

AVALIAÇÃO DO USO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE SEBO BOVINO

M. N. KLEINBERG¹, A. V. SALES^{2,4}, M. A. S. RIOS³, F. M. T. LUNA²,
M. M. V. PARENTE⁴, H. L. B. BUARQUE⁵

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Maracanaú,
Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis

² Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia
Química

³ Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia
Mecânica

⁴ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Caucaia,
Departamento de Ensino

⁵ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Fortaleza,
Departamento de Química e Meio Ambiente
E-mail para contato: hbuarque@ifce.edu.br

RESUMO – *O sebo bovino é a segunda maior fonte lipídica para produção de biodiesel no Brasil. Contudo, problemas relacionados à rancificação hidrolítica e oxidativa do sebo, os quais ocorrem em geral na armazenagem deste insumo, podem comprometer a produção e a qualidade do biodiesel formado. Este estudo buscou avaliar a influência dos antioxidantes comerciais butilhidroxianisol, butilhidroxitolueno e t-butilhidroquinona na melhoria da estabilidade oxidativa de sebo bovino. Assim, amostras de sebo bovino, previamente caracterizadas, tiveram seus períodos de indução determinados por método Rancimat, antes e após a adição de 0,1% ou 0,5% de cada um dos antioxidantes testados. O período de indução do sebo, inicialmente de 10 h, aumentou com o aumento da dosagem de antioxidante. A melhoria na estabilidade foi maior com a adição de t-butilhidroquinona 0,5% (165h de período de indução), e menor com a adição de butilhidroxitolueno 0,1% (indução em 23 h). Os antioxidantes comerciais melhoraram a estabilidade do sebo.*

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de materiais lipídicos renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais (BANKOVIĆ-ILIC et al., 2014; ENCINAR et al., 2011). No Brasil, o sebo bovino é responsável por mais de 15% da produção nacional de biodiesel, embora o óleo de soja permaneça a principal matéria-prima desta produção. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de carne bovina, e o sebo, um derivado dessa cadeia de produção, é relativamente barato comparado ao óleo de soja. Além disso, o biodiesel de sebo bovino é mais estável e tem maior cetanagem que o biodiesel de óleo de soja (CASTANHEIRA et al., 2014; RINCÓN et al., 2014; ORIVES et al., 2014).

O grande problema do sebo bovino como matéria-prima são os elevados índices de acidez encontrados, consequência do processo de rancificação hidrolítica e oxidativa, que é significativo na presença de valores elevados de umidade e temperatura, normalmente encontrados no seu processo de armazenagem. Estes índices elevados comprometem o rendimento da produção do biodiesel derivado, principalmente pelo consumo elevado dos catalisadores básicos (geralmente usados) e pela saponificação dos ácidos graxos livres resultantes (RINCÓN et al., 2014).

Considerando o exposto, é fácil notar a importância industrial para o setor de biocombustíveis de técnicas que aumentem a estabilidade oxidativa do sebo bovino, tais como o uso de agentes antioxidantes. Assim, este estudo avaliou a influência do uso de três antioxidantes comerciais, o butilhidroxianisol (BHA), o butilhidroxitolueno (BHT) e o terc-butilhidroquinona (TBHQ) na estabilidade oxidativa de amostras de sebo bovino por meio de ensaios de período de indução (Método Rancimat).

2. MATERIAL E MÉTODOS

O sebo utilizado foi extraído por aquecimento em temperatura de até 120°C, a partir de material sebáceo bovino obtido no dia 02/06/2015 num frigorífico da cidade de Fortaleza/CE. Ressalte-se que o sebo bovino extraído foi mantido acondicionado em freezer (temperatura inferior a -2°C) até o momento dos ensaios de estabilidade à oxidação.

Os antioxidantes comerciais usados nos experimentos foram: o butilhidroxitolueno $\geq 99\%$, o terc-butilhidroquinona 97% e o butilhidroxianisol, todos do grupo Sigma-Aldrich. As estruturas moleculares dos três antioxidantes utilizados são apresentadas na Figura 1. Todos os demais reagentes, utilizados na caracterização do sebo, eram de grau analítico ou superior.

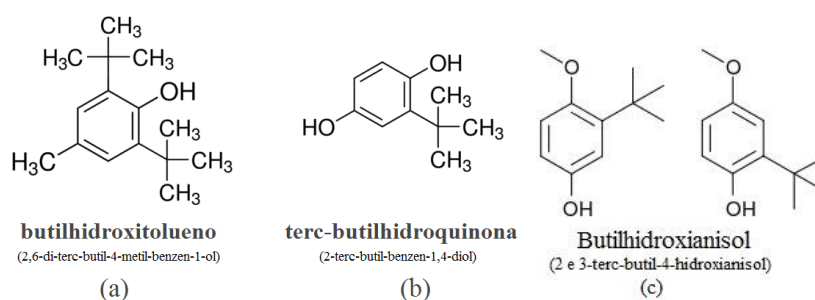


Figura 1 – Estrutura molecular dos antioxidantes comerciais avaliados.

Uma quantidade adequada do sebo bovino refrigerado foi inicialmente aquecida a uma temperatura de 70°C, aproximadamente, e dividida em alíquotas para a posterior dosagem dos três antioxidantes avaliados. Então, as seguintes amostras de sebo bovino foram preparadas para uso nos ensaios de estabilidade oxidativa: sem antioxidante (BRANCO); dosado com BHA nos teores de 0,1% e de 0,5%; dosado com BHT nos teores de 0,1% e de 0,5%; e dosado com TBHQ nos teores de 0,1% e de 0,5%.

Previamente aos ensaios de estabilidade oxidativa realizados, o sebo bovino sem antioxidante foi caracterizado quanto às seguintes propriedades físico-químicas: índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação. Os métodos e respectivas normas utilizados na determinação destas propriedades estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Métodos e normas utilizadas na caracterização do sebo bovino. IFCE, 2015.

Propriedade	Método	Norma
Índice de acidez	Titulométrico	AOCS 3d-63 (AOCS, 2010)
Índice de iodo	Titulométrico	NBR 9.231 (ABNT, 2012)
Índice de peróxido	Titulométrico	NBR 9.678 (ABNT, 1996)
Índice de saponificação	Titulométrico	NBR 10.448 (ABNT, 2012)

Finalmente, a influência da adição dos antioxidantes na estabilidade oxidativa das amostras de sebo foi avaliada usando um analisador Rancimat (marca Metrohm, modelo 743), seguindo o método descrito em European Committee for Standardization (2003). Neste método, a oxidação se desenvolve de forma acelerada (sob fluxo de ar e temperatura de 110°C) e a estabilidade oxidativa (período de indução) da amostra é determinada a partir de uma curva cinética de condutividade elétrica da solução aquosa formada com os produtos voláteis da oxidação. Todos os ensaios foram executados em duplicata ou em número maior de repetições. Os ensaios finalizaram quando a condutividade elétrica da solução aquosa chegou a 200 µS/cm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da caracterização físico-química do sebo bovino utilizado nos ensaios de estabilidade oxidativa estão apresentados na Tabela 2.

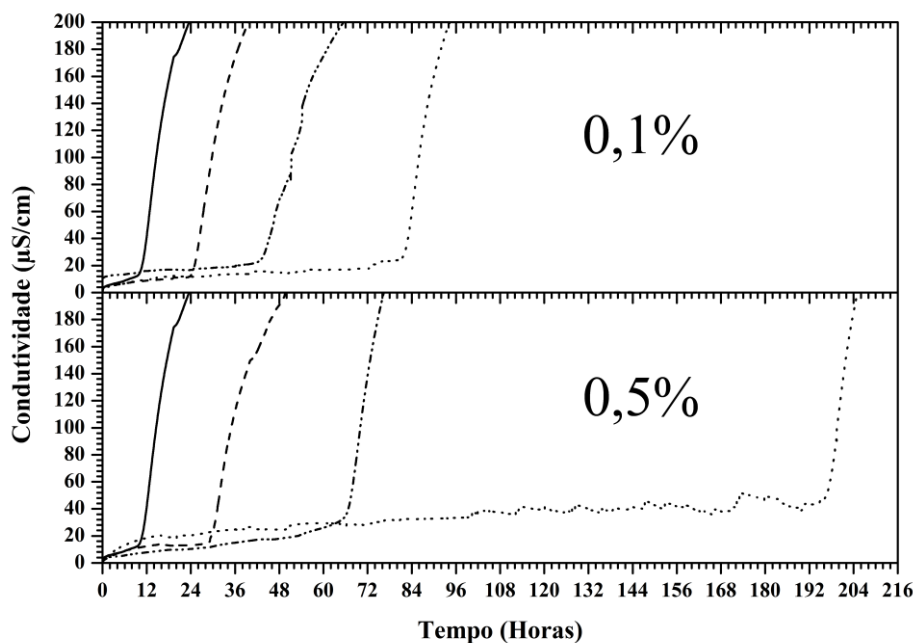
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do sebo bovino utilizado. IFCE, 2015.

Propriedade	Resultado	Valores de referência
Índice de acidez, mg KOH/g	1,01	-
Índice de iodo, g I ₂ /100 g	26,32	33 a 47
Índice de peróxido, meq/kg	0,0	-
Índice de saponificação, mg KOH/g	197,56	190 a 200

Nota: os valores de referência foram obtidos em Firestone (2006).

Pode ser observado que o sebo bovino utilizado apresenta características típicas de gorduras animais, com destaque para o índice de iodo que apresentou resultado menor que o limite inferior de referência, indicando que o sebo obtido possui um teor de insaturados menor que o usual para este tipo de gordura.

Seguindo a metodologia já descrita, curvas de indução oxidativa foram obtidas a partir dos ensaios de estabilidade oxidativa para todas as amostras preparadas. Algumas dessas curvas cinéticas obtidas para o sebo bovino dosado com antioxidantes estão mostradas nos diagramas da Figura 2. Uma curva do BRANCO também é plotada nesses diagramas. Os valores médios e os respectivos desvios padrões de período de indução, calculados a partir das curvas de indução determinadas estão apresentados na Tabela 3.



Legenda: — BRANCO - - - BHT - · - · BHA · · · · · TBHQ

Figura 2 – Curvas cinéticas de indução oxidativa obtidas em alguns dos ensaios com amostras do sebo bovino dosadas com os antioxidantes avaliados (BHT, BHA e TBHQ) nas dosagens de 0,1% e 0,5%. Uma curva cinética do sebo sem antioxidante é plotada nos dois diagramas para efeito comparativo.

Tabela 3 – Período de indução, em horas, determinado nos ensaios de estabilidade oxidativa para amostras de sebo bovino (sem e com os antioxidantes).

BRANCO	BHT		BHA		TBHQ	
	0,1%	0,5%	0,1%	0,5%	0,1%	0,5%
9,96 ± 1,00	23,63 ± 1,08	28,58 ± 1,02	41,77 ± 2,65	68,04 ± 2,34	82,62 ± 1,27	165,25 ± 44,5

Nota: os resultados de período de indução apresentados para o sebo sem antioxidante e para os sebos dosados com os antioxidantes são os valores médios e os respectivos desvios padrão amostral obtidos nos ensaios.

A adição de BHT na menor dosagem aplicada (0,1%) já mais do que duplica o período de indução do sebo bovino, mas esse aumento é pouco significativo quando comparado com o aumento da estabilidade oxidativa obtida com o TBHQ, na mesma dosagem, a qual supera em mais de oito vezes aquela determinada para o sebo bovino não dosado. O BHA apresentou um comportamento de proteção antioxidativa intermediário entre o BHT e o TBHQ.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

O aumento da dosagem de antioxidante nas amostras de 0,1% para 0,5% ainda provoca um aumento da estabilidade à oxidação da gordura animal avaliada. A adição de 0,5% do TBHQ foi novamente a que apresentou o maior período de indução, como também foi a que apresentou o maior aumento do período de indução em relação à dosagem de 0,1%. Vale destacar que a adição de TBHQ na maior dosagem testada, a despeito do elevado desvio padrão observado e cuja causa não pode ser devidamente explicada, superou em mais do que 16 vezes a estabilidade oxidativa (período de indução) do sebo bovino não dosado.

Ressalte-se que um incremento de algumas horas no período de indução de um produto triglicéridico, pode corresponder a várias semanas adicionais de tempo de armazenagem sem rancificação considerável do material considerado (ANTONIASSI, 2001). Tal fato sugere que o TBHQ é potencialmente um excelente antioxidante para este insumo tão relevante na cadeia produtiva nacional de biodiesel. Complementarmente, estudos devem ser conduzidos de modo a otimizar essa dosagem, considerando particularmente aspectos técnicos (e.g., características do sebo, estabilidade oxidativa, processo produtivo), econômicos e ambientais.

4. CONCLUSÕES

O sebo utilizado é uma gordura animal com características típicas da sua origem bovina, inclusive com baixo teor de insaturados. A adição dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ eleva consideravelmente a estabilidade oxidativa do sebo bovino, podendo aumentar até dezenas de vezes o valor do período de indução deste insumo da cadeia produtiva do biodiesel. O TBHQ se mostrou um antioxidante muito promissor no aumento da estabilidade do sebo bovino, superando o BHT e o BHA na faixa de dosagem estudada (0,1% a 0,5%). Também, nessa faixa de dosagem o aumento na concentração de antioxidante ainda eleva o período de indução do material sebáceo estudado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro e pelas bolsas ITI-A concedidas por meio da Chamada CNPq-SETEC/MEC nº 17/2014 - Linha 1 (Processo nº 468875/2014-0), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida e ao Programa Institucional de Bolsas do IFCE/CNPq pelas bolsas PIBICJR concedidas. Também agradecem aos técnicos, bolsistas e estagiários do Laboratório de Processos e Análises Químicas do IFCE – Campus Fortaleza e do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes da UFC pela colaboração em alguns dos ensaios realizados.

6. REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.231: Insumos; Substâncias graxas; Determinação do índice de iodo**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.678: Óleos essenciais - Determinação do índice de peróxido - Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.448: Insumos; Substâncias graxas; Determinação do índice de saponificação.** Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 19 (2), p. 353-380, 2001.

AOCS - American Oil Chemists' Society. Method Cd 3d-63 - Sampling and analysis of commercial fats and oils; Acid value. In: SALEE, E. M. et al. (eds.) **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**, 6th Edition, Urbana/USA: AOCS Press, 2010.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B. et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 238-254, 2014.

ENCINAR, J. M. et al. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, 10907-10914, 2011.

CASTANHEIRA, E. G. et al. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680-691, 2014.

RINCÓN, L. E. et al. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: an environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 479-487, 2014.

ORIVES, J. R. et al. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398-404, 2014.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). **Norma EN 14112**, Berlin, 2003.

FIRESTONE, D. (ed.) **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes**. 2nd ed. Urbano/USA: AOCS Press, 2006.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO

