

SUSCEPTIBILIDADE DA MASSA ESPECÍFICA DO SEBO BOVINO DERRETIDO À VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

César Augusto Canciam¹; Fernanda Schubert Marques dos Reis²; Camila Schubert Marques dos Reis³

Resumo

A energia de ativação é um parâmetro que pode ser relacionado com a susceptibilidade térmica, de maneira que, materiais que apresentam baixos valores da energia de ativação são considerados menos susceptíveis à variação de temperatura. O objetivo deste trabalho foi avaliar a susceptibilidade da massa específica do sebo bovino refinado derretido à variação de temperatura em relação ao biodiesel metílico de sebo bovino. Utilizando uma equação do tipo Arrhenius e a análise de regressão linear dos dados experimentais da massa específica em função da temperatura, o valor encontrado para a energia de ativação foi de 738,1128 J.mol⁻¹. Os resultados sugerem que a massa específica do sebo bovino derretido é menos susceptível à variação de temperatura em relação à massa específica do biodiesel metílico de sebo bovino.

Palavras-chave: Arrhenius; regressão linear; energia de ativação.

Abstract

Activation energy is a parameter that can be related to thermal susceptibility, so that, materials with low activation energy values are considered less susceptible to temperature variation. The objective of this work was to evaluate the susceptibility of the density of melted bovine tallow to the temperature variation in relation to the bovine tallow methyl biodiesel. Using an Arrhenius equation and the linear regression analysis of the experimental data of the density as a function of temperature, the value found for the activation energy was 738.1128 J.mol⁻¹. The results suggest that the density of melted bovine tallow is less susceptible to temperature variation relative to the density of bovine tallow methyl biodiesel.

Keywords: Arrhenius; linear regression; activation energy.

Introdução

Pele, ossos, colágeno e sebo são os principais subprodutos do abate de bovinos. Sebo bovino vem sendo utilizado como matéria-prima nas indústrias de higiene e limpeza, cosméticos, tintas, vernizes e lubrificantes; como suplemento energético nas indústrias de ração; na conservação do couro; no uso veterinário como matéria-prima de

¹ Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá-UEM; professor do Departamento de Engenharia Química na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa; E-mail: canciam@utfpr.edu.br.

² Graduada em Engenharia Agrônoma pela Universidade Estadual de Maringá-UEM; E-mail: fersmr95@hotmail.com.

³ Graduada em Medicina Veterinária pela UniCesumar; E-mail: camilasmr97@hotmail.com.

estearina e na produção de biodiesel (FERREIRA, 2004; MARTINS et al., 2011; DÍAZ, 2012).

Dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no ano de 2010, revelaram que a soja foi utilizada em 78,48% da produção brasileira de biodiesel. O sebo bovino ocupou a segunda posição, com uma participação em torno de 17% (MARTINS e CARNEIRO, 2013).

O sebo bovino vem sendo utilizado na queima em caldeiras de pequeno porte, em função do baixo preço. De acordo com Andrade Filho (2007), no Brasil é proibido o uso de sebo para o consumo humano.

Sebo bovino é constituído por triglicerídeos, que na temperatura ambiente, encontram-se pastosos. O sebo bovino é fundido a 40 °C. Segundo Andrade Filho (2007), mais de 50% da estrutura molecular dos triglicerídeos é saturada. Os ácidos graxos encontrados são oléico (com 45%), palmítico (30%), esteárico (20 a 25%), mirístico (3 a 7%), linoléico (1 a 3%) e palmitoléico (1 a 3%).

Massa específica, capacidade calorífica, difusividade térmica, condutividade térmica e viscosidade são consideradas propriedades termofísicas dos materiais (MAGERROMOV et al., 2008). O conhecimento do valor dessas propriedades é importante em muitas aplicações nas áreas da Ciência e da Engenharia, em particular, nos cálculos relacionados aos balanços energéticos e ao equilíbrio químico (Termodinâmica), na Mecânica dos Fluidos e nas Transferências de calor e de massa subjacentes às Operações Unitárias (MATOS, 1998).

De acordo com Cavalcante (2010), dados da massa específica são importantes nos projetos de reatores, de unidades de destilação, de tanques de estocagem e de instalações de bombeamento.

No caso de biocombustíveis, o conhecimento da massa específica é importante, pois a bomba injetora e os injetores são construídos para dosar volumes predeterminados. Dessa forma, mudanças na massa específica podem produzir efeitos sobre a combustão, como: variações nas características das emissões, no poder calorífico e na taxa de energia equivalente (MACHADO, 2008).

A massa específica de um líquido reflete o grau de empacotamento de suas espécies químicas, que é decorrente da intensidade das interações entre elas. Como o volume e a massa específica são grandezas inversamente proporcionais, quanto mais fortes são as interações, mais empacotadas estão as espécies químicas e dessa forma, o volume será menor e, por consequência, a massa específica será maior (BROWN e HOLME, 2009).

A massa específica de um líquido reflete o grau de empacotamento de suas espécies químicas, que é decorrente da intensidade das interações entre elas. Como o volume e a massa específica são grandezas inversamente proporcionais, quanto mais fortes são as interações, mais empacotadas estão as espécies químicas e dessa forma, o volume será menor e, por consequência, a massa específica será maior (BROWN e HOLME, 2009).

A influência da temperatura sobre uma determinada grandeza pode ser avaliada e modelada por uma equação do tipo Arrhenius. A Equação (1) corresponde a uma equação do tipo Arrhenius e relaciona a massa específica (ρ) com a temperatura absoluta (T). Nessa equação é observada uma diminuição exponencial da massa específica com o aumento de temperatura (TSEN e KING, 2002; GIAP, 2010; CANCIAM, 2014a).

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1)$$

Em que ρ_{∞} corresponde à massa específica quando a temperatura tende ao infinito; E_a corresponde à energia de ativação e R , à constante universal dos gases ideais.

O método de linearização de curvas proposto por Freund (2004) pode ser empregado na obtenção dos valores de ρ_{∞} e E_a , na qual a Equação (1) é reescrita na forma de:

$$\ln \rho = \ln \rho_{\infty} + \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

A partir da Equação (2), uma análise de regressão linear de dados do logaritmo neperiano da massa específica em função do inverso da temperatura absoluta fornece como coeficiente linear o valor do logaritmo neperiano da massa específica quando a temperatura tende ao infinito, enquanto que o coeficiente angular corresponde à razão entre a energia de ativação e a constante universal dos gases ideais (CANCIAM, 2016).

A energia de ativação é um parâmetro que pode ser relacionado com a susceptibilidade térmica, ou seja, reflete a sensibilidade de uma espécie química às variações de temperatura. Dessa forma, as espécies que apresentarem valores de energia de ativação mais baixos são consideradas menos susceptíveis às variações de temperatura (CANCIAM, 2014b).

Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a susceptibilidade da massa específica do sebo bovino derretido à variação de temperatura, em relação ao biodiesel metílico de sebo bovino.

2 Materiais e Métodos

A Tabela 1 relaciona os dados da massa específica do sebo bovino derretido em função da temperatura. Os dados da massa específica do sebo bovino derretido nas temperaturas de 323,15; 333,15; 343,15 e 353,15 K foram adaptados do trabalho de Cavalcanti *et al.* (2009). Nas demais temperaturas, os valores foram obtidos por interpolação de Lagrange. A interpolação de Lagrange foi realizada em um software específico disponível na calculadora CASIO FX-850P Personal Computer.

Tabela 1 - Valores da massa específica do sebo bovino derretido em função da temperatura

Temperatura (K)	Massa específica (kg.m ⁻³)
323,15	880,00
327,15	877,26
331,15	874,43
333,15	873,00
337,15	870,14
341,15	867,35
343,15	866,00
347,15	863,42
351,15	861,07
353,15	860,00

Fonte: Adaptado de Cavalcanti *et al.* (2009).

Os dados da Tabela 1 foram empregados na análise de regressão linear que utilizou as Equações (3) e (4).

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} \cdot \ln \rho_i \right) \right] - \left[\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \ln \rho_i \right) \right] \right\}}{\left[n \cdot \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i^2} \right) - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right)^2 \right]} \quad (3)$$

$$\ln \rho_\infty = \frac{\left\{ \left(\sum_{i=1}^n \ln \rho_i \right) - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right) \right\}}{n} \quad 12$$

Em que n corresponde ao número de dados emparelhados da massa específica em função da temperatura. Neste caso, n equivale a 10.

O coeficiente de determinação (r^2) foi obtido pela Equação (5). As Equações (3), (4) e (5) foram adaptadas do trabalho de Triola (2008).

$$r^2 = \frac{\left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} \cdot \ln \rho_i \right) \right] - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \ln \rho_i \right) \right\}}{\left\{ n \cdot \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i^2} \right) - \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right)^2 \right\}^{1/2} \cdot \left\{ n \cdot \left[\sum_{i=1}^n (\ln \rho_i)^2 \right] - \left(\sum_{i=1}^n \ln \rho_i \right)^2 \right\}^{1/2}} \quad (5)$$

O valor utilizado da constante universal dos gases ideais (R) foi de $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (NETZ e ORTEGA, 2008).

Foi realizada uma análise de variância (ANOVA), a fim de analisar o quanto a reta de regressão explicou os valores observados que foram utilizados para o ajuste. Para tanto, foi empregado o software OriginPro8. Também foi encontrado o valor de p .

Com o objetivo de verificar o ajuste da equação do tipo Arrhenius aos dados da Tabela 1 foram empregados os parâmetros: desvio relativo (P), distribuição χ^2 e o erro médio estimado (SE). Esses parâmetros foram determinados a partir das Equações (6), (7) e (8) (SPIEGEL, 1985).

$$P = \left(\frac{100}{n_e} \right) \cdot \sum_{i=1}^{n_e} \left(\frac{|Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}}|}{Z_{\text{exp}}} \right) \quad (6)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_e} \frac{(Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2}{Z_{\text{calc}}} \quad (7)$$

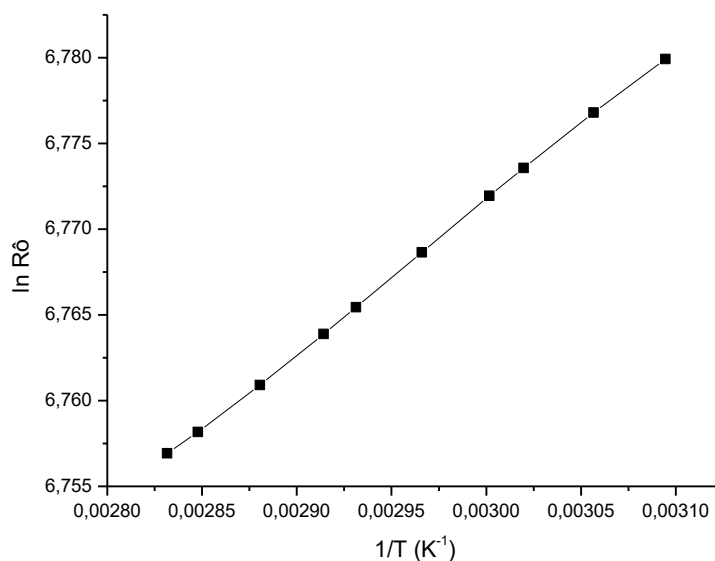
$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_e} (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2}{GLR}} \quad (8)$$

Em que Z_{exp} corresponde ao valor experimental, Z_{calc} , ao valor calculado pelo modelo, n_e , ao número de observações experimentais e GLR , aos graus de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de parâmetros do modelo).

3. Resultados e Discussão

Com base nos dados indicados na Tabela 1, a Figura 1 ilustra o gráfico do logaritmo neperiano da massa específica em função do inverso da temperatura absoluta para o sebo bovino derretido.

Figura 1. Gráfico do logaritmo neperiano da massa específica em função do inverso da temperatura absoluta



Fonte: Elaborada pelos autores.

Pela análise de regressão linear, o valor encontrado do logaritmo neperiano da massa específica quando a temperatura tende ao infinito ($\ln \rho_{\infty}$) foi de 6,5053; enquanto que o valor da razão entre a energia de ativação e a constante universal dos gases ideais ($\frac{E_a}{R}$) foi de 88,7795 K. Assim, o valor da massa específica quando a temperatura tende ao infinito (ρ_{∞}) foi de 668,6762 kg.m⁻³ e o valor da energia de ativação (E_a) foi de 738,1128 J.mol⁻¹.

O valor do coeficiente de determinação (r^2) foi de 0,9996. De acordo com Lira (2004), valores do coeficiente de determinação maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1, a correlação linear pode ser classificada como muito forte.

A Tabela 2 fornece os resultados da análise de variância (ANOVA) para o modelo linear encontrado.

Tabela 2 - Análise de Variância do modelo de regressão linear encontrado

Fonte de variação	GL	SQM	QM	F calculado
Regressão	1	5,5787 x 10 ⁻⁴	5,5787 x 10 ⁻⁴	24751,3007
Resíduos	8	1,8031 x 10 ⁻⁷	2,2539 x 10 ⁻⁸	
Total	9	5,5805 x 10 ⁻⁴		

Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Tabela 2, GL corresponde aos graus de liberdade, a soma dos quadrados médios (SQM) e o quadrado médio (QM) da análise de variância (ANOVA) da análise de regressão linear para o sebo bovino refinado derretido.

Como na Tabela 2, o valor de F calculado é maior que o valor de F tabelado (5,32) para um nível de significância de 5% (TRIOLA, 2008), os resultados da ANOVA sugerem que a análise de regressão linear faz sentido como um todo, ou seja, a variável explicativa $\frac{1}{T}$ influencia globalmente a variável explicada $\ln \rho$.

O valor de p encontrado foi de $2,9976 \times 10^{-15}$. De acordo com Ara *et al.* (2003), o valor de p pode variar entre 0 e 1. Admite-se como um valor crítico de p, valores menores ou iguais a 0,05, ou seja, como margem de segurança de 5% de chance de erro, ou, 95% de chance de estar certo. O valor de p encontrado foi pequeno e menor que 5%, sugerindo que a margem de segurança de erro foi pequena.

Assim, a Equação (1) pode ser reescrita na forma de:

$$\rho = 668,6762 \cdot \exp\left(\frac{88,7795}{T}\right) \quad (6)$$

De acordo com Spiegel (1985), um modelo matemático apresenta bom ajuste aos dados experimentais quando o coeficiente de determinação (r^2) encontra-se próximo da unidade, o valor do desvio relativo (P) inferior a 10% e os valores da distribuição χ^2 e do erro médio estimado (SE) forem pequenos.

A Tabela 3 relaciona os valores experimentais e os obtidos pelo modelo encontrado (Equação 6) para a massa específica do sebo bovino derretido.

Tabela 3 - Valores da massa específica (experimental e obtida pelo modelo)

Temperatura (K)	Massa específica (experimental) (kg.m ⁻³)	Massa específica (obtida pelo modelo) (kg.m ⁻³)
323,15	880,00	880,10
327,15	877,26	877,15
331,15	874,43	874,28
333,15	873,00	872,87
337,15	870,14	870,11
341,15	867,35	867,43
343,15	866,00	866,12
347,15	863,42	863,54
351,15	861,07	861,03
353,15	860,00	859,79

Fonte: Elaborada pelos autores.

Com base na Tabela 3, o valor do desvio relativo foi de 0,0125%, enquanto que os valores da distribuição χ^2 e do erro médio estimado (SE) foram de, respectivamente, 0,0002 e 0,1338. Pode-se observar que os valores encontrados enquadram-se nos critérios descritos por Spiegel (1985).

De acordo com Canciam (2014a), a energia de ativação da massa específica do biodiesel metílico de sebo bovino corresponde $749,091 \text{ J.mol}^{-1}$. Em comparação com o

valor encontrado para o sebo bovino derretido ($738,1128 \text{ J.mol}^{-1}$), os resultados sugerem que a massa específica do sebo bovino derretido é menos susceptível à variação da temperatura em relação à massa específica do biodiesel metílico de sebo bovino, por apresentar um menor valor da energia de ativação.

A diferença nos valores da energia de ativação da massa específica pode estar relacionada com o grau de empacotamento de suas espécies químicas e com a intensidade das interações existentes entre as espécies. De maneira que, quanto mais fortes são as interações, mais empacotadas estão as espécies químicas.

A massa molar média do sebo bovino derretido corresponde a $861,653 \text{ g.mol}^{-1}$ (MOURA, 2008), enquanto que para o biodiesel metílico de sebo bovino o valor é de $287,66 \text{ g.mol}^{-1}$ (CAVALCANTE, 2010).

Canciam (2014b) comentou em seu trabalho que à medida em que se aumenta a massa molar de um éster metílico, maior é o valor da energia de ativação da massa específica.

Comparando o sebo bovino derretido (massa molar de $861,653 \text{ g.mol}^{-1}$ e energia de ativação igual a $738,1128 \text{ J.mol}^{-1}$) e o biodiesel metílico de sebo bovino (massa molar de $287,66 \text{ g.mol}^{-1}$ e energia de ativação equivalente a $749,091 \text{ J.mol}^{-1}$), pode-se observar que à medida em que se diminuiu a massa molar, aumentou o valor da energia de ativação da massa específica. Essa observação foi contrária a de Canciam (2014b) com relação aos ésteres metílicos. Provavelmente está associado ao fato de que sebo bovino derretido e seu biodiesel metílico correspondam a uma mistura de ésteres e por isso as intensidades das interações são diferentes em comparação aos ésteres quando estes não estão misturados. É necessário realizar mais estudos sobre esse tema.

4 Conclusão

No intervalo de $323,15$ a $353,15 \text{ K}$, o valor encontrado da energia de ativação da massa específica do sebo bovino derretido foi de $738,1128 \text{ J.mol}^{-1}$.

A equação do tipo Arrhenius obteve um bom ajuste aos dados experimentais.

Em comparação com o biodiesel metílico de sebo bovino, o valor da energia de ativação da massa específica do sebo bovino derretido foi menor, sugerindo que a massa específica do sebo bovino derretido é menos susceptível à variação da temperatura em relação à massa específica do biodiesel metílico de sebo bovino.

Referências

- ANDRADE FILHO, M. **Aspectos técnicos e econômicos da produção do biodiesel: o caso do sebo bovino como matéria-prima**. Salvador: UNIFACS, 2007. 120p. Dissertação (Mestrado em Regulação da Indústria de Energia) – UNIFACS, 2007.
- ARA, A. *et al.* **Introdução à Estatística**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.
- BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química geral aplicada à Engenharia**. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
- CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na massa específica de ésteres metílicos de ácidos graxos. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 12, n. 1, p. 17-27, 2014b.
- CANCIAM, C. A. *et al.* Efeito da temperatura sobre a massa específica do óleo de cenoura. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, Três Corações, v. 14, n. 2, p. 450-455, 2016.
- CANCIAM, C. A. Influência da temperatura na massa específica de biodieseis metílicos de diferentes origens. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 6, n. 2, p.151-161, 2014a.
- CAVALCANTE, R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. 80p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – UFRJ, 2010.
- CAVALCANTI, L. A. P.; SCHULER, A. R. P.; DANTAS, C. C.; STRAGEVITCH, L.; ALMEIDA, Y. M. B.; SARMENTO, S. M. **Caracterização reológica do sebo bovino refinado e do seu biodiesel**. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 6, 2009, Montes Claros: Anais... Montes Claros: UFLA, 2009.
- DÍAZ, G. C. **Hidrólise e hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) – efeito do metal suportado**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2012. 204p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - UFRJ, 2012.
- FERREIRA, A. F. **Valor nutricional do óleo de soja, do sebo bovino e de suas combinações em rações para frangos de corte**. Cuiabá: UFMS, 2004. 36p. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - UFMS, 2004.
- FREUND, J. E. **Estatística aplicada – Economia, Administração e Contabilidade**. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- GIAP, S. G. E. The hidden property of Arrhenius-type relationship: viscosity as a function of temperature. **Journal of Physical Science**, Malásia, v. 2, n. 1, p. 29-39, 2010.
- LIRA, S. A. **Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação**. Curitiba: UFPR, 2004. 196p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – UFPR, 2004.
- MACHADO, P. R. M. **Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção**. Santa Maria: UFSM, 2008. 163p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – UFSM, 2008.

MAGERRAMOV, M. A. *et al.* Pressure- and temperature-dependent density change of juices during concentration. **Food and Bioprocess Technology**, Estados Unidos, n. 1, p. 254-269, 2008.

MARTINS, L. O. S.; CARNEIRO, R. A. F. O sebo bovino como insumo estratégico da cadeia de biodiesel: uma análise crítica. **Bioenergia em revista: diálogos**, Piracicaba, v. 3, n. 1, p. 32-44, 2013.

MARTINS, R. *et al.* O biodiesel de sebo bovino no Brasil. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 41, n. 5, p. 57-70, 2011.

MATOS, M. A. A. **Propriedades termofísicas de alguns gases, sólidos e da água**. Aveiro: Editora da Universidade de Aveiro, 1998.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. João Pessoa: UFPB, 2008. 146p. Tese (Doutorado em Química) – UFPB, 2008.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2008.

SPIEGEL, M. R. **Estatística**. São Paulo: McGraw-Hill, 1985.

TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

TSEN, J. H.; KING, V. A. E. Density of banana puree as a function of soluble solids concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, Holanda, v. 55, n.4, p.305-308, 2002.