

AVALIAÇÃO DE MACROMINERAIS Ca E Mg EM GLICERINA PROVENIENTE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL COM POTENCIAL USO EM RAÇÕES

Caroline Dutra Clasen¹; Meibel Teixeira Lisboa²; Ane Martiele Taborda Parodes Pinto²; Anderson Schwingel Ribeiro²; Mariana Antunes Vieira³

¹Universidade Federal de Pelotas – caroline_dutra@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – meibellisboa@hotmail.com;
anemartieletaborda@yahoo.com.br; andersonsch@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta grande potencial para a produção de biocombustíveis. Além da diversidade de culturas oleaginosas para a produção de biodiesel, o país dispõe de tecnologia de ponta e estrutura fabril com alta capacidade para desenvolver esta produção (MENTEN et al. 2008). Estima-se que, aproximadamente, 10% do volume total de biodiesel produzido correspondem à glicerina (DASARI et al. 2005).

Para a produção da glicerina purificada (acima de 99% de glicerol) é necessário a realização dos processos de destilação e descoloração (YONG et al. 2001). A glicerina purificada apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, alimentícia e na fabricação de resinas e detergentes. No entanto, os tratamentos de purificação apresentam custo elevado e são inviáveis para pequenos e médios produtores nacionais (ARRUDA et al. 2007).

Deste modo, predomina no mercado nacional a oferta de glicerina bruta ou de baixa pureza (50 a 70% de glicerol) e de média pureza (80 a 90% de glicerol) que podem ser utilizadas na alimentação animal (SÜDEKUM 2008).

O grande interesse na utilização da glicerina na alimentação animal é pelo seu valor energético. O glicerol puro apresenta 4305 kcal/kg (LAMMERS et al. 2008) e alta eficiência de utilização pelos animais.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a glicerina no Brasil para ser utilizada na alimentação animal como ingrediente de rações deve conter no máximo 150 ppm de metanol, 13% de umidade e no mínimo 80% de glicerol. Os teores mínimos de sódio e matéria mineral devem ser garantidos pelo fabricante, podendo variar no entanto, com o processo produtivo (MAPA, 2010).

Minerais considerados essenciais, isto é, aqueles para os quais já se conhece pelo menos uma função essencial à vida animal, podem estar presentes na glicerina como por exemplo alguns macrominerais (cálcio e magnésio) classificados assim em função das necessidades quantitativas dos animais. (BIGSAL, 2013). Logo, a glicerina bruta além de possuir propriedades energéticas, pode ser considerada uma fonte de macrominerais na alimentação animal.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia analítica simples e rápida para avaliar o teor de cálcio e magnésio em glicerina bruta por espectrometria atômica.

2. METODOLOGIA

A determinação de cálcio e magnésio em glicerina bruta foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e as amostras foram preparadas através de diluição simples com etanol. Para estas determinações, o tampão espectroscópico de cloreto de cério e lantânio foi utilizado, sendo adicionado nas amostras e nos padrões de calibração nas concentrações de 0,75% v/v para Ca e 0,15% v/v para Mg.

Para o preparo da amostra, aproximadamente 0,5 g de glicerina bruta foi pesada em tubos de polipropileno seguido da adição de etanol absoluto 99,5% até o volume final de 10 mL.

A avaliação da exatidão foi realizada através da comparação entre métodos, devido a não disponibilidade de material de referência certificado para glicerina. O método comparativo utilizado foi a solubilização com ácido fórmico. Para este, aproximadamente 0,5 g de amostra foram pesadas em tubo de polipropileno, seguidos da adição de 4 mL de ácido fórmico 85% v/v e o volume final de 10 mL foi completado com água desionizada. Também foi adicionado tampão cloreto de cério e lantânio (0,10% v/v para Ca e 0,25% v/v para Mg).

As curvas de calibração foram obtidas em meio de etanol e de ácido fórmico, com padrões inorgânicos de Ca e Mg. Para ajuste de viscosidade entre as amostras e soluções de calibração, fez-se o uso de 0,5 g de glicerina com 85% de pureza da marca Merck.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de mérito obtidos a partir das curvas de calibração preparadas em presença de glicerina em meio de etanol e de ácido fórmico para os dois métodos de preparo de amostras utilizados.

Tabela 1. Parâmetros de mérito.

Etanol					
	<i>inclinação</i> (L mg ⁻¹)	<i>R</i>	LD ^a (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LD ^b (mg Kg ⁻¹)
Ca	0,026	0,999	0,075	0,252	1,511
Mg	0,830	0,999	0,002	0,006	0,035
Ácido fórmico					
Ca	0,028	0,995	0,266	0,888	5,328
Mg	0,416	0,999	0,006	0,020	0,121

R: coeficiente de correlação linear; LD^a: Limite de detecção instrumental; LQ: limite de quantificação; LD^b: Limite de detecção do método.

A Tabela 2 apresenta as concentrações de Ca e Mg obtidas para uma amostra de glicerina bruta, preparada pelos dois métodos desenvolvidos.

Tabela 2. Concentrações de Ca e Mg encontradas em glicerina bruta. (n=5)

Etanol		
Elemento	(mg kg ⁻¹ ± SD)	RSD (%)
Ca	22,96 ± 0,72	3,1
Mg	4,30 ± 0,10	2,3
Ácido fórmico		
Ca	23,11 ± 0,40	1,7
Mg	4,40 ± 0,08	1,8

Os dois métodos apresentaram baixos valores de desvio padrão (SD) e desvio padrão relativo (RSD), demonstrando assim uma boa precisão.

A exatidão entre os métodos foi avaliada através do teste t pareado com 95% de confiança e este indicou que os resultados encontrados para Ca e Mg pelos dois métodos são equivalentes. Também foi aplicado às replicatas o teste de Grubbs para a exclusão de valores aberrantes.

Na continuação do trabalho, serão testadas mais amostras e também outros elementos como sódio e potássio, que são encontrados em grandes quantidades na glicerina bruta devido aos catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pode-se observar que existem quantidades significativas principalmente de Ca na amostra de glicerina bruta analisada.

A utilização da glicerina bruta na alimentação animal torna-se ainda mais interessante se considerarmos estas concentrações, já que os macrominerais encontrados desempenham funções de regulação na utilização da energia dentro das células do corpo.

Deve-se ter o cuidado em respeitar os limites de concentração destes elementos, de modo que os mesmos não prejudiquem a saúde do animal.

O método proposto de solubilização em etanol é simples, rápido e mostrou-se preciso e exato para a determinação de Ca e Mg em glicerina.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B.; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n.26, p.56-62, 2007.

BIGSAL. **Suplementação Mineral de Bovinos em Pastagens**. Acessado em 29 de setembro de 2013. Online. Disponível em: <http://www.bigsal.com.br/cartilha-nutricao-bovinos.php>

DASARI, M.A.; KIATSIMKUL, P.-P.; SUTTERLIN, W.R. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v.281, p.225-231, 2005.

LAMMERS, P.J.; KERR, B.J.; HONEYMAN, M.S. et al. Nitrogen-corrected apparent metabolizable energy value of crude glycerol for laying hens. **Journal of Animal Science**, v.87, n.1, p.104-107, 2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO.
Departamento de Fiscalização dos Insumos Pecuários (DIFIP-MAPA). 2010.

MENTEN, J.F.M.; PEREIRA, P.W.Z.; RACANICCI, A.M.C. Avaliação da glicerina proveniente do biodiesel como ingrediente para rações de frangos de corte. In: CONFERÊNCIA APINCO 2008 DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AVÍCOLAS, 2008, Santos. **Anais...** Campinas: Fundação APINCO de Ciência e Tecnologia Avícolas, 2008. p. 66.

SÜDEKUM, K.-H. **Co-products from biodiesel production**. In: GARNSWORTHY, P. C.; Wiseman, J. (Ed.). Recent advances in animal nutrition. Nottingham: Nottingham University Press, p.210-219, 2008.

YONG, K.C.; OOI, T.I.; DZULKEFLY, K. et al. Characterization of glycerol residue from a palm kernel oil methyl ester plant. **Journal Oil Palm Research**. n. 13, p.3942, 2001.