



Comparação entre métodos de purificação de óleos vegetais por degomagem visando à produção de biodiesel

Marcelo Mariano Morais¹, Wirlem Silva Alves², Efraim Costa Pereira², Aziel Garcia de Araujo³, Marcos Antônio de Sousa Silva³, José Sebastião Cidreira Vieira⁴

¹Acadêmico do Curso de Licenciatura em Química, IFMA - Campus Zé Doca. e-mail: marcelo_moraes01@hotmail.com

²Acadêmicos do Curso de Tecnologia de Alimentos do IFMA-Campus Zé Doca.

³Estudantes do Curso Técnico em Biocombustíveis do IFMA-Campus Zé Doca

⁴Professor MSc. em Engenharia de Materiais do IFMA – Campus Zé Doca.

Resumo: Comparação entre métodos de purificação de óleos vegetais por degomagem visando produção de biodiesel relaciona as técnicas de degomagem ácida e aquosa para remoção ou inativação dos fosfatídeos e demais impurezas após a extração dos óleos brutos. Tais inconvenientes prejudicam o rendimento na obtenção de biodiesel durante a reação de transesterificação. O método da degomagem é bastante utilizada no setor industrial para purificar óleos brutos. Os óleos de coco babaçu e de copaíba vêm sendo utilizados na produção de biodiesel, entretanto, precisam ser previamente tratados para a retirada da goma e dessa forma facilitar a solubilidade dos fosfatídeos que interferem na qualidade e estabilidade do produto final. Foram adicionados 5% de ácido fosfórico ao óleo de babaçu e de copaíba aquecidos a 70°C durante 30 minutos aumentando a solubilidade dos fosfatídeos e outras impurezas. Em seguida os óleos foram decantados, separados, neutralizados, centrifugados e finalmente desumificados. Procedimento análogo foi realizado no tratamento dos referidos óleos substituindo o ácido fosfórico por água. Os resultados obtidos revelaram que houve mudanças nas propriedades físico-químicas dos óleos de babaçu e copaíba, tornando-os aptos ao processo produtivo de biodiesel. Em termos econômicos para produção de biodiesel é aconselhável tratar as matérias-primas oleaginosas pela técnica de degomagem aquosa desde que seja utilizada a neutralização dos ácidos graxos livres e conseqüentemente eliminação dos fosfatídeos hidrofóbicos na borra. A degomagem ácida tem como vantagem a inativação e/ou redução de fosfatídeos hidratáveis e não hidratáveis, porém os custos com este processo aumentam consideravelmente.

Palavras-chave: extração, oleaginosas, fosfatídeos, degomagem, refino

1. INTRODUÇÃO

O processamento de extração de óleos de plantas oleaginosas é realizado por métodos físicos e químicos. No decurso da obtenção do óleo bruto ou in natura quer seja por prensagem mecânica quer seja por solventes orgânicos há impurezas contidas no produto final como os ácidos graxos e os fosfolipídeos que interferem significativamente na qualidade e na estabilidade do óleo extraído. Tais impurezas podem ser removidas ou inativadas pelo processo de degomagem (VIEIRA et al., 2009).

O método da degomagem hidrata os fosfatídeos hidratáveis tornando-os insolúveis em matérias graxas permitindo facilmente sua separação e conseqüentemente redução de tais impurezas.

O refino de óleos vegetais pelo método de degomagem se caracteriza pela retirada de substâncias indesejáveis tais como os fosfatídeos, as proteínas e substâncias mucilaginosas. Elas são solúveis no óleo quando se apresentam isentas de água, isto é, na sua forma anidra e podem ser precipitadas e removidas por hidratação. A degomagem deve ser empregada para evitar que as impurezas supracitadas se precipitem no período de estocagem do óleo vegetal ou até mesmo no decorrer de seu uso. Por outro lado, os fosfatídeos e as proteínas favorecem a degradação dos óleos com a presença de enzimas e proliferação de fungos e bactérias (REDA-CARNEIRO, 2007).

As principais técnicas de degomagem utilizadas no tratamento de óleos e gorduras são a degomagem ácida e a degomagem aquosa.

A forma mais simples de eliminar fosfatídeos dos óleos e gorduras vegetais é através da degomagem aquosa. Sua principal desvantagem reside unicamente na remoção de gomas hidratáveis (FACCINE, 2008).

O processo de degomagem ácida é aplicado para óleos constituídos de fosfatídeos independentemente do seu teor e de outras impurezas como proteínas e pigmentos coloridos. Nesta técnica utilizam-se o ácido o ácido fosfórico como digestor de tais impurezas (VIEIRA et al., 2009).

Este trabalho teve como objetivo estudar a eficiência entre as técnicas de degomagem ácida e degomagem aquosa no tratamento de óleos vegetais destinados à produção de biocombustíveis conjuntamente com os parâmetros especificados pela Resolução 042 de 24/11/2004 da ANP.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta das amostras

As matérias-primas oleaginosas utilizadas neste trabalho foram óleo bruto de coco babaçu (*Orobynya speciosa*) extraído por prensagem mecânica e óleo bruto de copaíba (*Copaifera landesdorffii*), adquirido num mercado informal da cidade de Belém-PA. Estes óleos vegetais foram refinados no Laboratório de Biocombustíveis do IFMA-Campus Zé Doca. A Figura ilustra os referidos óleos nas suas formas brutas.



Figura 1 Óleos vegetais in natura antes do processo de purificação .

2.2 Degomagem ácida

Os óleos brutos de coco babaçu e de copaíba foram tratados inicialmente pela técnica de degomagem ácida. As amostras foram aquecidas até 70°C durante 30 minutos numa chapa de aquecimento e adicionados lentamente 5% de ácido fosfórico em relação à massa base de cada espécie de óleo bruto. Em seguida a mistura foi colocada em um funil de decantação para separação de fases.

Após a separação, o óleo foi submetido à centrifugação durante 20 minutos a 3300 rpm numa centrífuga marca RAF: 55400, modelo 206 – BL da Fanem. Posteriormente as amostras foram submetidas a uma segunda decantação e neutralizadas com 5ml de solução alcalina de hidróxido de sódio a 0,2 Mol. L-1 e submetidas a uma terceira decantação. Finalmente foram desumificadas e liberadas para análises.

2.3 Degomagem aquosa

As amostras foram aquecidas após a adição de 5% de água em relação à massa base dos óleos a serem tratados, a mistura foi mantida sob agitação constante durante 30 minutos e aquecida a 65°C. Posteriormente a mistura foi submetida à centrifugação para separação das gomas hidratadas do óleo. Finalmente as amostras foram desumificadas e liberadas para análises.

A Figura 3 faz alusão comparativa entre os óleos vegetais degomados com ácido e com água e respectivamente.

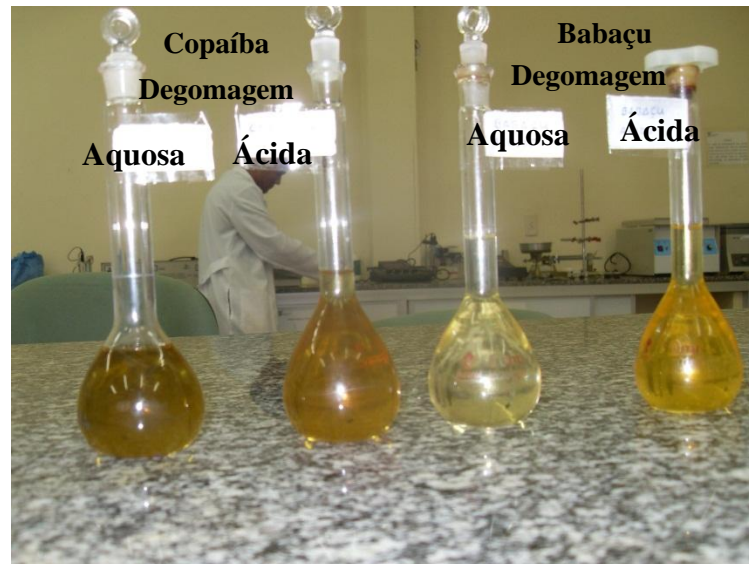


Figura 3 Óleo de babaçu e de copaíba tratados pela técnica de degomagem ácida e aquosa.

2.4 Caracterização físico-química

As matérias-primas foram caracterizadas físico-quimicamente antes e depois do tratamento em termos de teor de umidade, índice de acidez, ácidos graxos livres e densidade. Segundo MORETO (2006), a qualidade da matéria-prima, seu grau de pureza e a eficácia do seu tratamento define o seu estado de conservação.

A determinação do teor de água consistiu na diferença entre a massa da amostra considerada úmida ($A_{úmida}$) e a massa da amostra seca (A_{seca}) após ser submetida à secagem em estufa por um período de 1 hora a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. O percentual de água contido nas amostras foi determinado pela equação a seguir.

$$\% H_2O = \frac{\text{Peso}(A_{úmida} - A_{seca})}{\text{Peso}(A_{úmida})} \times 100 \quad \text{Eq. (A)}$$

O índice de acidez é definido como sendo o número de miligrama de hidróxido de potássio suficiente para neutralizar os ácidos graxos presentes em determinada quantidade de óleo ou gordura. Este parâmetro foi determinado pelo método titulométrico adicionando-se 75 ML de álcool neutralizado (etanol 96°GL + éter etílico na proporção 1:3) e gotas do indicador fenolftaleína a 5g da amostra. Esta mistura foi titulada com solução de NaOH a $0,25\text{Mol.L}^{-1}$ até o ponto de viragem de incolor para róseo. O índice de acidez foi expresso em % de ácido oleico e calculado a através da equação a seguir:

$$I.A = \frac{V_{gasto} \times [NaOH] \times f_c \times 28,2}{PA_{mostra}} \quad (\% A.O) \quad \text{Eq. (B)}$$

onde, V_{gasto} é o volume de NaOH gasto na titulação, $[NaOH]$, é a concentração molar de NaOH e f_c , é o fator de correção da referida solução.



Para determinar a porcentagem de ácidos graxos livres supôs-se que o peso molecular médio dos ácidos constituintes dos óleos de babaçu e de copaíba seja equivalente ao do ácido oleico (282 g/mol), calculando-se então o índice de acidez de acordo com a equação a seguir conforme recomenda LOPES (2006).

$$\% \text{ AGL} = 0,503 \times \text{índice de acidez} \quad \text{Eq. (D)}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas dos óleos na sua forma bruta realizadas, degomada ácida e degomada aquosa são descritos nas Tabelas 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1 – Análises físico-químicas do coco babaçu

Amostras	Índice de acidez (% A.O)	Umidade (%)	Ácidos graxos livres (% AGL)	Densidade (g/mL)
Óleo de babaçu bruto	0,28 ±0,04	0,07 ±0,01	1,15 ±0,02	0,951 ±0,00
Óleo degomado ácido	0,25 ±0,01	0,05 ±0,03	0,03 ±0,02	0,951 ±0,00
Óleo degomado aquoso	0,28 ±0,20	0,05 ±0,02	0,03 ±0,01	0,964 ±0,00

Tabela 2 – Análises físico-químicas do óleo de copaíba

Amostras	Índice de acidez (% A.O)	Umidade (%)	Ácidos graxos livres (% AGL)	Densidade (g/mL)
Óleo de copaíba bruto	10,67 ±0,02	0,45 ±0,02	5,37 ±0,02	0,962 ±0,00
Óleo degomado ácido	10,86 ±0,03	0,34 ±0,03	0,17 ±0,02	0,966 ±0,00
Óleo degomado aquoso	10,82 ±0,29	0,22 ±0,02	0,11 ±0,01	0,950 ±0,00

De acordo com a Resolução 042 de 24/11/2004, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o óleo vegetal ideal para o processamento de biodiesel deve ser isento de água. No contexto industrial é aceitável até 0,05% de água na matéria-prima oleaginosa. A presença desta substância em quantidades elevadas favorece a saponificação, consome o catalisador, favorece a formação de ácidos graxos e diminui a capacidade de transesterificação alcalina. As análises do teor de umidade dos óleos antes e depois das degomagens revelaram valores baixos e estatisticamente se encontram dentro das especificações da ANP.

O índice de acidez encontrado nas amostras brutas para óleo de babaçu está abaixo do valor máximo permitido pela ANP. Tais resultados indicam que o processo de refino dos óleos pode ser realizado com menor custo. O óleo vegetal destinado à obtenção de biodiesel deve conter no máximo 1% para não causar corrosão das peças do motor ciclo diesel. Na tabela 2 observa-se claramente que o



óleo de copaíba contém elevado índice de acidez. Vale frisar que esta matéria-prima foi adquirida num mercado informal e talvez durante o processo de extração não foi dada atenção para a qualidade do mesmo, surge uma outra preocupação pois esse óleo é vendido para cura de inflamações e bronquite asmática. Nessas condições pode haver efeito contrário. Ao longo do refino deste óleo não se conseguiu reduzir os valores deste parâmetro.

As análises físico-químicas revelaram teores de ácidos graxos elevados nos óleos brutos, 1,15% ($\pm 0,02$) para o óleo de babaçu e 5,37 ($\pm 0,02$) para o óleo de copaíba. Os ácidos graxos contribuem para a geração de calor excessivo nas bombas e maior tensão entre os componentes dos combustíveis.

Após o tratamento das matérias-primas pelas técnicas de degomagem ácida e aquosa o teor de ácidos graxos reduziu consideravelmente atingindo valores aceitáveis para o processamento de biodiesel.

Ambas as técnicas de degomagem revelaram bons resultados no tocante aos parâmetros especificados pela Resolução 042 da ANP, exceto o índice de acidez do óleo de copaíba que deve ter relação direta com suas propriedades intrínsecas, condições climáticas, tipo de solo, etc., carecendo de estudos mais aprofundados até inclusive sua neutralização com um álcali forte. A degomagem aquosa é mais econômica, sua desvantagem reside na eliminação de fosfatídeos hidratáveis unicamente. Entretanto, se os ácidos graxos livres constituintes óleo forem neutralizado com hidróxido de sódio, os fosfatídeos hidrofóbicos ou não hidratáveis podem ser eliminados com a borra. Já a degomagem ácida se caracteriza por ser uma técnica química necessitando, portanto, de ácido fosfórico e de um álcali forte para neutralizar o PH e os ácidos graxos. Sua principal vantagem é a inativação e/ou redução de fosfatídeos hidrofóbicos e hidrofólicos respectivamente.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no decurso deste trabalho podemos inferir que:

Em termos dos parâmetros custo-benefício, para produção de biodiesel é aconselhável tratar a matéria-prima oleaginosa pela técnica de degomagem aquosa desde que seja utilizada a neutralização dos ácidos graxos livres e conseqüentemente eliminação dos fosfatídeos hidrofóbicos na borra.

A degomagem ácida tem como vantagem a inativação e/ou redução de fosfatídeos hidratáveis e não hidratáveis, porém os custos com este processo aumentam consideravelmente.

Para trabalhos futuros, o Grupo de Pesquisas em Análise Químicas Sustentáveis, do IFMA-Campus Zé Doca, pretende aprofundar os estudos em tecnologia de óleos e gorduras, corrigir o índice de acidez do óleo de copaíba e produzir biodiesel de boa qualidade conjuntamente com o óleo de babaçu.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **PORTARIA 042/2004**. Disponível em >www.anp.gov.br>. Acesso em 29 de março de 2011.

FACCINE, C. S. **Uso de adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2008.

LOPES, E. M. **Análise energética e da viabilidade técnica da produção de biodiesel a partir de sebo bovino**. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia da Energia)-Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

MACEDO, I. C. & NOGUEIRA, L. A. H. **Cadernos NAE/ Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República - N.º. 2 (jan. 2004)**. – Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2004.



REDA, S. Y; CARNEIRO, P. I. **Óleos e gorduras: aplicações e implicações.** Revista Analytica, n ° 27, fev/março, 2007, pag. 60-67

VIERIA, A. C; BARRETO, M. L. G; VASCONCELOS, E. M; SILVA, G. F. **Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel.** In. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia (MG), 27 a 30 de julho de 2009.