

ALTERNATIVAS VIÁVEIS PARA A REDUÇÃO DA ACIDEZ NO SEBO BOVINO

L. A. FERREIRA¹, N. C. PEREIRA¹ e S. M. OLIVEIRA¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lidia_a.f@hotmail.com

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi desenvolver formas alternativas para reduzir a acidez do sebo bovino para a produção de biodiesel. Foram realizados testes com dois reagentes: éter petróleo e bicarbonato de sódio, em diferentes concentrações. Verificou-se que o solvente éter petróleo tem grande potencial para diluir o sebo, com capacidade até para diminuir o ponto de fusão do mesmo. Esse fato facilita a remoção de sujidades responsáveis pelo aumento da acidez. O tratamento com bicarbonato de sódio foi realizado em batelada variando temperatura, composição, rotação e tempo. Neste caso foi observado que uma rotação baixa, com composição de 5% de bicarbonato de sódio e tempo de reação de 1 hora, mostrou ser mais eficiente para a redução da acidez. Sendo assim este método foi mais eficiente que o anterior. Podemos concluir que os reagentes avaliados apresentaram resultados positivos sob a redução da acidez do sebo bovino, porém o bicarbonato de sódio teve contribuição mais expressiva.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente tem se buscado de forma incessante, novas alternativas de energia renovável, isso se deve a necessidade de proteger o planeta e seus recursos. Uma das alternativas seria a utilização dos biocombustíveis, pois combustíveis fósseis liberam gases tóxicos por veículos automotivos é a maior fonte de poluição atmosférica. Nas cidades, esses veículos são responsáveis pela emissão de gases como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), hidrocarbonetos (HC), chumbo, fumaça particulados. As principais fontes de energia consideradas como mais poluentes em termos de emissões de CO₂ são: o gás liquefeito do petróleo (GLP), gás natural e ao óleo combustível seguido de óleo diesel (CHRISTOFF, P 2006).

O Brasil é destaque em pesquisas com os biocombustíveis, com destaque para o etanol e em constante crescimento, o biodiesel. O biodiesel é obtido por meio de óleos e gorduras, tanto vegetal quanto animal. É certo que os óleos vegetais refinados são os melhores materiais de partida para produção de biodiesel e, por isso, é notório no cenário nacional o incentivo ao cultivo de espécies oleaginosas no intuito de contribuir com o aumento da oferta de energia renovável. Entretanto, o uso de gordura animal para obtenção de biocombustível é uma alternativa que também merece destaque devido às razões econômicas e ambientais.

As gorduras animais podem ser classificadas como matéria prima renovável com grande potencial para a produção de biodiesel, segundo Bellaver (2005) os volumes de sebo bovino, graxa suína e óleo de aves, gerados no abate, são de 1.560.000, 355.000 e 218.000 ton/ano, respectivamente.

Existe então uma grande vantagem econômica para se trabalhar com gorduras animais devido a grande disponibilidade nas áreas agroindustriais, além do seu baixo custo. Existe também o atrativo ambiental a respeito do uso de gorduras animais como matéria-prima para produção de biodiesel, pois estas apresentam também um importante componente ambiental, visto que este teria um destino impróprio considerando que as gorduras animais são vistas como resíduos.

O sebo bovino já representa 19,60% de todo biodiesel produzido no Brasil, sendo que na região sudoeste esta porcentagem sobe para 48,23%, ultrapassando a produção utilizando óleo de soja (ANP, 2013). Porém apesar da grande potencialidade do uso do sebo bovino como matéria prima, existem poucos trabalhos na literatura sobre este tema devido a algumas dificuldades no seu processamento. Um dos obstáculos que se pode mencionar é a impureza, ela interfere diretamente no processo de produção de biodiesel, pois diminui o rendimento do processo, aumenta os subprodutos secundários e dificulta os processos de separação e purificação do biodiesel e do glicerol, em especial quando se utiliza catalisadores convencionais: NaOH, KOH e metilato de sódio.

Diante disso há a clara necessidade de investimento em novos estudos a respeito da caracterização e tratamento do sebo bovino. Neste trabalho foi estudada uma forma viável de tratamento do sebo bovino para que o mesmo apresentasse uma menor quantidade de impurezas e um menor índice de acidez, visando criar as melhores condições para que possam ser futuramente destinados à produção de biodiesel.

2. JUSTIFICATIVAS

Além do baixo custo da matéria prima o sebo bovino ainda apresenta uma alta estabilidade oxidativa, que se dá devido às cadeias carbônicas serem saturadas em sua maioria, ou seja, o sebo apresenta menor número de duplas ligação que o ponto onde ocorre a auto-oxidação.

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel produzido deste é completamente isento de enxofre, a presença de enxofre é danoso ao ambiente e ao motor. Além de possuir reduzidas emissões de CO e NO_x . Portanto a utilização do sebo bovino, considerado resíduo para matadouros pode, além ser matéria prima para produção de biodiesel, evitar a poluição induzida pelo acúmulo deste material nos recursos naturais. Ademais a utilização deste material pode criar novas alternativas de emprego no setor agrícola.

3. OBJETIVO

O objetivo principal é a busca de um tratamento viável e eficaz para sebo bovino com o intuito de criar melhores condições para produção de biodiesel. Uma vez que esta matéria prima isenta de tratamento possui características desfavoráveis para a obtenção de biodiesel, como a acidez.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização da matéria prima

Cromatografia a gás: A cromatografia foi realizada em um cromatógrafo marca Thermo Scientific, modelo Trage GC Ultra. Com uma coluna da marca SGE Analytical Science, modelo BPX 70.

Umidade: O teor de umidade foi determinado pelo titulador Karl Fischer onde reagente Karl Fisher é constituído por uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol, com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Ocorre uma reação onde o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre, na presença da água. Esta análise foi feita mensalmente.

Índice de saponificação: Este índice mostra a quantidade de óleo que foi usado para saponificar a análise é feita pelo seguinte procedimento: em um erlenmeyer de 250 mL, colocar uma alíquota de \pm 2g de óleo. Com auxílio de uma bureta, adicionar 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5M. Adaptar o erlenmeyer em condensador de refluxo. Ferver durante 30 minutos em banho-maria, agitando de vez em quando. Resfriar um pouco. Adicionar 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titular a quente o excesso de potássio com ácido clorídrico 0,5M até que a coloração rósea desapareça. Efetuar paralelamente uma titulação em branco nas mesmas condições, mas sem a presença do óleo. A diferença entre os números de mL de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente a quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação, a Equação calcula o índice de saponificação do óleo.

Cálculos:

$$I. S. = \frac{(V-v) \cdot 28}{P} \quad (1)$$

V= volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da prova em branco.

v= volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da amostra.

P= peso da amostra em g.

28= mg de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5M.

Índice de acidez: A determinação da acidez é um dos dados mais importantes deste trabalho tanto na avaliação da eficiência do tratamento como na avaliação do estado de conservação do óleo. O índice de acidez é como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios. O índice de acidez foi determinado de acordo com o método AOCS Ca 5-40.

Procedimento: As amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Pese 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicione 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicione duas gotas do indicador fenolftaleína. Titule com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos.

Cálculos- O índice de acidez em mg de KOH/g de óleo é calculado segundo a Equação 4 e em % m/m de ácido oléico pela Equação 5.

$$\text{I.A. (mg KOH/g óleo)} = \frac{V \cdot F \cdot 5,61}{P} \quad (2)$$

$$\text{I.A.A.O. \%} = \frac{V \cdot F \cdot 2,82}{P} \quad (3)$$

V = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação

F = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

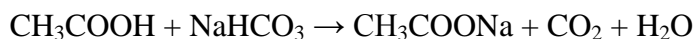
Densidade: Após calibrado efetuar a análise para obtenção de resultados referente a densidade do óleo. Com a ajuda do picnômetro. Lava-se 3 vezes o picnômetro com uma pequena quantidade do óleo a ser analisado para remover os resíduos de água do seu interior. Descarte essa alíquota em local apropriado e retome o procedimento. Acrescente o óleo ao picnômetro até a boca e coloque a tampa de maneira que o excesso de líquido esorra pelo capilar.

Com um pano ou papel poroso, enxugue o líquido presente na parte externa do picnômetro. Pese o picnômetro (contendo o líquido) e anote sua massa. Repita a pesagem mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. Meça a temperatura do líquido. Calcule a densidade do óleo conforme o cálculo feito com a água.

4.2. Tratamentos

Pré-tratamento: O sebo (1000 mL) deve ser dissolvido em 800 mL de éter de petróleo. A solução será então filtrada para remoção do material sólido e o solvente será destilado em rotavapor a 50°C sob vácuo (700 mmHg).

Tratamento via adição de bicarbonato de sódio: O bicarbonato de sódio assim como hidróxido de sódio, reage com ácido graxo livre para formar um sal solúvel (carboxilato). A reação é dada a seguir:



Procedimento: para encontrar a proporção de sebo e bicarbonato que proporciona um melhor rendimento, foi feita uma análise da influência da temperatura, tempo de agitação e quantidade de reagentes. Com o auxílio de um banho e um agitador é misturada uma quantidade fixa de sebo e variado a concentração de bicarbonato de sódio durante certo tempo, em seguida é variado o tempo com uma concentração de bicarbonato de sódio fixa, analisando sempre a influência da temperatura do banho e agitação da mistura dos reagentes.

Tratamento via éter petróleo: O mesmo estudo que foi feito para o bicarbonato de sódio foi feito para o éter petróleo, ou seja, variou-se as mesmas variáveis, porém para analisarmos a acidez do produto pós reação foi necessário rotaevaporar o éter petróleo em excesso por meio de um rotaevaporador na temperatura de 70°C por aproximadamente 1 hora.

5. RESULTADOS

Para que a caracterização seja feita de forma correta, é necessário conhecer bem a matéria a ser estudada. Por meio da cromatografia gasosa pode-se conhecer as principais moléculas da matéria prima.

Tabela 01 – composição em ácidos graxos do sebo.

ÁCIDO GRAXO %	
Ácido Mirístico (C14:0)	1,4
Ácido Palmítico (C16:0)	21,1
Ácido Palmitoléico (C16:1)	5,5
Ácido Estearico (C18:0)	26,3
Ácido Oleico (C18:1n9c)	42,2
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	2,3

Observando-se a tabela 01 e comparando com os resultados encontrados por ALBA (2010), percebe-se que o ácido oleico é o ácido graxo em maior quantidade no sebo.

5.1. Caracterização da matéria prima

O acompanhamento da matéria prima foi feito mensalmente por meio da caracterização. Os resultados obtidos até então, constam na tabela a seguir.

Tabela 02 – Caracterização mensal da matéria prima.

Caracterização Sebo bovino				
	Umidade (%)	Índice de Acidez (mgNaOH/g óleo)	Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	Densidade (g/mL)
1	0,219	21,88 ± 0,03	213,71 ± 2,71	0,895666
2	0,202	20,84 ± 0,38	196,61 ± 7,46	0,893456
3	0,198	20,71 ± 0,45	190,57 ± 3,96	0,905478
4	0,197	18,17 ± 0,95	196,41 ± 0,30	0,909874
5	0,200	17,89 ± 0,15	197,95 ± 2,38	0,907901

A umidade do sebo varia com tempo, mas especificamente com a mudança climática. Em tempos chuvosos, o sebo tem maior umidade e em tempos secos, menor. A acidez está intimamente ligada a este fato, pois o aumento da umidade faz com que a matéria prima adquira uma característica mais ácida, o que seria indesejável para fins de produção de biodiesel.

5.2. Tratamento via Éter Petróleo

Para o tratamento com éter petróleo foi fixada a massa de sebo bovino em 100g e variada a massa de éter. Após a reação o éter foi destilado e foram feitas as análises do índice de acidez.

Por meio de vários ensaios, foi possível determinar o intervalo onde a variação do índice de acidez foi mais significativo. Logo o tratamento do sebo com éter petróleo foi analisado com um numero maior de pontos, onde a análise foi feita até 35% de éter petróleo em 100g de Sebo bovino. Os dados estão dispostos na figura 03.

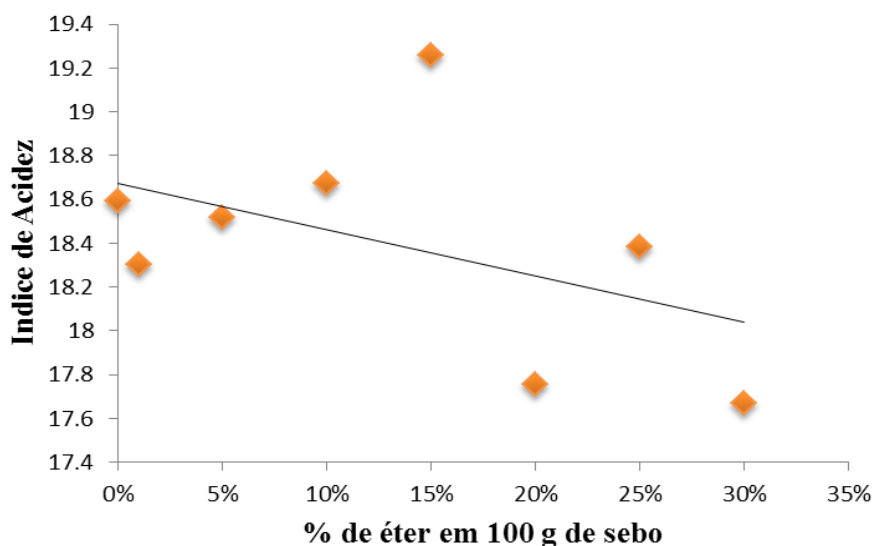


Figura 03 – Índice de acidez com relação à quantidade de éter petróleo.

5.3. Tratamento via bicarbonato de sódio

O tratamento via bicarbonato de sódio foi feito verificando se a influencia do tempo, concentração e agitação da mistura.

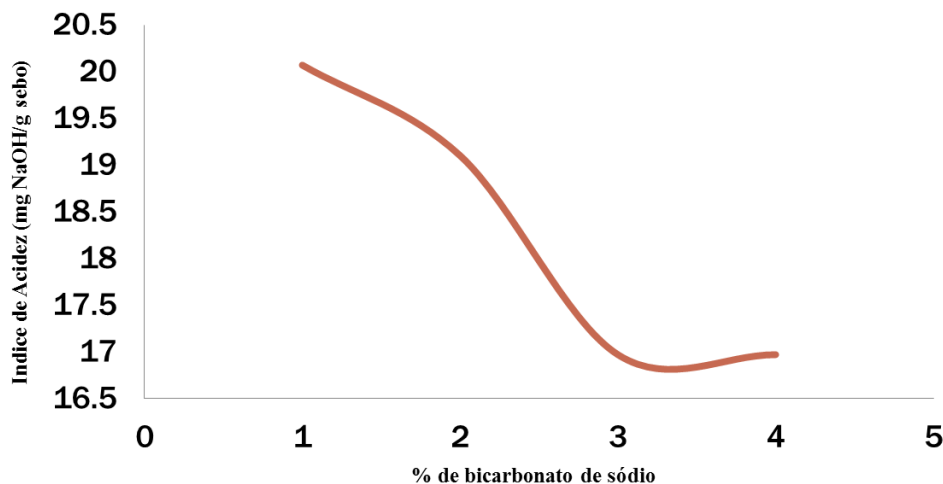


Figura 04 – Índice de acidez com relação a massa de bicarbonato de sódio.

6. CONCLUSÃO

Por meio da caracterização do sebo foi possível observar que o índice de acidez é a análise que mostrou maior flutuação em relação às outras análises. Podemos então relacionar esta flutuação com a umidade da matéria, que acompanha esta flutuação. Observou-se então que o fator que leva ao aumento do índice de acidez é a umidade juntamente com o tempo de armazenamento da matéria-prima.

Com relação ao tratamento com éter petróleo observou-se que não houve diminuição significativa da acidez com os percentuais de éter petróleo analisados, pois é importante também conhecer a viabilidade do processo com relação ao custo. Logo, quantidades de éter petróleo acima de 50% de 100g de sebo podem ser inviáveis economicamente além de que acima deste valor a acidez do sebo bovino mantém se praticamente constante. Por outro lado a adição de éter petróleo ao sebo diminui a densidade do sebo, de modo que este passa a ter menor ponto de fusão ampliando assim a capacidade de produção de blendas líquidas de sebo e óleo de fritura, que também são matérias primas para a produção de biodiesel.

Depois de vários ensaios verificou se que o tempo necessário não deve ser maior que 1 hora e que a agitação deve ser baixa, desta forma se produz menos sabão. A variável de maior significância é a massa de bicarbonato adicionada. Percebe se que com uma pequena quantidade (menos que 4%) de bicarbonato de sódio, foi possível diminuir significativamente a acidez do sebo bovino. Os dados obtidos até então foram necessário para a elaboração do planejamento fatorial.

6. REFERENCIAS

ALBA, M. J., et al. Caracterização do sebo bovino e do óleo A1 utilizados como combustíveis em caldeiras para geração de vapor. Belo Horizonte: 4º Congresso da RBTB, 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, gorduras e Biodiesel, lavras: UFLA, 81 p.

ABREU, P. G.; HIGARASHI, M. M. e JUNIOR, A. C. Transesterificação com catálise ácida de resíduos de gordura de frango para produção de biodiesel, Embrapa Suínos e Aves.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. IEP, Curitiba, 2006.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica, Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

GHAZAVI, M. A.; FALLAHIPANAH, M. e JESHVAGHANI, H. S. A feasibility study on beef tallow conversion to some esters for biodiesel production, 2012.

MAGALHÃES, F. C. Blenda sebo/soja para produção de biodiesel: Proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para agricultura familiar, 2010, Dissertação (Mestrado em Química Tecnologia e Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 77p.

NETO, P. R. C. e FREITAS, R. J. S. Purificação do óleo de fritura. B.CEPPA, Curitiba, v. 14, n. 2, p. 163-170, 1996.

RAMOS, J. C.; HEIDEMANN, T. e RODRIGUEZ, M. A. A. Caracterização e pré-tratamento da matéria prima para a obtenção de biodiesel a partir de óleo de cozinha usado. UTFPR, Campo Mourão.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. Artigo, *Rev. Virtual Quím.*, 2013.