) equal to 12.42 wt%, the total fatty acids content and oxidized fatty acids (AOCS G 3-53) equal to 28.76 e 0.42 wt% respectively, the ashes content (AOCS Ca 11-55) equal to 3.33 wt%, the unsaponifiable matter (AOCS Ca 6a-40) equal to 1.02 wt%, the content of soluble and insoluble matter in alcohol (AOCS Da 3-48) equal to 31.11 e 1.08 wt% respectively, the neutral oil content (AOCS G 5-40) equal to 7.84 wt%, the pH of the aqueous phase in 25 °C (AOCS G 7-56) equal to 4.02, and the moisture and volatile content (AOCS Ca 2c-25) equal to 65 wt%. Through the results of neutral oil content, unsaponifiable matter content, and oxidized fatty acids content, and comparing with total fatty acids content, it can be inferred that the largest part of fatty acids contained in soybean oil soapstock studied is in the form of saponified fatty acids. In the other words, the soybean oil soapstock contains significant amount of fatty acids. The amount of free fatty acids in oleic acid reinforces the conclusion about the high quality of the evaluated raw material, since the obtaining of fatty acids as from the soybean oil soapstock is one of the major reasons for the study of its use.

Key words: Soybean Oil Soapstock, Soybean Fatty Acid, Soybean Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Produtos derivados do processamento industrial do óleo de soja.....	16
Figura 2	– Reação de formação de um triacilglicerol.....	17
Figura 3	– Esquema de uma reação de transesterificação.....	22
Figura 4	– Esquema de uma reação de saponificação.....	24
Figura 5	– Fluxograma do processo de refino do óleo de soja bruto.....	26
Figura 6	– Fluxograma simplificado do processo de degomagem do óleo de soja bruto.....	28
Figura 7	– Fluxograma do processo de neutralização do óleo degomado.....	31
Figura 8	– Fluxograma simplificado do processo de branqueamento do óleo neutro seco.....	32
Figura 9	– Mistura amostra/álcool neutralizado após titulação.....	41
Figura 10	– Saponificação da borra de óleo de soja.....	42
Figura 11	– Amostra neutralizada.....	43
Figura 12	– Extrações com éter de petróleo.....	44
Figura 13	– Fase etérea extraída e filtrada.....	44
Figura 14	– Extrações com éter etílico.....	45
Figura 15	– Queima da amostra em bico de Bunsen e cinzas formadas.....	46
Figura 16	– Extrações com éter de petróleo.....	47
Figura 17	– Lavagens do extrato etéreo.....	48
Figura 18	– Fases alcoólicas da 4 ^a , 5 ^a e 6 ^a lavagens (da esquerda para direita).....	48
Figura 19	– Matéria insaponificável.....	49
Figura 20	– Determinação do teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool.....	50
Figura 21	– Procedimento experimental de determinação do teor de óleo neutro.....	51
Figura 22	– Lavagens da fase éter/óleo.....	52
Figura 23	– Procedimento experimental de determinação do pH da fase aquosa.....	53
Figura 24	– Determinação do pH da fase aquosa, a 25 °C.....	54
Figura 25	– Procedimento experimental de determinação do teor de umidade e voláteis.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades e composição química do óleo de soja.....	17
Tabela 2	– Características dos óleos de soja: bruto, degomado (tipo 1, 2 e 3) e refinado.....	18
Tabela 3	– Simbologia e nomenclatura sistemática e usual de ácidos graxos.....	20
Tabela 4	– Componentes do óleo de soja cru e degomado com água.....	27
Tabela 5	– Concentrações de hidróxido de sódio e parâmetros da neutralização descontínua do óleo de soja degomado.....	30
Tabela 6	– Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.....	40
Tabela 7	– Teor de ácidos graxos livres em ácido oléico e média.....	55
Tabela 8	– Teor de ácidos graxos totais, oxidados e médias.....	55
Tabela 9	– Teor de cinzas e média.....	57
Tabela 10	– Teor de matéria insaponificável e média.....	57
Tabela 11	– Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool e médias.....	58
Tabela 12	– Teor de óleo neutro e média.....	58
Tabela 13	– pH e média.....	59
Tabela 14	– Teor de umidade e voláteis e média.....	60
Tabela 15	– Caracterização da borra de óleo de soja.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a.C.	Antes de Cristo
AG	Ácidos graxos
AOCS	American Oil Chemists's Society
Ca	Cálcio
CE	Ceará
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
Fe	Ferro
KOH	Hidróxido de potássio
LARBIO	Laboratório de Referência em Biocombustíveis Prof. Expedito José de Sá Parente
Mg	Magnésio
NaOH	Hidróxido de sódio
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Óleo de soja	15
3.1.1	<i>Contexto histórico, características e composição</i>	15
3.2	Ácidos Graxos	19
3.3	Reações que ocorrem em gorduras, óleos e ácidos graxos	21
3.3.1	<i>Esterificação</i>	21
3.3.2	<i>Transesterificação</i>	22
3.3.3	<i>Hidrólise</i>	23
3.3.4	<i>Halogenação</i>	23
3.3.5	<i>Saponificação</i>	24
3.3.6	<i>Neutralização</i>	25
3.4	Refino do óleo bruto de soja	25
3.4.1	<i>Degomagem</i>	27
3.4.2	<i>Neutralização</i>	28
3.4.2.1	<i>Neutralização descontínua</i>	29
3.4.2.2	<i>Neutralização contínua</i>	30
3.4.3	<i>Branqueamento</i>	31
3.4.4	<i>Desodorização</i>	33
3.5	Borra de óleo de soja	34
3.6	Utilizações do ácido graxo de soja	35
3.6.1	<i>Uso do ácido graxo de soja como coletor de apatita</i>	35
3.6.2	<i>Uso do ácido graxo de soja como fonte energética na alimentação de animais</i>	37
3.6.3	<i>Uso do ácido graxo de soja para produção de biodiesel</i>	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	Equipamentos utilizados	40
4.2	Caracterização da borra de óleo de soja	41
4.2.1	<i>Teor de ácidos graxos livres em ácido oléico</i>	41

4.2.2	<i>Teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados</i>	42
4.2.3	<i>Teor de cinzas</i>	45
4.2.4	<i>Teor de matéria insaponificável</i>	47
4.2.5	<i>Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool</i>	49
4.2.6	<i>Teor de óleo neutro</i>	51
4.2.7	<i>pH</i>	53
4.2.8	<i>Teor de umidade e voláteis</i>	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Teor de ácidos graxos livres em ácido oléico	55
5.2	Teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados	55
5.3	Teor de cinzas	56
5.4	Teor de matéria insaponificável	57
5.5	Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool	58
5.6	Teor de óleo neutro	58
5.7	pH	59
5.8	Teor de umidade e voláteis	60
5.9	Caracterização da borra de soja	60
6	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE A – METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE ÓLEO DE SOJA	68

1 INTRODUÇÃO

A soja (*Glycine max*) faz parte da alimentação da maioria dos brasileiros e seus derivados são usados como fontes de obtenção de diversos produtos: biodiesel, óleos comestíveis e até mesmo rações animais são exemplos desses. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) (2016), o Brasil foi o segundo maior produtor de soja do mundo no ano de 2015. O principal produto direto da soja é o óleo.

O óleo de soja é constituído de diversos tipos de ácidos graxos: oléico, linoléico e linolênico são os mais expressivos. A presença de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras é responsável por sua rancidez, o qual representa um dos principais processos de degradação desses produtos, por isso é necessária a neutralização desses ácidos graxos, para evitar a perda do seu valor comercial.

Durante o refino de óleos vegetais são gerados três subprodutos principais: as gomas resultantes do processo de degomagem, as borras oriundas da etapa de neutralização do óleo bruto e o condensado proveniente da desodorização. No refino, durante a etapa de neutralização do óleo de soja bruto, sais de sódio de ácidos graxos (sabões) são formados através da reação de neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo. A borra é basicamente constituída de água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação do óleo (DA FRÉ, 2009, p.1).

A borra é o principal subproduto da indústria de óleo de soja. Esse resíduo possui alto conteúdo de ácidos graxos e assim, apresenta-se como matéria-prima para a obtenção de ácidos graxos livres, os quais podem ser utilizados como agentes de tratamento de minérios e matéria-prima para a produção de biodiesel, graxas e fertilizantes (DA FRÉ, 2009, p.1).

Neste trabalho, foi realizada a caracterização físico-química da borra de óleo de soja através da quantificação do: teor de ácidos graxos livres em ácido oléico, teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados, teor de cinzas, teor de matéria insaponificável, teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool, teor de óleo neutro, pH e teor de umidade e voláteis. A matéria-prima utilizada neste trabalho foi cedida por uma grande empresa do ramo de refino do óleo bruto de soja e produção de biocombustíveis. Os procedimentos experimentais foram executados no Laboratório de Referência em Biocombustíveis Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), alocado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), e foram baseados nas metodologias descritas pela *American Oil Chemist's Society* (AOCS). Os resultados foram analisados para se atestar a viabilidade do uso da borra de óleo de soja como fonte de obtenção de ácidos graxos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral caracterizar a borra de óleo de soja, proveniente do processo de neutralização do óleo de soja bruto, com o intuito de se avaliar a viabilidade do uso deste resíduo como fonte de obtenção de ácidos graxos.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar a borra de óleo de soja através da quantificação do seu: teor de ácidos graxos livres em ácido oléico, teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados, teor de cinzas, teor de matéria insaponificável, teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool, teor de óleo neutro, pH da fase aquosa extraída a 25 °C e teor de umidade e voláteis;
- b) Investigar a qualidade da matéria-prima utilizada, através da quantificação da matéria graxa presente em sua composição.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleo de soja

3.1.1 Contexto histórico, características e composição

A soja (*Glycine max*) é uma planta milenar, sendo difícil estabelecer com clareza sua origem e sua história. O mais provável centro de origem da soja está localizado nas partes central e ocidental da China, sendo a Manchúria um importante centro de diversificação (origem secundária). Trabalhando-se com uma boa margem de segurança, pode-se aceitar que a soja surgiu em meados do século XI a.C., como cultura no Nordeste da China (CARUSO, [entre 1997 e 2000], p. 6)

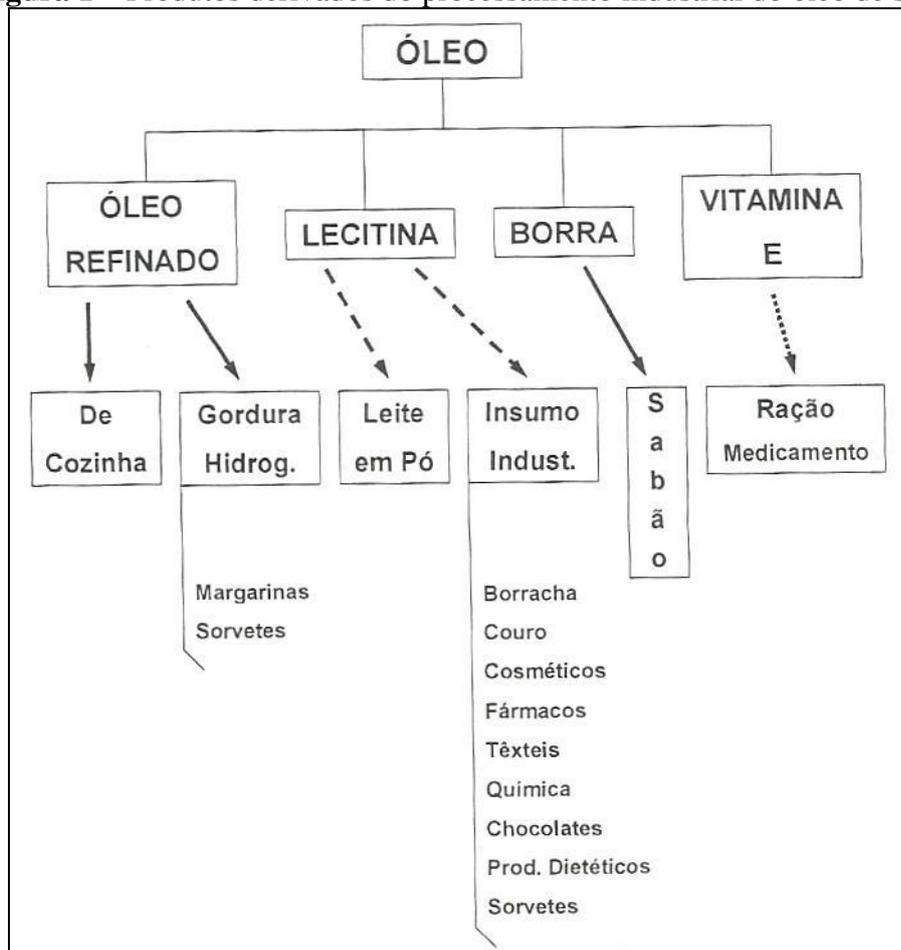
Ainda segundo o autor, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos se interessou pelo vegetal e levou algumas variedades de soja para o país, por volta do final do século XIX. O potencial da planta despertou o interesse das indústrias de óleos vegetais. No Brasil, apenas na segunda metade do século XX a plantação de soja começou a ganhar projeção.

De acordo com Garcia (2006), as primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas pelo químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul no início do século XIX. O cientista mostrou que a hidrólise de óleos e gorduras dava origem a ácidos graxos e glicerol.

Do ponto de vista botânico, a soja pertence à família *Leguminosae* e ao gênero *Glycine*, que compreende cerca de 15 espécies, sendo a comercial a *Glycine max* (CARUSO, [entre 1997 e 2000], p.34). A soja faz parte da alimentação do brasileiro; ainda de acordo com o autor, 95% dos óleos usados na cozinha, para alimentação, são extraídos da soja. O óleo de soja também pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de glicerina e sabões.

Segundo Câmara (2006), os derivados diretos da soja atuam como insumos industriais para a obtenção de vários produtos e também, na aplicação de diferentes processos como a fabricação de adesivos e fibras, desinfetantes, antiespumantes, entre outros. O principal produto econômico do complexo soja é a proteína contida no grão. A partir do processamento do grão de soja, obtém-se o óleo bruto e a massa desengordurada ou farelo de soja com teores de proteína variáveis de 45 a 53% (CÂMARA, 2006, p.136). Tais produtos são usados como matéria-prima para uma série de processamentos industriais. Na Figura 1 abaixo estão apresentados os produtos derivados do processamento industrial do óleo de soja.

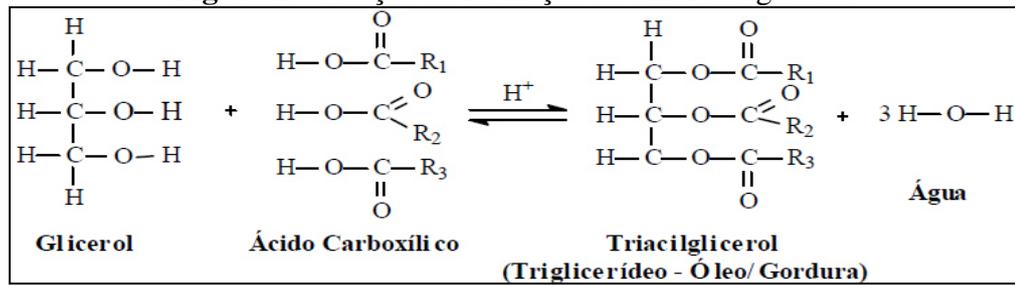
Figura 1 – Produtos derivados do processamento industrial do óleo de soja



Fonte: Câmara, 2006.

Segundo a CONAB (2016), a produção da safra 2014/2015 chegou a 95.630,9 milhões de toneladas. A soja contém cerca de 20% de lipídeos sendo a maior parte composta por triacilgliceróis. Esses compostos são ésteres formados a partir de ácidos graxos e glicerol, ou seja, segundo Da Fré (2009) um triacilglicerol resulta da substituição dos átomos de hidrogênio da hidroxila da molécula de glicerol, por três grupos acila.

A reação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos carboxílicos resulta em três moléculas de água e uma de triacilglicerol (Figura 2). Gorduras e óleos não são triacilgliceróis simples, pois contém ácidos graxos diferentes na molécula (DA FRÉ, 2009, p.6). De acordo com Visentainer e Franco (2006), os triacilgliceróis são os principais combustíveis da maioria dos organismos, na verdade, uma das mais importantes formas de armazenamento de energia química.

Figura 2 – Reação de formação de um triacilglicerol

Fonte: Da Fré, 2009.

Segundo Callegaro (2011), os lipídios são biomoléculas insolúveis em água (hidrofóbicas) e solúveis em solventes orgânicos. De acordo com Lehninger, Nelson e Cox (1995), possuem em sua estrutura heterogênea, ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas (ácidos graxos – AG) que variam de 4 a 36 átomos de carbono. As gorduras e os óleos são compostos por substâncias que podem ser divididas em duas grandes categorias: glicerídeos e não glicerídeos. Moretto e Fett (1998) reportam que os ácidos graxos livres, componentes naturais dos óleos e gorduras, ocorrem geralmente em pequenas quantidades.

Ainda segundo esses autores, o óleo de soja é ímpar em suas propriedades, sendo indicado para um vasto número de aplicações. Estão contidos no óleo de soja diferentes tipos de ácidos graxos (AG). Algumas características próprias a esse óleo, bem como os AG presentes nele, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades e composição química do óleo de soja

Determinação	Índices	Ácidos Graxos	Símbolos	Percentual
Densidade a 25 °C	0,914 a 0,922	mirístico/ palmítico	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 134	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: Adaptado da Portaria Nº 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, de 20 de dezembro de 1993.

O óleo bruto extraído da soja pode ser diferenciado em classes e tipos, segundo o seu grau de pureza e qualidade. Segundo Da Fré (2009), em relação à pureza, o óleo de soja é classificado em três classes distintas: bruto ou cru (óleo extraído do grão); degomado (óleo

bruto após extração de fosfolipídios) e por último, o óleo refinado, o qual é obtido após os processos de degomagem, neutralização, clarificação e desodorização. A Tabela 2 abaixo mostra as características de cada tipo de óleo de soja, acima citado.

Tabela 2 – Características dos óleos de soja: bruto, degomado (tipo 1, 2 e 3) e refinado

Parâmetros analisados	Refinado (tipo)		Degomado (tipo)			Bruto
	1	2	1	2	3	Único
Aspecto a 24 °C	*1	*1	*1	*3	*4	turvo
Propriedades organolépticas	-	-	-	-	-	-
Umidade e material volátil (máx) (%)	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,5
Lecitina expressa em fósforo (máx) (%)	-	-	0,015	0,02	0,03	0,1
Acidez livre (FFA) expressa em ácido oléico (máx) (%)	-	-	0,5	1	1,5	2
Ponto Fulgor (mín) (°C)	-	-	121	121	121	-
Ponto de fumaça (mín) (°C)	210	190	-	-	-	-
Matéria insaponificável (máx) (%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Índices peróxidos (máx) (meq/ kg óleo)	2,5	2,5 < x < 5,0	-	-	-	-
Sabões (máx) (ppm)	10	10	-	-	-	-
Impurezas (ins. em éter de petróleo) (%)	0,05	0,05	1,1	1,1	1,1	0,5

*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: Adaptado da Portaria Nº 795 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, de 20 de dezembro de 1993.

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam em sua composição quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis (GARCIA, 2006, p.7). Fosfolipídios (ou fosfatídeos) compõem de 0,5% a 3% da maioria dos óleos vegetais crus. Estes compostos são removidos durante o processo de refino e recuperados

como um subproduto, conhecido como lecitina: uma mistura de fosfolipídios e triacilglicerídeos com propriedades tensoativas interessantes.

3.2 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos que fazem parte dos lipídios ou gorduras são pertencentes a dois grupos: dos ácidos graxos não saturados e ácidos graxos saturados (FRANCO, 2012, p. 191). Os ácidos graxos se diferem pela ocorrência ou não de insaturação em suas cadeias carbônicas, que é uma importante característica para a diferenciação dos diversos tipos existentes, pelo número e posição das duplas ligações e pelo próprio tamanho da cadeia. O tipo e a configuração dos ácidos graxos nos lipídios caracterizam as diferenças no sabor, textura, ponto de fusão e absorção. Os óleos vegetais contêm em sua maioria ácidos graxos insaturados e ponto de fusão mais baixo (FRANCO, 2012, p.191).

Na soja, os ácidos graxos insaturados correspondem a 86% do total e o ácido linoléico encontra-se em maior concentração (54%) (SILVA *et al.*, 2010, p.31). De acordo com Hammond e Glatz (1989), do total de ácidos graxos presentes nos genótipos da soja, o palmítico (C16:0) pode variar entre 8 – 17%; o esteárico (C18:0) entre 3 – 30%; o oléico (C18:1) de 25 – 60%; o linoleico (C18:2) de 25 – 60%; e o linolênico (C18:3) de 2 – 15%. Tal variabilidade na composição da soja é ocasionada devido às diferentes condições ambientais de cultivo. De acordo com a concentração e os tipos de ácidos graxos presentes na soja, deve-se indicar uma aplicabilidade. Anderson e Baker (1983) afirmam que elevadas concentrações de ácidos graxos linolênico e linoleico podem ser inadequadas para o processamento de alimentos, devido a sua menor estabilidade à oxidação.

As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), frequentemente separadas por grupo metilênico (-CH₂) (DA FRÉ, 2009, p.8). A molécula possui duas unidades que se encontram frequentemente num dos lados da dupla ligação, assumindo a configuração *cis* = Z. Segundo Moretto e Fett (1998), a configuração *cis*, entretanto, 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 a temperaturas elevadas. De acordo com Marzzoco e Torres (2007), os isômeros *trans* são considerados maléficos a saúde, aumentando os riscos de doenças cardiovasculares. A Tabela 3 mostra a simbologia e a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied*

Chemistry – IUPAC), de diversos ácidos graxos *cis*. Segundo Visentainer e Franco (2006), muitos são encontrados em alimentos.

Tabela 3 – Simbologia e nomenclatura sistemática e usual de ácidos graxos

SIMBOLOGIA	NOMECLATURA IUPAC	NOMECLATURA 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 <i>cis</i> -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 erúxico
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: Adaptado de Da Fré, 2009.

A ocorrência natural de dupla ligação é maior nos ácidos graxos de configuração *cis*. As diferentes formas configuracionais (*cis* e *trans*) são responsáveis pelas distintas propriedades físico-químicas nos óleos e gorduras, tais como: ponto de fusão, ponto de ebulição, reatividade, etc. Os ácidos graxos *trans* são mais frequentes em óleos e gorduras de origem animal, se comparados aos teores de ácidos graxos *trans* presentes em óleos e gorduras vegetais (DA FRÉ, 2009, p.8). Já nas gorduras modificadas pelo processo de hidrogenação, a presença desse tipo de isômero de ácido graxo é bastante significativa.

3.3 Reações que ocorrem em gorduras, óleos e ácidos graxos

3.3.1 Esterificação

A reação de esterificação emprega, preferencialmente, álcoois de baixo peso molecular, como o metanol e o etanol. A catálise básica não é empregada porque a reação preferencial do catalisador seria a de combinar-se com quaisquer ácidos graxos livres, para formar sabão (OLIVEIRA *et al.*, 2006, p.158). O sabão formado favorece a ocorrência de emulsões entre o álcool e o ácido graxo, o que desfavorece a reação de 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 (DA FRÉ, 2009, p.12). Essa reação é reversível, por isso é necessário o uso de álcool em excesso para que, pelo princípio de Le Chatelier, haja favorecimento da formação de ésteres.

No caso da utilização de catálise ácida, existem duas alternativas: a catálise homogênea e a heterogênea (OLIVEIRA *et al.*, 2006, p.158). De acordo com Sonntag (1982), 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. A Equação 1 abaixo exemplifica a reação de esterificação de um ácido graxo.



Na qual: R representa a cadeia carbônica do ácido graxo, e R' a cadeia carbônica do álcool reagente.

3.3.2 Transesterificação

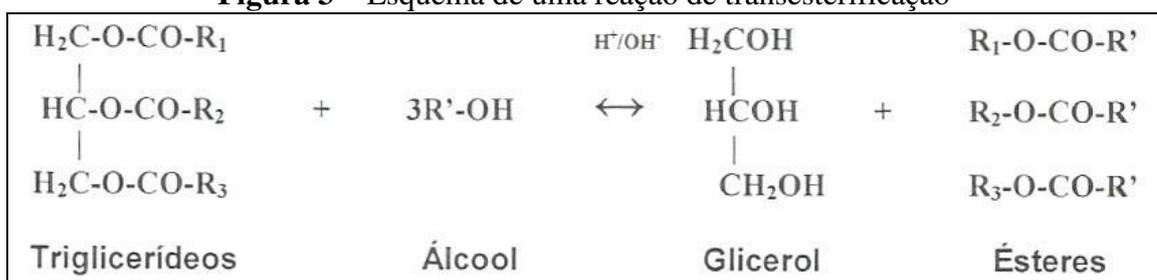
A reação mais comum para se obter biodiesel é através de óleos vegetais, com um intermediário ativo formado pela interação entre um álcool e um catalisador. Os produtos dessa reação química são uma mistura de ésteres (biodiesel) e o glicerol. A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de álcoois, preferencialmente, os de baixo peso molecular, sendo os mais estudados os álcoois metílico e etílico (OLIVEIRA *et al.*, 2006, p.159).

Segundo Queiroz (2015), a reação de transesterificação ocorre na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, gerando o produto final denominado biodiesel. De acordo com Oliveira *et al.* (2006), geralmente, a reação empregada na indústria é feita em meio alcalino, pois apresenta melhor rendimento e menos tempo de reação que o meio ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

O álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação (ENCARNAÇÃO, 2008, p.24). Os catalisadores mais eficientes para essa reação são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH), porém, de acordo com Freedman, Butterfield e Pryde (1986), o hidróxido de potássio, apesar de ser mais caro que o hidróxido de sódio, apresenta vantagens na etapa de separação do éster do glicerol. A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente (ENCARNAÇÃO, 2008, p.24).

Para o setor energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos (biodiesel) a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta estão se tornando um substituto renovável do óleo diesel mineral (GARCIA, 2006, p.11). Na Figura 3 abaixo está apresentado o esquema reacional para a reação de transesterificação.

Figura 3 – Esquema de uma reação de transesterificação



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, 2006.

Onde: R₁, R₂ e R₃ representam as cadeias carbônicas dos triglicerídeos e R' a cadeia carbônica do álcool reagente.

3.3.3 Hidrólise

De acordo com Silva *et al.* (2011), a reação de hidrólise ocorre de forma gradual, na qual inicialmente os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais são hidrolisados a diglicerídeos, em seguida, monoglicerídeos e finalmente a glicerina. Na reação de hidrólise de triglicerídeos, o produto formado são moléculas de AG e glicerol. A Equação 2 representa, esquematicamente, como ocorre o processo de hidrólise em óleos vegetais. “R” representa a cadeia carbônica do triglicerídeo.



Segundo Sonntag (1979), em certos métodos industriais de obtenção de ácidos graxos, o alto grau de hidrólise é assegurado pelo excesso de água utilizado durante o processo. Da Fré (2009) afirma que o processo é acelerado pelo emprego de alta temperatura e alta pressão e, também pelo uso de catalisador adequado.

3.3.4 Halogenação

As duplas ligações presentes nos ácidos graxos insaturados reagem com halogênios como, por exemplo, o cloro (Cl₂) e o bromo (Br₂), para formar compostos de adição. De acordo com Da Fré (2009), o iodo (I₂) é menos reativo e, praticamente, só é adicionado na forma de monocloreto de iodo (ICl) ou de monobrometo de iodo (IBr).

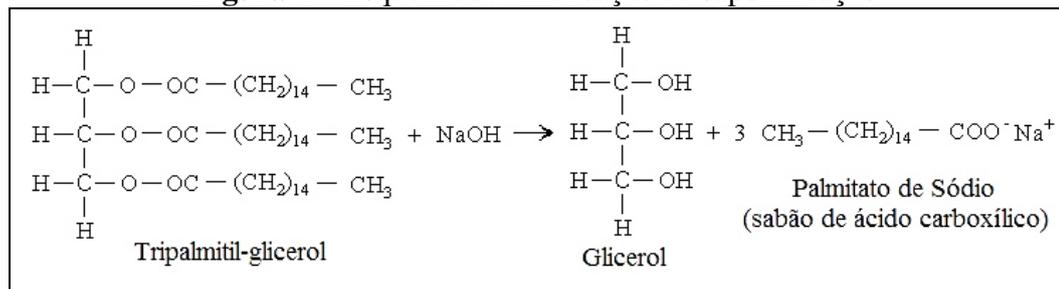
A adição quantitativa de IBr ou ICl é uma importante característica para as gorduras, pois através dessa adição é possível saber o índice de iodo. O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio (DA FRÉ, 2009, p.13). Segundo Moretto e Fett (1998), por essa razão, quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice.

3.3.5 Saponificação

De acordo com uma antiga lenda romana, a palavra saponificação tem a sua origem devido ao Monte Sapo, onde eram realizados sacrifícios de animais. A chuva levava uma mistura de gordura animal derretida, com cinzas e barro para as margens do Rio Tibre (RABELO; FERREIRA, 2008, p.12). Essa mistura resultava em uma borra (sabão).

A saponificação é uma reação entre uma molécula de triglicérideo e um álcali, que origina um sabão de ácido carboxílico e glicerol. Segundo Sonntag (1979), a saponificação ocorre até certo ponto de modo indesejável durante o refino de óleos e gorduras. Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução álcali (soda cáustica ou potassa cáustica), forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões) (DA FRÉ, 2009, p.12). A Figura 4 exemplifica uma reação de saponificação.

Figura 4 – Esquema de uma reação de saponificação



Fonte: Autor.

O esquema apresentado demonstra a formação de um sal de sódio de ácido carboxílico. Por ser composta de íons, a extremidade carboxílica do sabão é altamente polar e, por esse motivo, tende a se dissolver em água (porção hidrofílica da molécula). Em contrapartida, a longa cadeia carbônica $((-\text{CH}_2)_{14})$ apresenta caráter apolar (porção hidrofóbica da molécula). A essas moléculas, que apresentam caráter hidrofílico e hidrofóbico, polar e apolar, ao mesmo tempo, dá-se o nome de anfóteras. Devido a essa característica anfótera, o sabão pode interagir simultaneamente com a água e com substâncias hidrofóbicas, como os óleos e gorduras.

A reação de saponificação serve de base para uma importante determinação analítica: o índice de saponificação, o qual refere-se à quantidade de hidróxido de potássio (miligramas) requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura. O índice de saponificação dos glicérides neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes da

gordura e quanto menor for o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação (DA FRÉ, 2009, p.13).

3.3.6 Neutralização

Tanto em óleo como em gorduras existem ácidos graxos livres. Tais ácidos graxos, ao entrarem em contato com soluções alcalis, reagem e formam sabões e água. Essa reação é chamada de neutralização. No refino do óleo bruto, o emprego da solução de hidróxido de sódio visa, principalmente, a neutralização dos ácidos graxos livres (DA FRÉ, 2009, p.13). De acordo com Sonntag (1979), 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. A Equação 3 exemplifica a neutralização de um ácido graxo livre, na qual R simboliza a cadeia carbônica do ácido graxo.



A reação de neutralização, assim como a de saponificação, também serve de base para uma importante determinação analítica: o índice de acidez. O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para neutralizar ácidos graxos livres (AGL), que ocorrem em um grama de óleo ou gordura (DA FRÉ, 2009, p.13). A acidez de óleos e gorduras é expressa em termos de ácidos graxos livres. Tal acidez é ocasionada pela hidrólise parcial dos glicerídeos presentes na composição dos óleos e gorduras, por isso, não se pode afirmar que será uma constante ou característica de cada tipo.

Essa diversificação de acidez entre óleos e gorduras, segundo Moretto e Fett (1998), está diretamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos e gorduras.

3.4 Refino do óleo bruto de soja

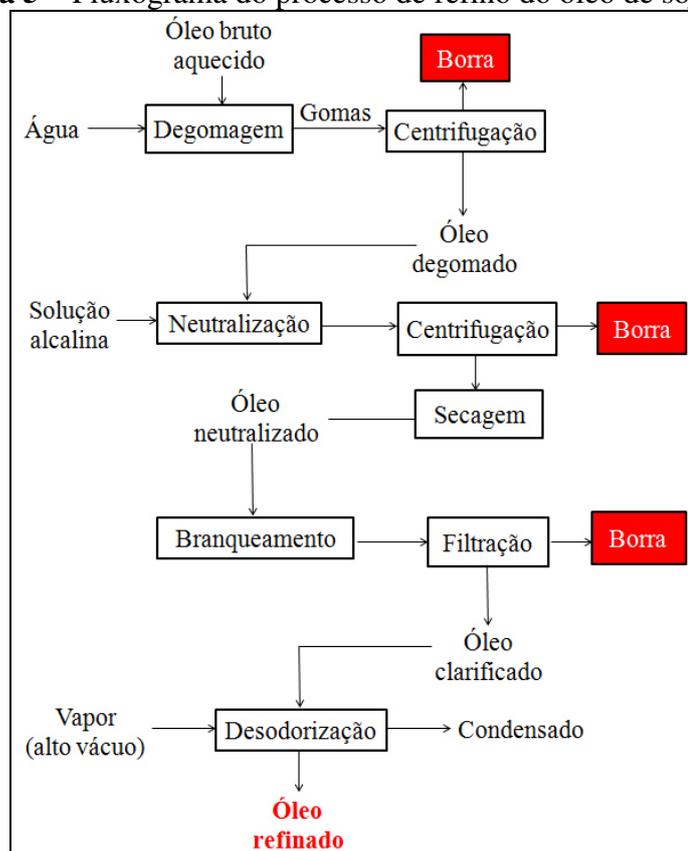
Segundo Da Fré (2009), a industrialização das sementes oleaginosas divide-se em duas partes: produção de óleo bruto e refino do óleo bruto produzido. O refino pode ser definido como um conjunto de processos que visam transformar os óleos brutos em óleos comestíveis. Apesar da existência de óleos brutos que são viáveis para consumo, como o

azeite de oliva, azeite de dendê e outros, a maioria dos óleos passam pelo processo de refino. Segundo Mandarino, Hirakuri e Roessing (2015), a finalidade do refino é uma melhora da aparência, odor e sabor do óleo bruto, por meio da remoção dos seguintes componentes:

- a) substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- b) ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- c) substâncias coloridas como clorofila, xantofila, carotenoides, incluindo-se neste caso o caroteno ou provitamina A;
- d) substâncias voláteis como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- e) substâncias inorgânicas como os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos, dentre outros minerais e;
- f) umidade.

As principais etapas do processo de refino do óleo de soja bruto são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização, conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do processo de refino do óleo de soja bruto



Fonte: Autor.

3.4.1 Degomagem

Esse processo tem a finalidade de remover fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, bem como produzir um óleo cru capaz de ser refinado, via química ou física, com a mínima contaminação ambiental (DA FRÉ, 2009, p.16). A degomagem reduz a quantidade de álcali a ser utilizada durante a subsequente etapa de neutralização. A quantidade de fosfatídeos no óleo bruto pode alcançar um teor em torno de 3%. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais, chamadas “gomas”, são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo, o que possibilita sua remoção (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.20). Todavia, segundo Da Fré (2009), a água não elimina todos os fosfolipídios do óleo cru.

Ainda de acordo com a autora, os fosfolipídios não hidratáveis estão presentes no óleo como sais de cálcio e/ou magnésio do ácido fosfatídico e, magnésio da fosfadiletanolamina. As vantagens da aplicação do processo de degomagem no óleo bruto, além dos citados anteriormente, são: facilitar o transporte e o armazenamento do óleo cru, produzir fosfatídeos como um subproduto valioso (lecitina comercial) e diminuir os problemas de poluição de água ácida, depois da acidulação da borra produzida. Na Tabela 4 abaixo são mostradas as quantidades dos componentes menores no óleo cru antes e depois da degomagem.

Tabela 4 – Componentes do 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 (mg/kg)	70 - 200	50 - 120
Mg (mg/kg)	50 - 150	20 - 100
Fe (mg/kg)	1 - 5	0,5 - 3

Fonte: Adaptado de Da Fré, 2009.

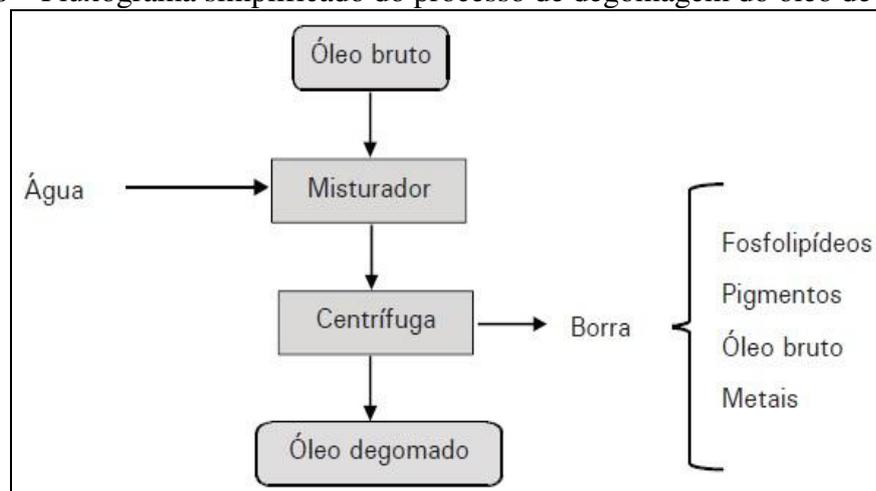
O processo de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto, aquecido nas faixas de temperatura entre 60 – 70 °C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.20). Forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação (DA FRÉ, 2009, p.17). As gomas obtidas que contém cerca de 50% de umidade são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mmHg de pressão absoluta), a 70 – 80 °C. Segundo Hartman e Esteves (1989), 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.

O produto denominado lecitina comercial, que é extraído nessa etapa, consiste em cerca de 60% de uma mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidil- inositol), 38% de óleo e 2% de umidade (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.20). A lecitina é usada sob a forma de lecitina crua tanto na indústria de alimentos como em outras aplicações (DA FRÉ, 2009, p.17). Rohr (1978) afirma que as mais importantes propriedades da lecitina são a capacidade de diminuir a tensão superficial de soluções aquosas e seu grande poder emulsificante.

A degomagem pode ser efetuada também de maneira contínua, injetando água ao óleo pré-aquecido a 60 °C. O tempo de hidratação é, nesse caso, reduzido a alguns minutos (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.20). O esquema do processo de degomagem é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma simplificado do processo de degomagem do óleo de soja bruto



Fonte: Mandarino, Hirakuri e Roessing, 2015.

3.4.2 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 (DA FRÉ, 2009, p.18). É necessária a decomposição e transformação do óleo em açúcares durante a germinação. Isso só é possível porque nas sementes também existem enzimas, principalmente a lipase, que são designadas a fazerem essa transformação. No caso da semente sofrer algum atrito físico, quebra, esmagamento ou se a sua umidade for elevada, as enzimas entram em contato com óleo e começam a agir como

ocorre durante a germinação (DA FRÉ, 2009, p.18). A partir desse momento, ocorre o aumento contínuo de sua acidez. Segundo Rohr (1978), o armazenamento adequado da semente é extremamente importante, pois o valor do óleo bruto cresce, quanto mais baixo for o conteúdo de acidez livre e mais clara estiver a sua cor.

A finalidade da neutralização do óleo degomado é a eliminação de ácidos graxos livres. Os ácidos graxos livres que foram neutralizados transformam-se em sabões e, são separados dos glicerídeos pela diferença de peso específico. Para que se tenha uma boa neutralização do óleo degomado, é necessário um contato perfeito entre as moléculas dos ácidos graxos livres presentes no óleo e a solução alcalina, assim, quanto mais eficiente for o contato, menor será o tempo necessário para a obtenção de um óleo neutro (DA FRÉ, 2009, p.18). Como o óleo neutro é bem mais rentável que o sabão obtido, é extremamente importante que no processo de neutralização se obtenha o máximo de óleo neutro, ou seja, que os ácidos graxos livres sejam neutralizados com a menor perda possível de óleo neutro.

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) (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.21). Segundo Hartman e Esteves (1989), o processo de neutralização acompanha branqueamento parcial do óleo.

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 (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.21). Os principais métodos de neutralização são: o descontínuo (método mais antigo) e o contínuo (método mais recente). Normalmente, adiciona-se a solução de hidróxido de sódio ao óleo durante o processo de neutralização (DA FRÉ, 2009, p.19). De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições de processo apropriadas (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.21). De acordo com Moretto e Fett (1998), o processo descontínuo é utilizado, atualmente, em fábricas de pequeno porte.

3.4.2.1 Neutralização descontínua

Segundo Da Fré (2009), o óleo degomado é colocado em um reator com capacidade de 6 a 15 toneladas, provido de agitador mecânico, camisa de vapor indireto e aspersor (atomizador), para adição da solução alcalina e água fervente para as lavagens. As concentrações da solução alcalina variam de acordo com a acidez do óleo. Os valores de

concentração do álcali e outros parâmetros do processo de neutralização descontínua são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentrações de hidróxido de sódio e parâmetros da neutralização descontínua do óleo de soja degomado

Ácidos graxos livres antes da neutralização (%)	Concentração da solução de hidróxido de sódio (%)	Temperatura final do óleo (°C)
1 a 1,5	3 a 5	90 a 95
1,5 a 3	5 a 10	65 a 70
Acima de 3	12 a 18	50 a 55

Fonte: Adaptado de Mandarino, Hirakuri e Roessing, 2015.

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 (DA FRÉ, 2009, p.19). Aos óleos com acidez mais elevada, soluções alcalinas mais concentradas são adicionadas, a temperatura ambiente, com intensa agitação para facilitar o contato entre as duas fases. Segundo Mandarino, Hirakuri e Roessing (2015), passados 15 a 30 minutos, aquece-se a mistura à temperatura apropriada (entre 50 °C e 70 °C), para que ocorra a quebra da emulsão, com velocidade do agitador reduzida. Feito isso, a mistura é deixada em repouso por algumas horas, até a separação do sabão formado, mais conhecido como borra. De acordo com Moretto e Fett (1998), após a retirada da borra pela válvula de fundo do reator, o óleo é lavado de três a quatro vezes com porções de 10 a 20% de água fervente, deixando a carga em repouso por cerca de 30 minutos ao término de cada lavagem.

3.4.2.2 Neutralização contínua

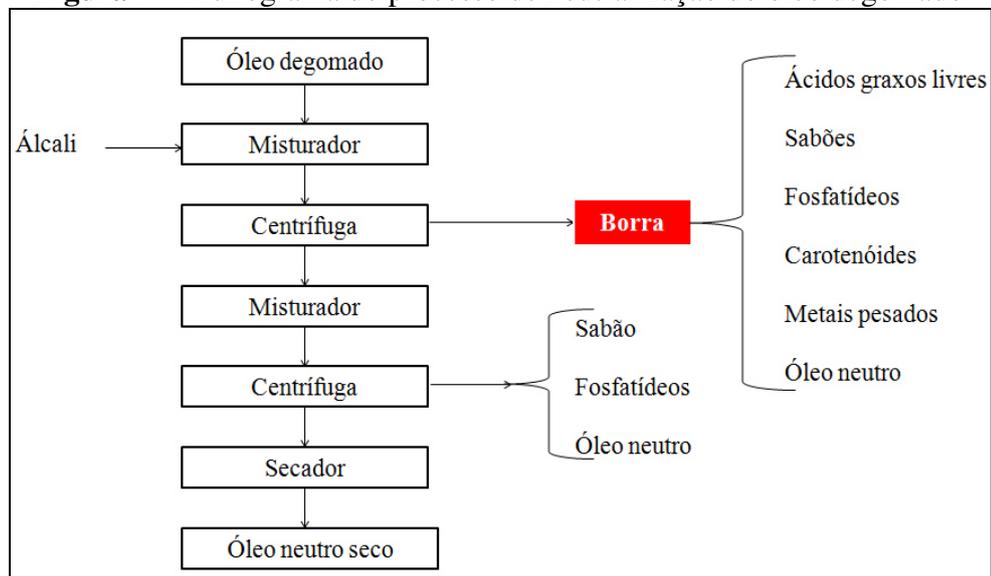
A maioria das indústrias no Brasil usa a neutralização contínua para a remoção dos ácidos graxos do óleo neutro, devido à economia de tempo e a redução das perdas do processo (DA FRÉ, 2009, p.20). A solução de hidróxido de sódio é adicionada ao óleo, após seu aquecimento à temperatura de 65 °C a 90 °C e, o óleo neutralizado é separado da borra por centrifugação (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.23).

Ainda segundo Mandarino, Hirakuri e Roessing (2015), além do hidróxido de sódio, existe a possibilidade do emprego do carbonato de sódio ou da mistura de ambos os reagentes; o gás carbônico formado durante a neutralização é eliminado por um dispositivo especial. Porém, se tratando apenas do carbonato de sódio, seu uso diminuiu durante os anos, apesar da saponificação do óleo neutro se reduzir ao mínimo, sua utilização como solução

álcali no processo de neutralização, afeta a eliminação dos fosfatídeos, corantes e outras impurezas.

As variáveis do processo como a concentração da solução alcalina, o tempo de mistura com o óleo e a temperatura de neutralização são propostas de acordo com o dimensionamento do engenheiro de processos. O óleo neutralizado é submetido a uma ou duas lavagens, com porções de 10% a 20% de água aquecida à temperatura de 80 °C a 90 °C, e centrifugado novamente para remover o sabão residual (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.23). Na Figura 7 está apresentado o esquema para o processo de neutralização do óleo degomado.

Figura 7 – Fluxograma do processo de neutralização do óleo degomado



Fonte: Adaptado de Mandarino, Hirakuri e Roessing, 2015.

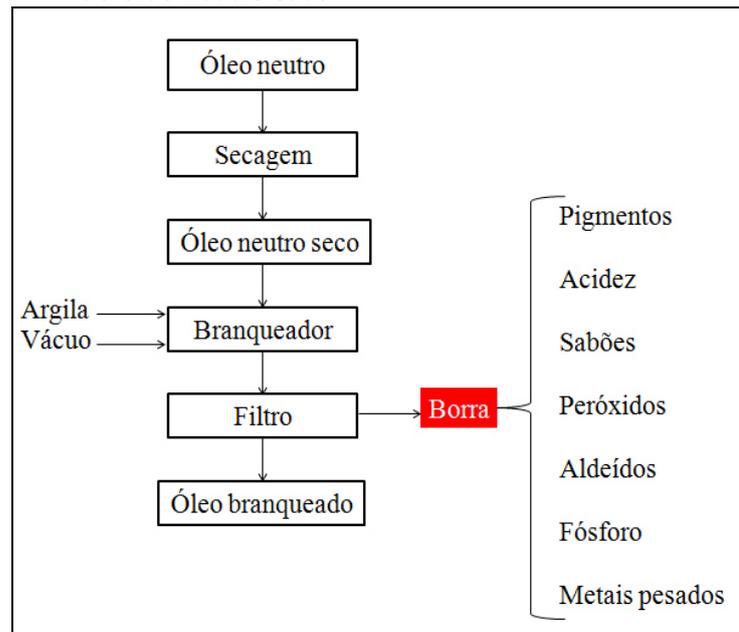
3.4.3 Branqueamento

Segundo Madarino, Hirakuri e Roessing (2015), o processo de degomagem remove grande quantidade dos pigmentos presentes no óleo de soja e a neutralização com álcalis também apresenta um efeito branqueador, devido à coagulação e ação química respectivamente. O branqueamento do óleo neutralizado tem a finalidade de remover os compostos coloridos dos óleos vegetais, que não foram retirados durante a degomagem e a neutralização.

Ainda de acordo com esses autores, a clarificação do óleo é atingida após adsorção dos pigmentos com terras clarificantes, ativadas ou naturais, algumas vezes até misturadas com carvão ativado, em proporções que variam de 10:1 a 20:1 de terras

clarificantes e carvão ativado respectivamente. As terras ativadas são quimicamente preparadas a partir de silício de alumínio (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.25). Na Figura 8 é mostrado um fluxograma simplificado do processo de branqueamento do óleo neutro seco.

Figura 8 – Fluxograma simplificado do processo de branqueamento do óleo neutro seco



Fonte: Adaptado de Mandarino, Hirakuri e Roessing, 2015.

De acordo com Da Fré (2009), o óleo é aquecido aproximadamente a 100 °C e é colocado em contato com as terras clarificantes e/ou carvão ativado, com o intuito de clareá-lo. O processo de clareamento também remove pequenas quantidades de sabões ou de AG livres remanescentes. A produção de 10 toneladas de óleo refinado requer aproximadamente 40 kg de terra clarificante, o que caracteriza um dos custos principais do refino de óleos vegetais (SNAPE; NAKAJIMA, 1996, *apud* DA FRÉ, 2009, p.22).

Mesmo após a centrifugação, o óleo neutralizado contém umidade. A ação das terras clarificantes é mais eficiente em meio anidro e, portanto, a primeira etapa do branqueamento é a secagem (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.25). O óleo é seco em temperaturas entre 80 °C e 90 °C, sob vácuo, durante meia hora. Posteriormente, adiciona-se uma quantidade de terra clarificante ao óleo, onde permanecem em agitação no branqueador de 20 a 30 minutos, a temperaturas entre 80 °C e 95 °C. Subsequentemente, o óleo é resfriado a 60 – 70 °C e filtrado em filtros-prensa (DA FRÉ, 2009, p.23).

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 qualidade (DA FRÉ, 2009, p.23). Segundo Rohr (1978), 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.

3.4.4 Desodorização

Segundo Mandarino, Hirakuri e Roessing (2015), a última etapa do refino do óleo de soja é a desodorização, que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante essa etapa são removidos:

- a) compostos desenvolvidos na armazenagem e processamento dos grãos e do próprio óleo, tais como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros;
- b) substâncias naturais presentes no óleo, tais como hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média;
- c) ácidos graxos livres e peróxidos.

As substâncias odoríferas e de sabor não desejável são pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior à do ácido oleico ou esteárico. Assim, sob as condições mantidas durante o processo, ou seja, pressão absoluta de 2 a 8 mmHg e temperaturas de 200 a 250 °C, com insuflação direta de vapor, alcança-se não somente a completa desodorização, mas também uma completa remoção do AG livres residuais (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.27). De acordo com Moretto e Fett (1998), 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.

Na presença de oxigênio e sob condições de temperaturas elevadas, os óleos vegetais são susceptíveis à degradação, portanto, a pressão absoluta mais baixa possível durante o processo de desodorização, evita a influência indesejável de oxigênio sobre o óleo que é processado (DA FRÉ, 2009, p.23). De acordo com Rohr (1978), 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.

A desodorização é efetuada de maneira descontínua, semicontínua ou contínua (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.28). O desodorizador descontínuo,

usualmente um tacho vertical com capacidade de 6 a 15 mil litros, é munido com uma serpentina para o vapor indireto e dispositivo para insuflação de vapor direto. Já no contínuo, devido ao alto vácuo (entre 2 a 6 mmHg) e temperatura de 240 a 260 °C, o tempo de desodorização é reduzido (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.28).

Contudo, o processo mais usual nas empresas de médio e grande porte é do tipo semicontínuo e o equipamento mais utilizado é do tipo Girdler. O óleo processado num desodorizador descontínuo é usualmente transferido, por gravidade, a um tanque munido com serpentina e agitador, onde é resfriado a temperatura ambiente, sob vácuo (DA FRÉ, 2009, p.24). Hartman e Esteves (1989) afirmam que, depois do resfriamento, o óleo é armazenado em tanques de aço inoxidável, sob atmosfera de nitrogênio.

Os compostos removidos através da desodorização são, em sua maioria, aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos gerados por decomposição térmica de peróxidos e pigmentos (DA FRÉ, 2009, p.24). De acordo com Swern (1982), as concentrações desses compostos minoritários são normalmente inferiores a 1000 mg/kg, antes da desodorização, sendo que após o processo devem atingir valores entre 1 e 30 mg/kg.

3.5 Borra de óleo de soja

A borra é o principal subproduto da indústria de refino do óleo de soja. De acordo com Da Fré (2009), sabões de sódio são formados durante a etapa de neutralização do refino químico, através da reação com hidróxido de sódio, com o intuito de remover os ácidos graxos livres presentes no óleo. A borra possui alto conteúdo de ácidos graxos e assim, configura-se como matéria-prima para a obtenção de um concentrado de ácidos graxos livres, os quais podem ser aplicados como agentes de tratamento de minérios e matéria-prima para a produção de biodiesel, fabricação de graxas e fertilizantes.

Além da reação de neutralização, ainda ocorre o arraste dos fosfatídeos e de óleo neutro (triglicerídeos) pela borra, fazendo com que sua composição básica seja – os sabões, a água, os fosfatídeos e, ainda, o óleo neutro arrastado (ZAFANELI, 2010, p.44). A composição da borra e sua quantidade produzida variam em função do processamento do óleo bruto e de sua qualidade. A borra é um material complexo e heterogêneo que pode ser difícil de manusear e analisar. A temperatura ambiente, apresenta consistência pastosa e um odor característico. Segundo Down (1998), a borra, quando exposta ao ar, perde umidade e pode ser instável a temperaturas elevadas devido à presença de resíduos alcalinos.

Pode-se considerar uma composição média da borra de soja: 23% de sais de sódio, 10% de fosfatídeos, 17% de óleo neutro e 50% de água em peso (ZAFANELI, 2010, p.45). De acordo com Swern (1982), o valor comercial da borra é determinado pelo conteúdo de ácidos graxos totais (livre e combinado). Ainda segundo o autor, a borra contém normalmente entre 35 e 50% de ácidos graxos totais e a forma concentrada, chamada de borra acidulada, normalmente apresenta entre 85 e 95% de ácidos graxos totais. Segundo Da Fré (2009), devido à borra conter alto teor de água, a mesma deve ser processada logo após ser produzida para que haja uma minimização das chances de ocorrência de emulsificação.

Em se tratando de resíduos e suas classificações, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), na Norma Brasileira (NBR) 10004, segmenta os resíduos sólidos em três classes, sendo: Classe I, resíduo perigoso; Classe II, resíduo não inerte e Classe III, resíduo inerte. A borra de soja é considerada de Classe I. Resíduos pertencentes a essa classe, devido as suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentam efeitos adversos ao ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. As características que conferem periculosidade a um resíduo são: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade (CALLEGARO, 2011, p.20).

Segundo Da Fré (2009), a borra pode ser usada 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 reatores de aço inoxidável, resistentes à ação do ácido. Depois da separação da fase aquosa, a borra acidulada contém usualmente mais de 60% de ácidos graxos livres, sendo o restante glicéridos e substâncias não graxas (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015, p.30). 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 (DA FRÉ, 2009, p.22).

3.6 Utilizações do ácido graxo de soja

3.6.1 Uso do ácido graxo de soja como coletor de apatita

Segundo Guimarães, Lima e Oliveira (2004), os principais minérios fosfatados brasileiros requerem um tratamento complexo e são de difícil beneficiamento por apresentarem mineralogia complexa, baixo grau de uniformidade, baixo teor de apatita e

elevado teor de carbonatos, o que problematiza o seu aproveitamento industrial. Os fosfatos de cálcio são as mais importantes fontes do elemento fósforo. Os fosfatos comerciais desta classe são aqueles denominados de fosfatos naturais ou rocha fosfática. Apatita é o nome comercial do pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou do fosfato tricálcio ($Ca_3(PO_4)$) (DA FRÉ, 2009, p.30).

Ainda de acordo com Da Fré (2009), em decorrência da presença de fósforo na apatita, sua principal aplicação é na produção de fertilizantes. A flotação em espuma é o método de separação usado para o beneficiamento de uma porção considerável dos minerais no mundo. Para que haja um aumento desse aproveitamento global, é necessário o uso de coletores de apatita durante a flotação dos minérios fosfatados. Nesse segmento, a mistura de sais de ácidos graxos constitui o coletor aniônico mais empregado na concentração de oximinerais por flotação (OLIVEIRA; LUZ; FERREIRA, 2006, p.386).

O tratamento de minérios consiste basicamente de uma série de processos que têm em vista a separação das partículas valiosas das partículas de ganga (minérios que não são de interesse) (DA FRÉ, 2009, p.30). O processo de flotação contempla a presença de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é o material que necessita de separação, a líquida geralmente é água, e a gasosa é o ar que se injeta na polpa, pneumáticamente ou mecanicamente, para a formação das bolhas, sobre as quais as partículas sólidas se aderem. Na flotação, algumas partículas do sólido que necessitam de separação apresentam superfície hidrofílica, enquanto outras não. As partículas hidrofílicas se dissolvem na água e as hidrofóbicas no ar que é injetado na célula de flotação na forma de espuma.

Entretanto, o comportamento hidrofóbico de certas partículas minerais não é uma regra (DA FRÉ, 2009, p.31). Para “forçar” esse comportamento, com o intuito de melhorar a separação entre as partículas de interesse daquelas que não são, é necessário o uso de coletores. De acordo com Queiroz (2003), através da alteração que esses coletores proporcionam na superfície das partículas fosfáticas é possível criar uma espécie de hidrofobicidade seletiva. Os ácidos graxos reagem com hidróxido de sódio formando 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, *apud* DA FRÉ, 2009, p.31).

Diversos estudos foram realizados para comprovar a eficiência do uso de ácidos graxos de soja, como coletores de apatita. No estudo realizado por Oliveira, Luz e Ferreira (2006), eles provaram que nos ensaios de flotação em bancada, na etapa *rougher* do processo, o Hidrocol parcialmente hidrogenado com grau de saponificação de 55% (sais de ácidos

graxos), apresentou elevados teores de recuperação de P_2O_5 . Outro exemplo de aplicação satisfatória de ácidos graxos de soja como coletores de apatita foi investigada por Guimarães, Lima e Oliveira (2004), onde também, na etapa *rougher* da flotação, para o ensaio do minério piroxenito silicificado semicomacto, obteve-se uma recuperação de 90% de P_2O_5 com o uso da borra de soja como coletor.

3.6.2 Uso do ácido graxo de soja como fonte energética na alimentação de animais

Segundo Callegaro (2011), a borra de soja apresenta, em média, em sua composição bromatológica: 0,0% de fibra bruta, 3,4% de proteína bruta, 4,5% de cinzas, 55,6% de extrato etéreo e 36,5% de umidade, o que a caracteriza como alimento altamente energético com 55,02% de nutrientes digestíveis totais. Devido a essa característica energética, sua utilização como fonte de alimento para animais é viável, podendo substituir algumas fontes tradicionais como o farelo de arroz integral ou caroço de algodão. A utilização da borra em dietas de ruminantes é mais rara, se comparada ao seu emprego na alimentação de aves e suínos. Em seus estudos, Callegaro (2011) afirmou que o uso da borra de soja é uma alternativa viável até o limite de 7,8% de extrato etéreo, na dieta de bovinos confinados, não se mostrando viável em outras porcentagens.

O “óleo ácido de soja”, conhecido genericamente como “ácidos graxos livres de soja”, é obtido após a acidificação da borra resultante do processo de refino do óleo de soja (VIEIRA *et al.*, 2002, p.1). Em relação ao campo nutricional, a maior incerteza relacionada ao óleo ácido de soja diz respeito ao seu valor energético. 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 (DA FRÉ, 2009, p.28). Por isso, é necessário à adição de produtos de origem vegetal e/ou animal às rações, com o intuito de se elevarem os níveis de energia metabolizável.

Segundo Da Fré (2009), uma fonte alternativa ao uso de óleos e gorduras na alimentação de aves é o ácido graxo de soja, óleo ácido de soja ou borra acidulada que é obtida a partir da borra de soja. Entretanto, segundo Gaiotto *et al.* (2000 *apud* VIEIRA *et al.*, 2002) a substituição de óleo de soja por quantidades iguais de óleo ácido de soja, em rações, determinou perdas de desempenho de frangos de corte, o que é um indicativo forte de que o segundo possui menor valor energético para aves do que o óleo de soja. De acordo com Vieira *et al.* (2002), a falta de valores de energia metabolizável confiáveis, parece ser o principal entrave para que os nutricionistas possam ter mais segurança na utilização do óleo ácido de

soja, visando a diminuição dos custos de rações para frangos de corte.

Vários estudos foram feitos com o intuito de se adicionar o óleo ácido de soja como parte da dieta alimentar de frangos de corte. Gaiotto *et al.* (2000 *apud* DA FRÉ, 2009) incorporaram o óleo de soja e o ácido graxo de soja na proporção de 4% puros ou misturados, sendo 2% de inclusão de cada produto, em rações para frangos de corte de 1 a 42 dias de idade. Eles concluíram que a mistura com partes iguais de óleo de soja e óleo ácido de soja, resultou em um desempenho equivalente ao obtido apenas com óleo de soja. Já nos estudos formulados por Vieira *et al.* (2002), o óleo ácido de soja pode ser incluído até o nível de 8% em dietas para frangos de corte com sete dias de idade, sem que haja prejuízo ao desenvolvimento das aves. Nesse caso, o valor energético do ácido graxo incorporado na alimentação dos animais foi apenas 5% inferior ao do óleo degomado de soja.

O uso dos ácidos graxos livres advindos da borra de soja, além de viabilizarem aumento na oferta de suplementos energéticos para uso em rações, ainda reduz o potencial de contaminação ambiental por material orgânico, através da aplicabilidade de grande parte dos resíduos originados no processo de refino de óleos vegetais.

3.6.3 Uso do ácido graxo de soja para produção de biodiesel

O uso da borra de soja como matéria-prima para a produção de biodiesel, assim como para todas as outras finalidades do óleo ácido de soja, é agregar valor a esse resíduo e obter um combustível a um custo mais baixo. O custo final do biodiesel depende da matéria-prima da qual ele é derivado. O alto custo dos óleos comestíveis é o principal responsável pelo alto custo do biodiesel (DA FRÉ, 2009, p.32). Devido a isso, há um grande interesse na descoberta de novas matérias-primas que possibilitem uma produção de biodiesel mais barata.

De acordo com Zafaneli (2010), para se obter o óleo ácido de soja, que é o principal componente para a formação de ésteres (biodiesel), deve-se realizar a acidulação dos sabões (borra de soja) a fim de que os ácidos graxos sejam liberados. Segundo Haas (2005), o óleo ácido de soja contém grandes quantidades de ácidos graxos livres e água e não pode ser convertido em biodiesel por catálise alcalina. Quando ácidos graxos reagem com um catalisador alcalino ocorre a reação de neutralização dos AG livres (Equação 3) e, conseqüentemente, a formação de sabões e água, o que não é desejado, já que sabões tem um valor comercial bem inferior ao do biodiesel.

Os ésteres de ácidos graxos são compostos químicos resultantes da reação de um ácido graxo mono ou dicarboxílico com álcoois mono ou poli-hídricos (ZAFANELI, 2010,

p.49), Equação 1. Segundo Zafaneli (2010), na esterificação direta dos ácidos graxos de soja com álcool mono-hídrico, para se forçar o deslocamento do ponto de equilíbrio e obter maior conversão a éster (90 a 95%), é usual o excesso de álcool (15 a 35 mols de álcool/1 mol de ácido graxo) e também o uso de 1 a 5% de um catalisador ácido como ácido sulfúrico.

Em seus estudos, Haas (2005) produziu óleo ácido de soja a partir de borra de soja com 46,1% de ácidos graxos totais. A obtenção do óleo ácido de soja se deu pela saponificação dos triglicerídeos, com hidróxido de potássio, seguida da acidulação dos sabões com ácido sulfúrico a 80 °C. Com isso, Haas (2005) conseguiu reduzir significativamente a quantidade de metanol utilizado na reação de esterificação, para a obtenção de biodiesel. Já Wang *et al.* (2007) produziu óleo ácido de soja com um teor de 94% de ácidos graxos totais e usou-o para produzir biodiesel através de uma reação de esterificação 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 respectivamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais utilizados basearam-se no trabalho de Da Fré (2009), com modificações. As metodologias analíticas seguiram os métodos da *American Oil Chemist's Society*. As metodologias analíticas, bem como as equações utilizadas para determinação dos percentuais em massa de ácidos graxos livres em ácido oléico, ácidos graxos totais e oxidados, cinzas, matéria insaponificável, matéria solúvel e insolúvel em álcool, óleo neutro e umidade e voláteis, encontram-se detalhadas no Apêndice A.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Referência em Biocombustíveis Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), alocado na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), na cidade de Fortaleza - CE. A matéria-prima (borra de soja) utilizada nos experimentos foi gentilmente cedida por uma grande empresa do ramo de refino do óleo bruto de soja e produção de biocombustíveis. A matéria-prima encontrava-se estocada desde setembro de 2015. Todas as análises físico-químicas foram realizadas em duplicata.

4.1 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais de caracterização da borra de soja estão apresentados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 – Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais

Equipamento	Modelo	Fabricante
Forno mufla 1	Q31824	QUIMIS
Forno mufla 2	-	DIGIMEC
Chapa aquecedora 1	SL140A	SOLAB
Chapa aquecedora 2	752A	FISATOM
Chapa aquecedora/magnética	RCTB	JKIKA
Estufa de secagem e esterilização	-	STERLIPE
Balança analítica	AY220	MARTE
Rotoevaporador	Q344B2	QUIMIS
Medidor de pH	TEC-5	TECNAL

Fonte: Autor.

4.2 Caracterização da borra de óleo de soja

Os valores e informações coletados durante os procedimentos experimentais visaram à quantificação e avaliação da qualidade da borra de soja, que é função direta do teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto de soja e do modo de operação do seu processo de refino. Nas amostras, foram avaliados os seguintes parâmetros: teor de ácidos graxos livres em ácido oléico, teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados, teor de cinzas, teor de matéria insaponificável, teor de matérias solúvel e insolúvel em álcool, teor de óleo neutro, pH e teor de umidade e voláteis.

4.2.1 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.

Para a realização do procedimento, utilizou-se uma solução padrão de NaOH 0,25 M, com fator de correção de $f = 0,9477$ e molaridade real de 0,2369. Pesou-se, analiticamente, cerca de 7 g de borra de óleo de soja em um Erlenmeyer de 250 mL previamente tarado. Em seguida, adicionou-se ao frasco aproximadamente 75 mL de álcool neutralizado e 2 mL de indicador fenolftaleína 1%. Por fim, titulou-se a mistura borra/álcool neutralizado com a solução padrão de NaOH de 0,2369 M e anotou-se o volume de álcali utilizado como "S". A mistura amostra/álcool neutralizado após a titulação é apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Mistura amostra/álcool neutralizado após titulação



Fonte: Autor.

4.2.2 Teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados

A metodologia empregada na determinação do percentual de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados 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, óleo saponificado e ácidos graxos saponificados (sais alcalinos de ácidos graxos). A matéria graxa insaponificável também está inclusa. A determinação dos ácidos graxos oxidados baseia-se na solubilidade dos mesmos em éter etílico e dos ácidos graxos totais em éter de petróleo.

No procedimento, a reação de saponificação entre a solução de KOH alcoólico e a amostra ocorreu em temperatura controlada (90 °C), durante 45 minutos. Utilizou-se um tempo em excesso de 15 minutos para assegurar a completa saponificação da amostra. Na preparação da solução alcoólica de KOH usou-se 49,9952 g e 1 L de solução etílica 95%.

Primeiro, pesou-se, analiticamente, cerca de 9 g de amostra homogeneizada em um erlenmeyer de 300 mL e em seguida adicionou-se 50 mL da solução de hidróxido de potássio alcoólico. Cobriu-se o frasco com um vidro de relógio e aqueceu-se a mistura em banho-maria até atingir completa saponificação (Figura 10).

Figura 10 – Saponificação da borra de óleo de soja



Fonte: Autor.

Após a saponificação completa da amostra de borra de óleo de soja, removeu-se o vidro de relógio da borda do erlenmeyer e manteve-se a mistura em aquecimento, agitando-se ocasionalmente o frasco, com o intuito de favorecer-se a completa evaporação do álcool. Evitou-se a oxidação da amostra ao serem adicionadas pequenas quantidades de água destilada enquanto o álcool evaporava-se. Paralelamente, aqueceu-se água destilada em um

frasco qualquer, evitando sua vaporização intensa (70 – 80 °C).

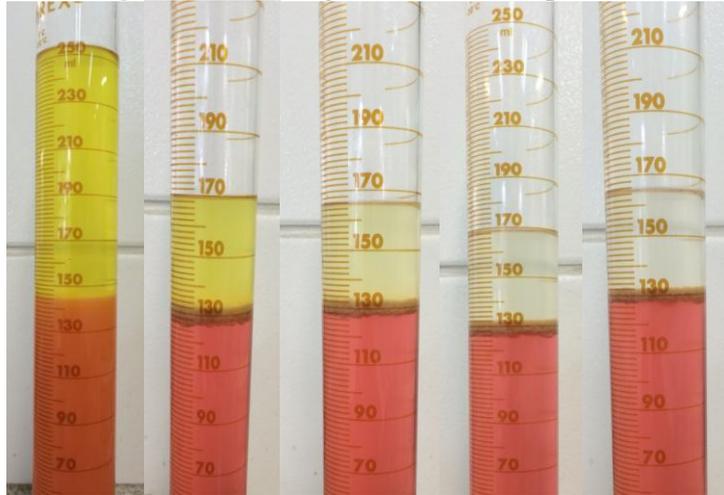
Adicionou-se 100 mL de água destilada fria ao erlenmeyer e aqueceu-se a mistura até que o sabão estivesse completamente dissolvido. Adicionou-se o seu conteúdo a uma proveta de 250 mL com tampa e depois lavou-se o conteúdo com água destilada previamente aquecida, tomando cuidado para não exceder-se 130 mL na proveta. Em seguida, transferiu-se todo o conteúdo, novamente, ao erlenmeyer, adicionou-se 4 gotas de indicador alaranjado de metila 0,1% e neutralizou-se a mistura com solução de HCl 1:1 (v/v) em água destilada até obter-se coloração rósea. Então, adicionou-se 1 mL de excesso de ácido, tampou-se o erlenmeyer e agitou-se, cuidadosamente, para uma completa mistura do conteúdo. Para a preparação da solução de HCl, usou-se 500 mL de água destilada e 500 mL de HCl, respeitando-se a proporção descrita no método AOCS G 3-53. Na Figura 11 abaixo, é apresentada a amostra de borra neutralizada. A cor acentuada se deve ao excesso de 1 mL de ácido adicionado, após a neutralização.

Figura 11 – Amostra neutralizada



Fonte: Autor.

Posteriormente, resfriou-se o conteúdo do erlenmeyer a temperatura ambiente e transferiu-se esse, novamente, para a proveta. Adicionou-se 125 mL de éter de petróleo, fechou-se a proveta e agitou-se cuidadosamente. Esperou-se a separação da fase etérea (fase superior) e com uma pipeta volumétrica de 50 mL transferiu-se somente essa fase para o funil de separação de 500 mL. Posteriormente, mais 4 extrações utilizando 30 mL de éter de petróleo foram realizadas. A cada extração, agitou-se o conteúdo da proveta por cerca de 30 segundos. Após a separação de cada fase etérea, essa também foi adicionada ao mesmo funil de separação de 500 mL com a pipeta volumétrica de 50 mL. Foram feitas 5 extrações no total, pois a última já se encontrava praticamente incolor, como mostra a Figura 12. Guardou-se a fase com água ácida na proveta para a determinação dos ácidos graxos oxidados.

Figura 12 – Extrações com éter de petróleo

Fonte: Autor.

Diluíram-se as extrações etéreas, contidas no funil de separação, com éter de petróleo até completar-se aproximadamente 450 mL do volume total do frasco. Misturou-se o conteúdo, agitando-se cuidadosamente o funil de separação previamente tampado. Em seguida, filtrou-se, através de um papel filtro, a fase etérea diluída para um erlenmeyer de 500 mL previamente tarado em balança analítica (Figura 13). Lavou-se o papel com 75 mL de éter de petróleo. Em seguida, evaporou-se o éter de petróleo utilizando banho-maria, obtendo-se um resíduo ao final do processo (ácidos graxos totais).

Figura 13 - Fase etérea extraída e filtrada

Fonte: Autor.

Finalmente, secaram-se os ácidos graxos totais na estufa a 105 ± 2 °C por trinta minutos. Resfriou-se em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesou-se em seguida.

Repetiu-se a secagem, o resfriamento e a pesagem até obter-se massa constante. Anotou-se o valor da massa de ácidos graxos totais pesados como M1.

Para a determinação do teor de ácidos graxos oxidados, adicionou-se 30 mL de éter etílico na proveta que continha água ácida, agitou-se cuidadosamente e aguardou-se a separação das fases. Com uma pipeta volumétrica de 50 mL, filtrou-se a fase etérea, através de um papel-filtro, para um erlenmeyer de 250 mL. Realizaram-se, em seguida, mais quatro extrações com 30 mL de éter etílico por vez, agitando-se vigorosamente a proveta por 30 segundos a cada extração. A última extração deve apresentar-se praticamente incolor, conforme é apresentado na Figura 14 abaixo.

Figura 14 – Extrações com éter etílico



Fonte: Autor.

Filtraram-se todas as extrações através do mesmo papel filtro para o erlenmeyer previamente tarado, lavou-se o papel com 75 mL de éter etílico e evaporou-se toda a fase etérea contida no erlenmeyer, cuidadosamente, utilizando banho-maria, obtendo-se um resíduo ao final do processo (ácidos graxos oxidados). Por fim, secaram-se os ácidos graxos oxidados em estufa a 105 ± 2 °C por 30 minutos. Resfriou-se o conjunto (erlenmeyer/ácidos graxos oxidados) em dessecador até atingir temperatura ambiente e depois pesou-se em balança analítica. Repetiu-se a secagem, o resfriamento e a secagem até obter-se massa constante. Anotou-se o valor da massa de ácidos graxos oxidados pesados como M2.

4.2.3 Teor de cinzas

A determinação do percentual de cinzas baseia-se no método AOCS Ca 11-55 da *American Oil Chemists' Society* (2003). Este método determina o resíduo remanescente após

aquecimento da amostra em bico de Bunsen e posterior queima em forno mufla sob condições específicas.

Primeiro, aqueceu-se um cadinho de porcelana de 125 mL no forno mufla a 700 °C durante uma hora. Passado esse tempo, retirou-se o cadinho do forno, resfriou-o em dessecador até atingir temperatura ambiente, pesou-se o cadinho em balança analítica e anotou-se o valor como M1. Em seguida, adicionou-se aproximadamente $30 \pm 0,1$ g de amostra homogeneizada ao cadinho e aqueceu-se o conjunto (cadinho/borra) em bico de Bunsen, promovendo-se a queima da amostra até completa carbonização.

Removeu-se a fonte de calor e adicionou-se uma segunda porção de amostra homogeneizada, cerca de $45 \pm 0,1$ g, e depois queimou-se a matéria em bico de Bunsen até que a borra estivesse completamente carbonizada. Ao se aquecer a amostra em bico de Bunsen, evitou-se a perda de material, pois o mesmo tornou-se altamente instável à medida que ocorria a variação de temperatura. Percebendo-se a proximidade da amostra a borda do cadinho, retirou-se a fonte de calor até que seu volume diminuísse novamente. Repetiu-se esse procedimento até que a amostra fosse totalmente carbonizada.

Transferiu-se o cadinho junto com a matéria queimada para o forno mufla e aqueceu-se o conjunto a 600 °C durante uma hora. Em seguida, desligou-se o forno, esperou-se o resfriamento do equipamento, colocou-se o cadinho em um dessecador, onde permaneceu até atingir temperatura ambiente. Por fim, pesou-se o conjunto (cadinho/cinzas) em balança analítica. Repetiu-se o aquecimento, o resfriamento e a pesagem até obter-se massa constante. Anotou-se essa massa como M2.

Na Figura 15 abaixo, mostra-se o passo-a-passo do procedimento de queima da amostra em bico de Bunsen, após a adição das duas quantidades de matéria-prima no cadinho, e as cinzas obtidas após a última queima em forno mufla.

Figura 15 – Queima da amostra em bico de Bunsen e cinzas formadas



Fonte: Autor.

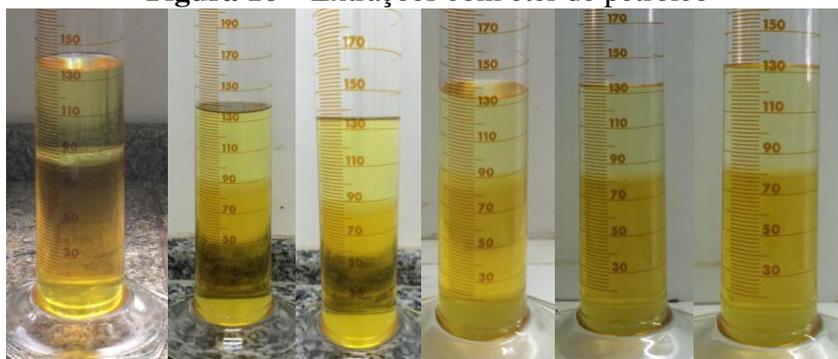
4.2.4 Teor de matéria insaponificável

A determinação da matéria insaponificável 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 alcoóis alifáticos de alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

Primeiro, pesou-se, analiticamente, cerca de 5 g de amostra completamente homogênea em um erlenmeyer de 200 mL, adicionou-se 30 mL de álcool etílico 95% em água destilada e 5 mL de solução aquosa de KOH 50% (m/v). Aqueceu-se a mistura a temperatura controlada de 80 °C, durante uma hora e trinta minutos, mantendo-se o sistema reacional em ebulição branda e constante com refluxo através de um condensador, com o intuito de alcançar-se a completa saponificação da amostra. Em seguida, transferiu-se o conteúdo do erlenmeyer para uma proveta de vidro graduada de 200 mL com tampa e lavou-se o mesmo com álcool etílico 95% até completar-se o volume de 40 mL. Completou-se a transferência com água destilada até o volume de 80 mL. Lavou-se o erlenmeyer com 5 mL de éter de petróleo e adicionou-se a lavagem na proveta. Resfriou-se o conteúdo até atingir-se temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se 50 mL de éter de petróleo.

Tampou-se a proveta, agitou-se vigorosamente seu conteúdo e aguardou-se a separação das duas fases. Com uma pipeta volumétrica de 50 mL, transferiu-se a fase etérea (fase superior) para um funil de separação simples de 500 mL. Foram feitas mais 5 extrações com éter de petróleo, usando-se 50 mL de éter de petróleo por vez, agitando-se vigorosamente a cada extração (Figura 16). Após cada extração, aguardou-se a separação completa das duas fases e logo em seguida transferiu-se a fase etérea para o mesmo funil de separação simples.

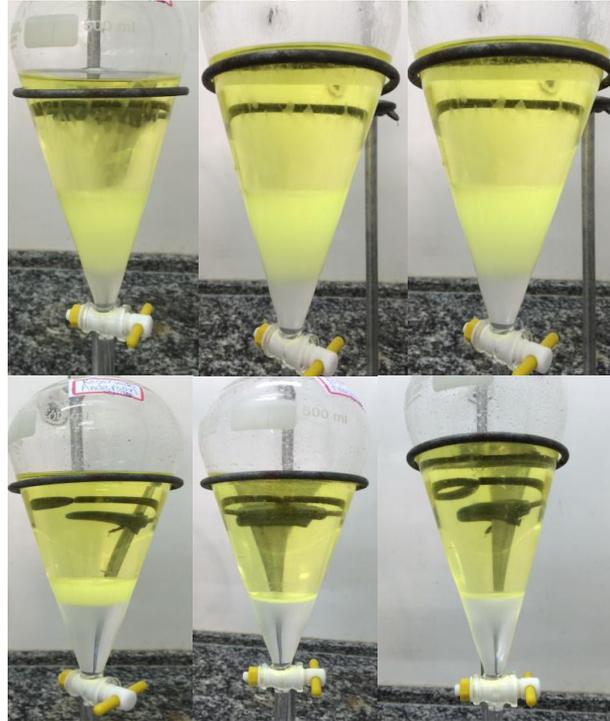
Figura 16 – Extrações com éter de petróleo



Fonte: Autor.

Depois, lavou-se o extrato etéreo obtido seis vezes usando-se porções de 25 mL de álcool etílico 10% em água destilada. Agitou-se vigorosamente o conteúdo do funil e removeu-se a fase alcoólica aquosa (fase inferior) após cada lavagem. À medida que as lavagens eram realizadas, observou-se que a emulsão presente entre a fase etérea e a fase alcoólica aquosa era desfeita (Figura 17).

Figura 17 – Lavagens do extrato etéreo



Fonte: Autor.

A partir da quarta lavagem, adicionou-se uma gota de solução de fenolftaleína na fase decantada, para se acompanhar a eficiência da lavagem. A transparência observada na fase alcoólica aquosa da sexta lavagem comprova a eficácia da lavagem da fase etérea (Figura 18).

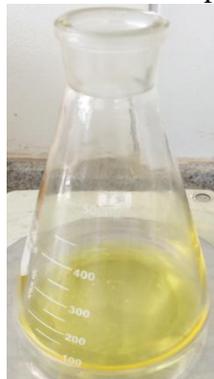
Figura 18 – Fases alcoólicas da 4^a, 5^a e 6^a lavagens (da esquerda para direita)



Fonte: Autor.

Depois de lavada, transferiu-se a solução etérea para um erlenmeyer de 500 mL previamente tarado e evaporou-se o solvente em banho-maria. Secou-se a matéria insaponificável obtida em estufa a 80 °C e pressão inferior a 200 mmHg. Resfriou-se o conjunto em dessecador até atingir-se temperatura ambiente e depois pesou-se o conjunto em balança analítica. Deve-se repetir o procedimento de secagem em estufa, resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica até obter-se massa constante. Foi necessária apenas uma secagem do resíduo (matéria insaponificável). Anotou-se o valor da massa do resíduo contido no erlenmeyer como A. Na Figura 19 apresenta-se a matéria insaponificável obtida após evaporação da fase etérea e secagem em estufa.

Figura 19 – Matéria insaponificável



Fonte: Autor.

Posteriormente, adicionou-se ao resíduo 50 mL de solução aquosa de álcool etílico 95% morno e neutralizado contendo 2 gotas de indicador fenolftaleína. Em seguida, titulou-se com solução de NaOH 0,02 M. Utilizou-se a relação 1 mL de NaOH 0,02 M equivalente a 0,0056 g de ácido oléico para calcular-se a quantidade de ácido graxo pela titulação e anotou-se o valor como B. Paralelamente, conduziu-se um ensaio em branco (sem amostra). Usou-se a mesma relação (1 mL de NaOH 0,02 M equivalente a 0,0056 g de ácido oléico) e anotou-se o valor como C. No primeiro procedimento, 1 mL de solução padrão de NaOH 0,02 M foi utilizado para neutralizar-se a amostra e no segundo, 1,1 mL. Para a neutralização do branco e do álcool etílico 95%, usou-se apenas 1 mL da mesma solução padrão nos dois procedimentos.

4.2.5 Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool

A determinação da matéria solúvel e insolúvel em álcool 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, fosfatos, sulfatos e gomas.

Primeiro, secou-se um papel filtro em estufa durante uma hora a temperatura de $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriou-se o mesmo em dessecador até atingir-se temperatura ambiente e pesou-se em balança analítica. Anotou-se o valor do peso do papel para calcular-se o teor de matéria insolúvel em álcool.

Posteriormente, pesou-se também em balança analítica cerca de 1 g de borra de óleo de soja em um béquer de 250 mL para determinar-se o percentual de matéria solúvel e insolúvel em álcool da amostra. Adicionou-se 200 mL de álcool etílico 95% em água destilada ao béquer, cobriu-se o frasco com um vidro de relógio e aqueceu-se o conjunto em banho-maria com frequente agitação até a borra dissolver-se completamente. A dissolução da amostra ocorreu à temperatura controlada de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 minutos.

Filtrou-se o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250 mL com junta 24/40 previamente tarado com um funil simples através do papel filtro previamente secado, procurando-se reter no béquer o resíduo formado. Repetiu-se a extração mais três vezes, adicionando-se 25 mL de solução aquosa de álcool etílico 95% morno por vez, sempre se procurando reter o resíduo no béquer. Na última extração, filtrou-se todo o conteúdo (resíduo/álcool). Adicionaram-se todas as extrações ao mesmo balão volumétrico. Em seguida, evaporou-se o conteúdo volátil (álcool etílico) do balão em um rotoevaporador.

Na Figura 20 apresenta-se o passo-a-passo da realização do procedimento experimental. Primeiro a dissolução da borra, seguida pela filtração dos extratos alcoólicos, depois o resíduo retido no béquer no qual foram feitas as extrações com álcool etílico e, por último, a eliminação do álcool filtrado em rotoevaporador.

Figura 20 – Determinação do teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool



Fonte: Autor.

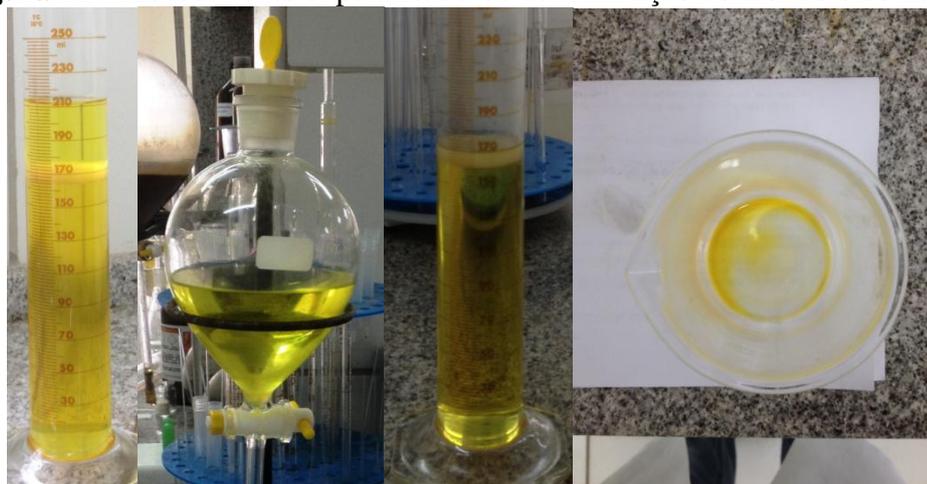
Secou-se o conjunto (balão/matéria solúvel em álcool) em estufa a 105 ± 2 °C, resfriou-se em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesou-se em balança analítica. Repetiu-se a secagem, o resfriamento e a pesagem do conjunto até obter-se massa constante. Anotou-se o valor da massa do resíduo (matéria solúvel em álcool) no frasco como M1. Paralelamente, também secou-se o papel filtro em estufa a 105 ± 2 °C, resfriou-se em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesou-se em balança analítica. Repetiu-se a secagem, o resfriamento e a pesagem do conjunto até obter-se massa constante. Anotou-se o valor da massa de matéria insolúvel em álcool retida no papel filtro como M2.

4.2.6 Teor de óleo neutro

A determinação do óleo neutro 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.

Na Figura 21 estão apresentadas as etapas do procedimento experimental, realizado para a determinação do percentual de óleo neutro da borra de soja. Inicialmente, mostra-se a separação completa das fases formadas (éter/óleo e álcool/álcali), posteriormente todas as fases etéreas extraídas contidas no funil de separação, em seguida, a fase álcool/álcali remanescente e, por último, o óleo neutro após processo de secagem em estufa.

Figura 21 - Procedimento experimental de determinação do teor de óleo neutro



Fonte: Autor.

Primeiramente, homogeneizou-se a amostra e pesou-se cerca de 9 g da mesma em uma proveta de vidro de 250 mL na balança analítica. Adicionaram-se a proveta, 125 mL de álcool etílico 50% em água destilada, 50 mL de éter de petróleo e, em seguida, agitou-se o

frasco até obter-se uma mistura homogênea. Depois, resfriou-se o conteúdo a temperatura entre 20 e 25 °C e adicionou-se a proveta 10 mL de solução aquosa de KOH 14%. Agitou-se, cuidadosamente, até obter-se mistura completa, evitando-se ao máximo vigorosa agitação.

Feito isso, adicionou-se à proveta mais 25 mL de álcool etílico 50% em água destilada e agitou-se, cuidadosamente, todo o conteúdo do frasco até obter-se mistura completa. Em seguida, aguardou-se a separação completa das duas fases formadas (éter/óleo e álcool/álcali). O tempo de contato máximo de 30 minutos entre as duas fases não foi ultrapassado.

Através de uma pipeta volumétrica de 50 mL, transferiu-se a fase éter/óleo neutro para um funil de separação simples de 500 mL. Mais 4 extrações usando 50 mL de éter de petróleo por vez foram feitas. A cada extração, agitou-se o conteúdo da proveta vigorosamente por 30 segundos, aguardou-se a separação das fases e transferiu-se a fase etérea para o mesmo funil de separação simples.

Posteriormente, lavou-se o extrato etéreo, contido no funil de separação, 3 vezes com porções de 25 mL de solução aquosa de álcool etílico 10%, agitando-se vigorosamente a cada lavagem. Devem-se realizar as lavagens até a fase alcoólica aquosa decantada ser neutra ao indicador fenolftaleína 1% (fase transparente), conforme mostra a Figura 22 abaixo.

Figura 22 – Lavagens da fase éter/óleo



Fonte: Autor.

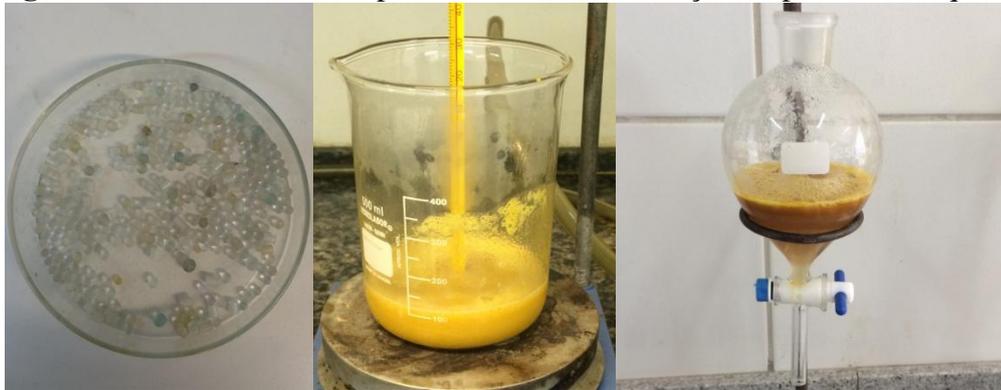
Em seguida, filtrou-se toda a fase éter/óleo neutro para um béquer de 400 mL, previamente tarado, com funil simples através de um papel filtro e depois lavou-se o papel com éter de petróleo para o mesmo béquer. Evaporou-se a fase etérea em banho-maria, secou-se o conjunto (béquer/óleo neutro) em estufa a 105 ± 2 °C por 30 minutos, resfriou-se em dessecador até atingir temperatura ambiente e depois pesou-se o conjunto em balança analítica. Repetiu-se a secagem, o resfriamento e a pesagem do conjunto até obter-se massa

constante. Anotou-se o valor da massa de óleo neutro como M1. Foram necessárias, em média, 8 secagens do conjunto (béquer/óleo neutro) em estufa.

4.2.7 pH

A determinação do pH baseia-se no método AOCS G 7-56 da *American Oil Chemists' Society* (1997). Este método determina a alcalinidade ou acidez da borra de soja, pela medida do pH da fase aquosa extraída. Na Figura 23 são apresentadas as pérolas de vidro que foram adicionadas a mistura borra/água, bem como as etapas do procedimento experimental.

Figura 23 – Procedimento experimental de determinação do pH da fase aquosa



Fonte: Autor.

Primeiro, pipetou-se 50 mL de água destilada em um béquer de 100 mL com uma pipeta volumétrica de 50 mL. Aqueceu-se o conjunto (béquer/água) em chapa aquecedora a temperaturas entre 70 e 80 °C. Em seguida, pesou-se analiticamente 50 ± 1 g de amostra de borra de óleo de soja em um béquer de 250 mL e adicionou-se a esse béquer a água destilada previamente aquecida. Adicionaram-se ao frasco da mistura (borra/água) algumas pérolas de vidro, colocou-se um termômetro para acompanhar a variação de temperatura da mesma e aqueceu-se lentamente o conteúdo até 95 °C. Durante o aquecimento, agitou-se o béquer frequentemente com o intuito de diluir-se a amostra.

Ao atingir-se a temperatura de 95 °C, removeu-se o béquer da fonte de aquecimento, transferiu-se o seu conteúdo para um funil de separação de 250 mL e depois aguardou-se a separação das duas fases. Depois de separadas, decantou-se a fase aquosa em um béquer de 50 mL. Através da análise do pH da fase aquosa decantada a 25 °C (Figura 24), utilizando-se um medidor de pH com sensibilidade de $\pm 0,05$ unidades de leitura de pH, com

eletrodo de vidro e range 5 – 100 °C, pôde-se determinar a acidez da amostra de borra de óleo de soja estudada.

Figura 24 – Determinação do pH da fase aquosa, a 25 °C



Fonte: Autor.

4.2.8 Teor de umidade e voláteis

A determinação da umidade e voláteis nas amostras 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 orgânico contido na amostra que volatiliza até 130 °C.

Primeiro, pesou-se analiticamente 5 g de amostra de borra em um cadinho de porcelana de 125 mL seco e tarado previamente. Secou-se o material em estufa a temperatura de 130 ± 2 °C durante 30 minutos. Em seguida, removeu-se o conjunto (borra/cadinho) da estufa, resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente e depois pesou-se a matéria obtida após secagem em balança analítica. Repetiu-se a secagem, o resfriamento e a pesagem do conjunto até que a perda de massa não excedesse a 0,05% em relação a perda de massa da secagem anterior. Anotou-se o valor da massa de resíduo obtido após secagem como M1. Foram necessárias apenas três secagens em estufa. Na Figura 25 são apresentadas as amostras de borra antes da primeira secagem em estufa e após a última secagem respectivamente.

Figura 25 – Procedimento experimental de determinação do teor de umidade e voláteis



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de ácidos graxos livres em ácido oléico

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados e detalhes dos procedimentos tais como: peso real da amostra (W); volume de solução padrão de NaOH gasto na titulação da amostra (S); o teor de ácidos graxos livres da amostra e o valor médio entre os resultados obtidos através de cada procedimento experimental.

Tabela 7 – Teor de ácidos graxos livres em ácido oléico e média

Procedimento	W (g)	S (mL)	% Ácidos Graxos Livres	Média (%)
1	7,579	14,1	12,4299	12,4190
2	7,000	13,0	12,4081	

Fonte: Autor.

A determinação do teor de ácidos graxos livres contidos na borra de soja é importante, pois é um forte indicativo da quantidade de ácido graxo de soja que se pode obter a partir desse resíduo. Grandes quantidades de ácidos graxos livres na composição de uma borra refletem sua boa qualidade, tendo em vista que a recuperação dos mesmos é um dos principais motivos para o reaproveitamento deste resíduo.

5.2 Teor de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados

Na Tabela 8, estão apresentados os valores de massa da amostra (M); massa de ácidos graxos totais (M_1) e ácidos graxos oxidados (M_2), ambos pesados após secagem em estufa; os valores dos percentuais de ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados da amostra e o valor médio entre os resultados obtidos através de cada procedimento experimental.

Tabela 8 – Teor de ácidos graxos totais, oxidados e médias

Procedimento	M (g)	M_1 (g)	M_2 (g)	% AG totais	% AG oxidados	Média (%)	
1	9,0293	2,5570	0,0372	28,3189	0,4120	AG totais	AG oxidados
2	9,0258	2,6358	0,0394	29,2030	0,43652	28,7610	0,4243

Fonte: Autor.

Observou-se, a partir do valor do teor de ácidos graxos totais, aproximadamente 28,76%, a possibilidade de recuperação dos mesmos, visando o seu emprego como componente para rações de aves de corte ou novilhos em confinamento, como coletor de apatita, como matéria-prima para a produção de biodiesel e até mesmo para a indústria de química fina, após purificação.

Haas (2005), Wang *et al.* (2007) e Da Fré (2009) encontraram em seus trabalhos concentrações de 46,1%, 35,0% e 27,6%, respectivamente, de ácidos graxos totais presentes nas borras de soja. Essas diferenças se dão, principalmente, pela qualidade dos óleos de soja brutos, que deram origem as borras utilizadas em cada estudo, e pelos processos de neutralização aos quais eles foram submetidos.

Tendo-se em vista que o percentual de ácidos graxos totais contabiliza os ácidos graxos na forma de óleo neutro, óleo neutro saponificado e ácidos graxos saponificados (sais alcalinos de ácidos graxos), bem como a matéria graxa insaponificável (DA FRÉ, 2009, p.56), o alto valor desse percentual na borra de soja analisada por Haas (2005) indica que possivelmente; ou o óleo de soja bruto que a originou era de baixa qualidade (grandes quantidades de ácidos graxos livres em sua composição); ou ocorreu a saponificação indesejada do óleo durante o refino na etapa de neutralização; ou não houve uma separação eficaz entre o óleo neutralizado e a borra durante a centrifugação, também na etapa de neutralização do óleo bruto.

5.3 Teor de cinzas

De acordo com Down (1998), a borra pode ser instável a temperaturas elevadas devido à presença de resíduos alcalinos em sua composição. A borra, ao ser aquecida no bico de Bunsen, se tornava altamente instável: borbulhava e aumentava seu volume, à medida que ocorria a variação de temperatura. Para execução da análise, trabalhou-se com o maior cadinho disponível no laboratório (125 mL), tendo-se atenção para que não houvesse perda de material e consequente ineficácia do procedimento.

Na Tabela 9, são mostrados os valores de massa do cadinho mais a massa do resíduo remanescente (M2) após a última secagem, a massa do cadinho (M1) e a massa total de amostra queimada (M), que foram utilizados nos cálculos para determinação dos percentuais de cinzas, bem como a média entre os valores obtidos através dos dois procedimentos experimentais realizados.

Tabela 9 – Teor de cinzas e média

Procedimento	M2 (g)	M1 (g)	M (g)	% Cinzas	Média (%)
1	105,6738	103,1737	75,1144	3,3284	3,3265
2	101,1107	98,6162	75,0314	3,3246	

Fonte: Autor.

A quantificação do teor de cinzas após queima da amostra em forno mufla tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes na borra de soja. No caso da matéria-prima utilizada neste trabalho, seu teor de cinzas médio foi de 3,33% em massa.

5.4 Teor de matéria insaponificável

Na Tabela 10, são apresentados os valores da massa do resíduo obtido, após a última secagem em estufa (A); massa de ácidos graxos (B) e massa do branco (C), calculados a partir da relação proposta no método AOCS Ca 6a-40, e a massa da amostra (M) pesada em balança analítica, que foram utilizados nos cálculos para determinação do teor de matéria insaponificável, bem como a média entre os valores obtidos através dos dois procedimentos experimentais realizados.

Tabela 10 – Teor de matéria insaponificável e média

Procedimento	A (g)	B (g)	C (g)	M (g)	% Matéria Insaponificável	Média (%)
1	0,0626	0,00560	0,0056	5,0140	1,0251	1,0194
2	0,0628	0,00616	0,0056	5,0349	1,0137	

Fonte: Autor.

O teor médio de matéria insaponificável presente na borra de soja estudada foi de 1,02%, considerado baixo. No procedimento para determinação dos ácidos graxos totais, contabilizou-se também a matéria insaponificável presente, ou seja, é muito provável que grande parte da matéria graxa presente na borra utilizada neste trabalho, seja constituída de sais de sódio de ácidos graxos (sabões).

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.

5.5 Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool

Na Tabela 11, estão apresentados os valores de massa da amostra (M), massa do resíduo (matéria solúvel em álcool) no balão volumétrico (M1), massa de matéria insolúvel em álcool retida no papel filtro (M2) e os valores percentuais de matéria solúvel e insolúvel em álcool, bem como as médias entre os valores obtidos através dos dois procedimentos experimentais realizados.

Tabela 11 – Teor de matéria solúvel e insolúvel em álcool e médias

Procedimento	M [g]	M1 [g]	M2 [g]	% Matéria Solúvel	% Matéria Insolúvel	Média (%)	
						Matéria Solúvel	Matéria Insolúvel
1	1,0324	0,3210	0,0112	31,0926	1,0849	31,1062	1,0828
2	1,0180	0,3168	0,0110	31,1198	1,0806	31,1062	1,0828

Fonte: Autor.

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 (DA FRÉ, 2009, p.57). Ainda segundo Da Fré (2009), a matéria solúvel em álcool é constituída principalmente de sabões anidros. Analisando-se o baixo resultado obtido para a matéria insolúvel em álcool (1,08%) e o alto resultado obtido para a matéria solúvel em álcool (31,11%), pode-se afirmar que a borra utilizada neste trabalho é de boa qualidade, pois possui grandes quantidades de sais de sódio de ácidos graxos (sabões anidros) em sua composição.

5.6 Teor de óleo neutro

Os valores da massa da amostra (M), massa de óleo neutro (M1), percentuais em massa de óleo neutro, bem como a média entre os valores obtidos através dos dois procedimentos experimentais realizados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Teor de óleo neutro e média

Procedimento	M (g)	M1 (g)	% Óleo Neutro	Média (%)
1	9,08	0,7115	7,8359	7,8364
2	9,07	0,7108	7,8368	

Fonte: Autor.

O teor médio de óleo neutro na borra de soja estudada foi de 7,84%. A matéria graxa insaponificável também está inclusa no percentual de óleo neutro. O teor de ácidos graxos totais (28,76%) engloba além dos ácidos graxos saponificados, o óleo neutro (7,84%), o óleo neutro saponificado (sabões), bem como a matéria graxa insaponificável. Analisando-se esses resultados juntamente com o calculado na determinação do teor de ácidos graxos oxidados (0,42%), pode-se afirmar que a matéria graxa predominante na borra de soja é constituída de sais de sódio de ácidos graxos (sabões).

Os resultados obtidos comprovam a boa qualidade da borra de soja utilizada, pois em sua composição existe cerca de 20% em massa de sais de sódio de ácidos graxos (sabões). Através dos sais alcalinos presentes na borra, pode-se obter um grande concentrado de ácidos graxos que servirão para diversas finalidades, como: matéria-prima para a produção de biodiesel, parte constituinte de rações animais, agentes de tratamentos de minérios (coletores de apatita), entre outras.

5.7 pH

Na Tabela 13, apresentam-se os valores de pH, bem como o valor médio entre os resultados obtidos através dos dois procedimentos experimentais realizados. Devido ao valor médio de pH (4,02), pode-se inferir que, provavelmente, no processo de refino do óleo de soja, que originou a borra de soja estudada neste trabalho, foram utilizadas poucas quantidades de solução de álcali para a neutralização dos ácidos graxos livres no óleo. O elevado período de estocagem da borra e a significativa presença de água em sua composição também podem ter influenciado no caráter ácido que a borra em estudo apresentou. Quanto maior o tempo de estocagem, maior será a degradação deste resíduo, e a grande presença de água em sua composição pode ter favorecido a hidrólise dos ácidos graxos em sua composição.

Segundo Neto (1996), no processo de obtenção do ácido graxo de soja, a temperatura, os produtos químicos adicionados, o tempo e o modo de armazenagem da borra de soja podem levar a uma diferente estabilidade oxidativa do produto.

Tabela 13 – pH e média

Procedimento	pH	Média
1	4,01	4,02
2	4,03	

Fonte: Autor.

5.8 Teor de umidade e voláteis

Na Tabela 14, são apresentados os pesos de cada amostra (M) e os valores de perda de massa (M1), utilizados nos cálculos; os teores de umidade e voláteis em massa, bem como a média entre os valores obtidos através dos dois procedimentos experimentais realizados.

Tabela 14 – Teor de umidade e voláteis e média

Procedimento	M [g]	M1 [g]	% Umidade e Voláteis	Média
1	5,1517	3,3497	65,0213	64,9963
2	5,1686	3,3581	64,9712	

Fonte: Autor.

Os valores observados para umidade e matéria volátil representam, basicamente, o teor de água e matéria orgânica presentes na amostra que volatizam a 130 °C ou temperatura inferior, como prevê o método analítico AOCS Ca 2c-25 da *American Oil Chemists' Society* (DA FRÉ, 2009, p.56).

Nos trabalhos realizados por Haas (2005), Wang *et al.* (2007) e Da Fré (2009), os teores de umidade e voláteis encontrados nas borras foram 44,2%, 47,0% e 69% respectivamente. A borra de soja utilizada neste trabalho possui um teor de umidade e voláteis de aproximadamente 65% em massa, muito próximo ao resultado da borra utilizada por Da Fré (2009). Segundo Da Fré (2009) e Zafaneli (2010), a borra contém alto teor de água, ou seja, é característica da borra de soja a elevada quantidade percentual de água em sua composição (cerca de 50%). Down (1998) afirma que, a presença de alto teor de água na borra facilita o bombeamento da mesma, já que esse resíduo, a temperatura ambiente, apresenta consistência pastosa ou firme e de difícil manuseio.

5.9 Caracterização da borra de soja

Na Tabela 15 estão apresentados os valores médios das análises realizadas em duplicata. O teor de ácidos graxos totais teve grande importância neste trabalho, pois a partir deste, pode-se inferir sobre o potencial de utilização da borra de soja como matéria-prima para a obtenção de ácidos graxos.

Tabela 15 – Caracterização da borra de óleo de soja

Análises	Resultados
Ácidos graxos livres em ácido oléico (%)	12,42
Ácidos graxos totais (%)	28,76
Ácidos graxos oxidados (%)	0,42
Cinzas (%)	3,33
Matéria insaponificável (%)	1,02
Solúveis em álcool (%)	31,11
Insolúveis em álcool (%)	1,08
Óleo neutro (%)	7,84
pH a 25 °C	4,02
Umidade e voláteis (%)	65,00

Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

Devido a grande disponibilidade da borra de soja no mercado brasileiro, seu baixo preço e sua alta concentração de ácidos graxos, justifica-se o seu aproveitamento. Ademais, o aproveitamento desse resíduo pode contribuir com a redução dos impactos ambientais, decorrentes da indevida destinação do mesmo, já que a borra de soja é considerada como resíduo perigoso (Classe I). A caracterização da matéria-prima utilizada neste trabalho foi priorizada, para que se pudessem obter resultados que expressassem a viabilidade da mesma como fonte de obtenção de ácidos graxos.

Através das análises realizadas para caracterização da borra de soja foi avaliado o potencial de reaproveitamento de seus constituintes graxos. De acordo com os resultados, o percentual de ácidos graxos totais foi de 28,76%. Este percentual engloba óleo neutro, óleo neutro saponificado, ácidos graxos saponificados, bem como a matéria graxa insaponificável presentes na borra em estudo. O método de determinação do teor de óleo neutro (7,84% em massa) na amostra contabiliza o óleo neutro e a matéria graxa insaponificável. Obteve-se um percentual de matéria insaponificável de 1,02% em massa.

Analisando os valores de teor de óleo neutro, teor de matéria insaponificável e teor de ácidos graxos oxidados (0,42% em massa) e comparando-os com o teor de ácidos graxos totais, pode-se inferir que a maior parcela de ácidos graxos contidos na borra de soja em estudo está na forma de ácidos graxos saponificados, ou seja, a borra contém significativa quantidade de ácidos graxos. Os valores de teor de matéria solúvel em álcool (31,11% em massa) e matéria insolúvel em álcool (1,08% em massa) reforçam a conclusão da boa qualidade da borra utilizada neste trabalho, tendo em vista que, segundo Da Fré (2009), a matéria solúvel em álcool é constituída principalmente de sabões anidros, ou seja, ácidos graxos saponificados.

No que se refere a matéria inorgânica, a borra de soja apresentou 3,33% em massa. Quanto ao elevado teor de umidade (65% em massa), este resultado é característico da borra de soja, devido ao processo de neutralização dos ácidos graxos livres, na etapa de refino do óleo bruto. Durante a neutralização, os ácidos graxos livres presentes no óleo reagem com a solução de álcali, formando sais de sódio de ácidos graxos (sabões) e água, por isso a grande quantidade de água contida na borra de soja.

Quanto ao resultado de pH (4,02), pode-se concluir que o caráter ácido da borra em estudo deve-se possivelmente; ou ao modo de operação do processo de refino do óleo de soja, onde pequenas quantidades de hidróxido de sódio podem ter sido utilizadas para

neutralização dos ácidos graxos livres; ou devido ao grande período que a mesma passou estocada, o que favoreceu seu processo de degradação natural; ou até mesmo devido a grande quantidade de água em sua composição, o que acarretou a hidrólise dos ácidos graxos em seu conteúdo. Uma alternativa para o aumento do teor de ácidos graxos na borra de soja seria submetê-la a um processo de saponificação, uma vez que o teor de óleo neutro é significativo (7,84% em massa), desde que esse processo seja economicamente viável.

O valor de ácidos graxos livres em ácido oléico (12,42% em massa) também reforça a conclusão da boa qualidade da matéria-prima estudada, já que a obtenção de ácidos graxos a partir deste resíduo é um dos principais motivos para o estudo de viabilidade do seu aproveitamento. Os ácidos graxos recuperados contidos na borra de soja, bem como a própria borra em estudo, podem ser empregados na alimentação de frangos de abate; bovinos confinados ou até mesmo suínos; no tratamento de minérios (coletores de apatita) e como matéria-prima para a produção de biodiesel; além da sua utilização na indústria de química fina após purificação.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method Ca 2c-25** – Moisture and Volatile Matter Air Oven Method, 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method Ca 5a-40** – Free Fatty Acids, 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method Ca 6a-40** – Unsaponifiable Matter, 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method Ca 11-55** – Ash, 2003.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method Da 3-48** – Alcohol-Soluble and Alcohol-Insoluble Matter, 2003.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method G 3-53** – Total Fatty Acids, Oxidized Fatty Acids, Wet Extraction Method, 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method G 5-40** – Neutral Oil, 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method G 7-56** – pH of Acidulated Soap Stocks, 1997.
- ANDERSON, J. D.; BAKER, J. E. Deterioration of seeds during aging. **Phytopathology**, v. 73 (2), 1983, p. 321 – 325.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.
- CALLEGARO, A. M. **Utilização da borra de soja na terminação de novilhos em confinamento**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
- CÂMARA, G. M. de S. Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o programa nacional de produção e uso de biodiesel. CÂMARA, G. M. de S.; HEIFFIG, L. S. (Coord.) **Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias-primas para biodiesel**. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006. p. 123-154.
- CARUSO, R. **Soja: uma caminhada sem fim**. [S.l.]: CCD Editora Ltda, [entre 1997 e 2000].
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira**, 2016. 3 v.
- DA FRÉ, N. C. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

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

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos.** 9 ed. São Paulo: Atheneu, 2012.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, n.63, p.1375, 1986.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química na Área de Química Inorgânica) – Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. de. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado. **Mineração**, Ouro Preto, v.57, n.3, p. 203 – 207, jul/set. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672004000300011&script=sci_arttext&tlng=es>. Acesso em: 21 jun. 2016.

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, 2005, p. 1087-1096.

HAMMOND, E. G.; GLATZ, B. A. Biotechnology applied to fats and oils. *In*: KING, R. CHEETHAM, P.S.J. (Ed.) **Developments in Food Biotechnology**, Vol. 2 pp. 173-217. John Wiley & Sons, New York, 1989.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia: São Paulo, 1989.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica.** 2 ed., São Paulo: SARVIER, 1995. 839.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** Londrina: EMBRAPA SOJA, 2015. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/126080/1/Doc171-OL.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2016.

MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica básica** 3 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p.386, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Ed. Varela, 1998.

NETO, G. J. Uso de ácidos graxos em alimentação de aves. *In*: Reunião Técnica Nutron, 3., 1996, Campinas. **Anais....** Campinas: Nutron, 1996, p. 6 – 8.

OLIVEIRA, J. A. de; LUZ, J. A. M.; FERREIRA, E. E. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonático. **Mineração**, Ouro Preto, v.59, n.4, p. 385 – 390, out/dez. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672006000400006&script=sci_arttext&tlng=en>. Acesso em: 21 jun. 2016.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. da; MARQUES, L. G. da C.; FAGUNDES, M. V. M. Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o programa nacional de produção e uso de biodiesel. CÂMARA, G. M. de S.; HEIFFIG, L. S. (Coord.) **Agronegócio de plantas oleaginosas: matérias-primas para biodiesel**. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, 2006. p. 155-180.

QUEIROZ, F. G. **Aproveitamento dos resíduos da tilapicultura para produção de biodiesel: caracterização e avaliação de misturas com biodiesel de mamona**. 2015. 21 p. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

QUEIROZ, G. M. **Estudo da Cinética de Flotação da Apatita em Coluna**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.

RABELO, R. A.; FERREIRA, O. M. **Coleta seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial**. Goiás: Curso de Engenharia Ambiental da Faculdade Católica de Goiás, 2008. Disponível em: <<http://www.cabo.pe.gov.br/pners/CONTE%C3%9ADO%20DIGITAL/RES%C3%8DDUOS%20DO%20COM%C3%89RCIO/COLETA%20SELETIVA%20DE%20%C3%93LEO%20DE%20FRITURA.pdf>>. Acessado em: 16 jun. 2016.

ROHR, R. **Óleos e Gorduras Vegetais e seus Subprodutos Protéicos**. 4.ed., Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1978.

SILVA, C. E.; CARRÃO-PANIZZI, M. C.; MANDARINO, J. M. G.; OLIVEIRA, M. A.; LEITE, R. S.; OLIVEIRA, G. B. A.; MOREIRA, A. A.; SANTOS, H. M. C.; MÔNACO, A. P. A. **Avaliação de ácidos graxos da soja: grão inteiro, casca, cotilédones e hipocótilo**. In: JORNADA ACADÊMICA DA EMBRAPA SOJA, 5., Londrina. Resumos... Londrina: Embrapa Soja, 2010. 31-34. (Embrapa Soja. Documentos, 323). 2010.

SILVA, L. D. da; NASCIMENTO, I. G.; PEGANO, R. L.; RAMOS, A. L. D. Modelagem cinética da reação de hidrólise da soja. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 16., 2011, Campos do Jordão. **Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise**. Campos do Jordão: SBCat, 2011. p.1-5.

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

SWERN, D. Refining and Bleaching. In: SWERN, D. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4. thed. New York: J. Wiley and Sons, 1982, v.2, cap. 4, p. 253 – 413.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2013.

VIEIRA, S. L.; RIBEIRO, A. M. L.; KESSLER, A. M.; FERNANDES, L. M.; EBERT, A. R.; EICHNER, G. Utilização da Energia de Dietas para Frangos de Corte Formuladas com Óleo Ácido de Soja. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, Campinas, v.4, n.2, p.1 – 13, mai/ago. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-635X2002000200005>. Acesso em: 21 jun. 2016.

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, 2007, p. 1027-1030.

ZAFANELI, F. A. F. **Avaliação de Pré-viabilidade Técnica e Econômica de Produção de Biodiesel a Partir de Borra de Refino de Óleo de Soja**. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2010.

APÊNDICE A – METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE ÓLEO DE SOJA

1. 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 de origem vegetal e marinha e gorduras animais. Os óleos e gorduras podem ser crus ou refinados.

Materiais

- Erlenmeyer de 250 mL.
- Bureta de 25 mL graduada com divisões de 0,1 mL.
- Balança analítica.

Reagentes

- Álcool etílico 95% (v/v) em água destilada.
- Solução de fenolftaleína 1% (m/v) em solução aquosa de álcool etílico 60% (v/v) (indicador).
- Solução padrão de hidróxido de sódio 0,25 M.

Procedimento

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

Cálculo

$$\text{Ácidos graxos livres como ácido oléico em massa (\%)} = \frac{S \cdot M \cdot 28,2}{W}$$

Na qual:

S = volume de solução padrão gasto na titulação da amostra, em mL.

M = normalidade real da solução padrão.

W = massa da amostra, em g.

2. Ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados

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

Materiais

- Proveta de vidro de 250 mL com tampa.
- Erlenmeyer de 250, 300 e 500 mL.
- Papel filtro.
- Béquer de 400 mL.
- Funil de separação de 500 mL.
- Funil simples.
- Vidro de relógio.
- Balança analítica.
- Sifão ou pipeta volumétrica de 50 mL.
- Estufa.
- Balança analítica.
- Dessecador.

Regentes

- Hidróxido de potássio alcoólico (50 g de KOH sólido em um litro de solução de álcool etílico 95% em água destilada).
- Ácido clorídrico 1:1 (v/v) em água destilada.
- Solução indicadora de alaranjado de metila 0,1% (m/v) em água destilada.
- Éter de petróleo.
- Éter etílico.

Procedimento para determinação dos ácidos graxos totais

1. Homogeneizar a amostra e pesar imediatamente em balança analítica.
2. Pesar de 8 a 10 g de amostra no Erlenmeyer de 300 mL. Adicionar 50 mL da solução de hidróxido de potássio alcoólico, cobrir o Erlenmeyer com um vidro de relógio e aquecer em banho-maria. Agitar o conteúdo algumas vezes 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 da amostra adicionando pequena quantidade de água destilada enquanto o álcool é evaporado.
4. Aquecer, em um frasco qualquer, água destilada evitando sua vaporização intensa (70-80 °C).
5. Adicionar 100 mL de água destilada fria ao erlenmeyer e aquecer, até o sabão estar completamente dissolvido. Adicionar o conteúdo a uma proveta e depois lavar o conteúdo com a água destilada previamente aquecida (passo 4), tomando cuidado para não exceder 130 mL na proveta.
6. Transferir todo o conteúdo, novamente, para o erlenmeyer, adicionar de 3 a 5 gotas de indicador alaranjado de metila 0,1% e neutralizar com a solução de HCl até obter coloração rósea. Então, adicionar 1 mL de excesso de ácido. Tampar o erlenmeyer e agitar cuidadosamente para misturar o conteúdo.
7. Resfriar o conteúdo a temperatura de 35 °C ou inferior, e transferir, mais uma vez, todo o conteúdo para a proveta. 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 etérea (fase superior).

8. Com o sifão ou a pipeta volumétrica de 50 mL, transferir somente a fase com éter de petróleo para o funil de separação de 500 mL. Fazer pelo menos mais quatro extrações, usando 25 a 30 mL de éter de petróleo por vez e agitando a proveta vigorosamente por 30 segundos a cada extração. Fazer extrações até a fase etérea ficar praticamente incolor. Guardar a fase com água ácida na proveta, para a determinação dos ácidos graxos oxidados.
9. Diluir as extrações etéreas obtidas adicionando éter de petróleo até praticamente o limite do funil de separação (aproximadamente até 450 mL do volume total do funil). Misturar, agitando cuidadosamente o funil de separação previamente tampado.
10. Filtrar a fase etérea diluída, através de um papel filtro, para um erlenmeyer de 500 mL previamente tarado em balança analítica. Lavar o papel filtro com 75 mL de éter de petróleo.
11. Evaporar o éter de petróleo utilizando banho-maria.
12. Finalmente secar os ácidos graxos totais na estufa a 105 ± 2 °C, por 30 minutos. Resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesar em seguida. Repetir este passo até obter massa constante. Esta é a massa de ácidos graxos totais.

Procedimento para determinação dos ácidos graxos oxidados

1. Adicionar de 25 a 30 mL de éter etílico na proveta (passo 8 da determinação dos ácidos graxos totais), agitar cuidadosamente e esperar a separação das fases.
2. Através de um sifão ou pipeta volumétrica de 50 mL, filtrar a fase com éter etílico através de um papel filtro para um erlenmeyer de 250 mL previamente tarado. Realizar pelo menos mais quatro extrações com 25 a 30 mL de éter etílico por vez, agitando a proveta vigorosamente por 30 segundos a cada extração. A última extração deve ser praticamente incolor.
3. Filtrar todas as extrações através do mesmo papel filtro para o erlenmeyer e finalmente lavar o papel filtro com 75 mL de éter etílico a fim de reunir todos os ácidos graxos oxidados.
4. Evaporar o éter etílico cuidadosamente, utilizando banho-maria.
5. Finalmente, secar os ácidos graxos oxidados na estufa a 105 ± 2 °C, por 30 minutos. Resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e depois pesar em balança analítica. Repetir este passo até obter massa constante. Esta é a massa de ácidos graxos oxidados.

Cálculo

$$\text{Ácidos graxos totais (\%)} = \frac{M1 \cdot 100}{M}$$

$$\text{Ácidos graxos oxidados (\%)} = \frac{M2 \cdot 100}{M}$$

Nas quais,

M1 = massa de ácidos graxos totais, em g.

M2 = massa de ácidos graxos oxidados, em g.

M = massa da amostra, em g.

3. 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.

Materiais

- Cadinho de porcelana de 125 mL.
- Estufa.
- Forno mufla.
- Balança analítica.
- Dessecador.

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 M1.

2. Adicionar aproximadamente $30 \pm 0,1$ g de amostra homogeneizada e aquecer cuidadosamente em bico de Bunsen, promovendo a queima da amostra até completa carbonização.
3. Remover a fonte de calor e adicionar aproximadamente $45 \pm 0,1$ g de amostra homogeneizada no cadinho. Queimar a segunda parte adicionada em bico de Bunsen até que esteja completamente carbonizada. Transferir o cadinho para o forno mufla, aquecer a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, por uma hora.
4. Desligar o forno mufla, esperar esfriar, colocar no dessecador até atingir temperatura ambiente. Pesar e repetir o aquecimento no forno mufla até obter massa constante M2.

Cálculo

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{(M2 - M1) \cdot 100}{M}$$

Na qual:

M2 = massa do cadinho com resíduo, em g.

M1 = massa do cadinho, em g.

M = massa da amostra, em g.

4. Matéria insaponificável

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

Materiais

- Proveta de vidro graduada de 200 mL com tampa.
- Erlenmeyer de 200 mL e 500 mL.

- Funil de separação de 500 mL.
- Sifão ou pipeta volumétrica de 50 mL.
- Chapa aquecedora.
- Condensador.
- Estufa.
- Balança analítica.
- Dessecador.

Reagentes

- Álcool etílico 95% em água destilada.
- Álcool etílico 10% em água destilada.
- Solução aquosa de hidróxido de potássio 50% (m/v).
- Éter de petróleo.
- Solução de hidróxido de sódio 0,02 M.
- Solução de fenolftaleína 1% (m/v) em solução aquosa de álcool etílico 60% (v/v) (indicador).

Procedimento

1. Pesar analiticamente 5 g de amostra completamente homogeneizada no erlenmeyer de 200 mL. 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 de 200 mL e lavar com álcool etílico 95% até completar o volume de 40 mL. Completar a transferência com água destilada até o volume de 80 mL. Lavar o erlenmeyer com 5 mL de éter de petróleo e adicionar a lavagem na proveta. Resfriar o conteúdo a temperatura ambiente e adicionar 50 mL de éter de petróleo.
3. Colocar a tampa na proveta, agitar vigorosamente e aguardar a separação das duas fases.
4. Transferir como um sifão ou pipeta volumétrica de 50 mL a fase etérea para o funil de separação de 500 mL.

5. Repetir a extração com éter de petróleo pelo menos seis vezes, usando 50 mL por vez, agitando vigorosamente a cada extração.
6. Lavar o extrato etéreo três vezes usando porções de 25 mL de álcool etílico 10% em água destilada, agitando vigorosamente e remover a fase alcoólica aquosa após cada lavagem. Continuar lavando o extrato etéreo com álcool etílico 10%, removendo as fases alcoólicas aquosas até não aparecer coloração rósea depois da adição de uma gota de solução de fenolftaleína.
7. Transferir a solução etérea para um erlenmeyer de 500 mL previamente tarado. Evaporar o solvente em banho-maria.
8. Secar em estufa a 75 – 80 °C e pressão não superior a 200 mmHg. Resfriar em dessecador o conjunto e depois pesar. Repetir o este passo até obter massa constante. Anotar a massa (A).
9. Depois de obter massa constante, adicionar ao resíduo 50 mL de álcool etílico 95% em água destilada morno e neutralizado, contendo 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titular com NaOH 0,02 M. Utilizando a relação 1 mL de NaOH 0,02 M é equivalente a 0,0056 g de ácido oléico, calcular a quantidade de ácido graxo pela titulação e anotar (B).
10. Conduzir, paralelamente, um ensaio em branco (sem amostra). Usar a mesma relação do passo anterior e anotar como C.

Cálculo

$$\text{Matéria insaponificável (\%)} = \frac{[A - (B + C)] \cdot 100}{M}$$

Na qual:

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.

5. Matéria solúvel e insolúvel em álcool

A determinação da matéria solúvel e insolúvel em álcool 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, fosfatos, sulfatos e gomas. O método é aplicável para sabões.

Materiais

- Béquer e erlenmeyer de 250 mL.
- Papel filtro.
- Vidro de relógio.
- Estufa.
- Balão volumétrico de 250 mL, com junta 24/40.
- Funil simples.
- Rotoevaporador.
- Bomba de vácuo.
- Balança analítica.
- Dessecador.

Reagente

- Álcool etílico 95% em água destilada.

Procedimento

1. Secar o papel filtro na estufa durante uma hora a temperatura de 105 ± 2 °C, resfriar em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesar em balança analítica o valor de sua massa. Anotar o valor do peso do papel para o cálculo da matéria insolúvel em álcool.
2. Pesar em balança analítica 0,1 – 1,0 g de amostra em um béquer de 250 mL para determinação da matéria solúvel e insolúvel em álcool. Adicionar 200 mL de álcool

etílico 95% ao béquer, cobrir com um vidro de relógio e aquecer num banho-maria com frequente agitação até a borra dissolver completamente.

3. Filtrar o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 250 mL com junta 24/40 previamente tarado, com um funil simples, através do papel filtro, procurando reter no béquer o resíduo formado. Repetir a extração três vezes, adicionando 25 mL de álcool etílico 95% em água destilada quente por vez, sempre procurando reter o resíduo no béquer. Na última extração, filtrar todo o conteúdo (resíduo/álcool) para o mesmo balão volumétrico.
4. Lavar o resíduo retido no papel filtro, para o mesmo balão volumétrico, várias vezes com álcool 95% quente, para remover completamente a matéria solúvel em álcool.
5. Evaporar o conteúdo do balão volumétrico em um rotoevaporador.
6. Secar o conjunto (balão/matéria solúvel em álcool) em estufa a 105 ± 2 °C durante uma hora, resfriar em dessecador até a temperatura ambiente e pesar em balança analítica. Repetir este passo até se obter massa constante. Anotar como M1.
7. Secar o conjunto (papel filtro/matéria insolúvel em álcool) em estufa a 105 ± 2 °C por três horas. Resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente. Pesar em balança analítica. Repetir este passo até massa constante. Anotar como M2.

Cálculo

$$\text{Matéria solúvel em álcool (\%)} = \frac{M1 \cdot 100}{M}$$

$$\text{Matéria insolúvel em álcool (\%)} = \frac{M2 \cdot 100}{M}$$

Na qual:

M1 = massa do resíduo no frasco, em g.

M2 = massa de matéria insolúvel em álcool retida no papel filtro, em g.

M = massa da amostra, em g.

6. 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.

Materiais

- Estufa.
- Proveta de vidro de 250 mL com tampa.
- Funil de separação de 500 mL.
- Béquer de 400 mL.
- Balança analítica.
- Sifão ou pipeta volumétrica de 50 mL.
- Funil simples.
- Papel filtro.
- Dessecador.

Reagentes

- Solução aquosa de hidróxido de potássio 14% (m/v).
- Álcool etílico 50% em água destilada.
- Álcool etílico 10% em água destilada.
- Éter de petróleo.
- Solução de fenolftaleína 1% (m/v) em solução aquosa de álcool etílico 60% (v/v) (indicador).

Procedimento

1. Homogeneizar a amostra, pesar de 8 a 10 g na proveta em balança analítica. Adicionar 125 mL de álcool 50%, 50 mL de éter de petróleo e agitar até obter uma mistura homogênea.

2. Resfriar entre 20 e 25 °C e adicionar a proveta 10 mL de solução aquosa de KOH. Agitar cuidadosamente até estar completamente misturado, evitando vigorosa agitação.
3. Adicionar 25 mL de álcool etílico 50% e agitar cuidadosamente até estar completamente misturado. Aguardar a separação completa das duas fases (éter/óleo e álcool/álcali). O tempo de contato entre as duas fases não pode ultrapassar trinta minutos.
4. Através de um sifão ou de uma pipeta volumétrica de 50 mL, transferir a fase éter/óleo neutro 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 mesmo funil de separação de 500 mL.
5. Lavar o extrato etéreo com porções de 25 mL de álcool 10%, agitando vigorosamente cada vez até o conteúdo da lavagem ser neutro a fenolftaleína 1%. Três lavagens normalmente são suficientes. Filtrar para um béquer de 400 mL, previamente tarado, com funil simples através de um papel filtro todo o extrato etéreo e lavar o papel com éter de petróleo para o mesmo béquer.
6. Evaporar a fase etérea em um banho-maria.
7. Secar em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e depois pesar em balança analítica. Repetir este passo até obter massa constante. Anotar como M1.

Cálculo

$$\text{Óleo neutro (\%)} = \frac{M1 \cdot 100}{M}$$

Na qual:

M1 = massa de óleo neutro, em g.

M = massa da amostra, em g.

7. pH

A determinação do pH nas amostras de borra de soja baseia-se no método AOCS G 7-56 da *American Oil Chemists' Society*. Este método determina a alcalinidade ou acidez da

borra pela medida do pH da fase aquosa extraída. O método é aplicável para borras de óleos vegetais.

Materiais

- Medidor de pH com sensibilidade de $\pm 0,05$ unidades de leitura de pH, com eletrodo de vidro, range 5 – 100 °C.
- Béquer de 50, 100 e 250 mL.
- Pipeta volumétrica de 50 mL.
- Balança analítica.
- Funil de separação de 250 mL.
- Chapa aquecedora.

Reagentes

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

Procedimento

1. Pipetar 50 mL de água destilada no béquer de 100 mL.
2. Aquecer a temperatura entre 70 e 80 °C.
3. Pesar analiticamente 50 ± 1 g de amostra no béquer de 250 mL e adicionar a água aquecida (passo 2).
4. Adicionar as pérolas de vidro, colocar o termômetro e aquecer lentamente até 95 °C. Agitar o conteúdo do béquer.
5. Quando a temperatura atingir 95 ° C, remover o béquer da fonte de aquecimento e transferir seu conteúdo para um funil de separação de 250 mL e aguardar a separação das duas fases.
6. Após a separação, decantar a fase aquosa no béquer de 50 mL.
7. Determinar o pH da fase aquosa a 25 °C.

8. Umidade e voláteis

A determinação da umidade e voláteis nas amostras de borra 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

- Cadinho de porcelana de 125 mL.
- Estufa.
- Dessecador.
- Balança analítica.

Procedimento

1. Pesar analiticamente 5 g de amostra no cadinho de porcelana de 125 mL seco e tarado previamente.
2. Secar em estufa a 130 ± 2 °C durante 30 minutos. Remover da estufa, resfriar em dessecador até atingir temperatura ambiente e pesar a matéria obtida após secagem em balança analítica.
3. Repetir o passo anterior até a perda de massa não exceder a 0,05%. Anotar essa perda de massa como M1.

Cálculo

$$\text{Umidade e voláteis (\%)} = \frac{M1 \cdot 100}{M}$$

Na qual:

M1 = perda de massa, em g.

M = massa da amostra, em g.