X Congresso Internacional do Leite

X Workshop de Políticas Públicas

XI Simpósio de Sustentabilidade da Atividade Leiteira

Método de Extração do Glicerol livre por saponificação em alimentos para ruminantes

Ellen de Almeida Moreira[1], Larissa Gomes dos Reis[2], Carollina Banni Alevato[3], Paula Pereira Ribeiro de Moura[4], Anna Carolinne Alvim Duque[5], Ernando Ferreira Motta[6], Fernando Cesar Ferraz Lopes[6], Luiz Gustavo Ribeiro Pereira[6], José Augusto Gomes Azevêdo[7]

[1] Bolsista DTI-3 CNPq, Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora/MG, helllem@yahoo.com.br
[2] Graduanda em Farmácia, UFJF, Bolsista IC-CNPq Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora/MG
[3] Bolsista ATP-A CNPq, Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora/MG
[4] Graduanda em Farmácia, UFJF, Bolsista IC-FAPEMIG, Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora/MG
[5] Mestranda em Zootecnia, UFMG, Belo Horizonte-MG
[6] Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora/MG
[7] Professor da Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus-BA

Resumo: Objetivou-se validar um método de extração de glicerol livre com solução básica de NaOH (saponificação) em diferentes alimentos para ruminantes. Foram avaliados amostras de Farelo de Soja, concentrado comercial e dieta total (*Total Mixed Ration* – TMR) acrescidos de glicerol puro e autêntico (P.A) nas concentrações: 0, 4, 8, 12, 16, 20% para farelo de soja e concentrado e 0, 5, 10, 15, 20% para TMR. As extrações foram validadas por meio de regressão linear dos valores observados sobre os valores preditos. Foi observada pouca dispersão em relação à reta de equalidade. A precisão e exatidão do método foram maiores para analise de farelo de soja, comparado ao concentrado comercial, TMR e total (única equação para todos os alimentos). Entretanto, em níveis superiores a 15% de inclusão, a metodologia se torna menos precisa subestimando ou superestimando a concentração de glicerol livre dependendo do alimento. O glicerol livre em alimentos para ruminantes até a concentração de 15% pode ser extraído por meio de solução alcalina conforme descrito no presente trabalho.

Palavras–chave: biodiesel, bovinos, coproduto, glicerina, nutrição

Extraction method of free glycerol by saponification on ruminants feed

Abstract: The objective was to validate a method of extracting free glycerol by NaOH solution (saponification) in different ruminant feed. It was evaluate samples of soybean meal, commercial concentrate and Total Mixed Ration (TMR) added with glycerol in the concentrations: 0, 4, 8, 12, 16, 20% for soybean meal and concentrate and 0, 5, 10, 15, 20% for TMR. The extractions were validated by values of observed x predicted linear regression. Were observed little scatter about the equality line. The precision and accuracy of the method of analysis was higher for soybean meal compared to the commercial concentrate, TMR and total (single equation for all feeds). However, at levels above 15% of inclusion, the methodology becomes less accurate underestimating or overestimating the concentration of free glycerol depending on the food. The free glycerol in ruminant feed above 15% of inclusion can be extracted by alkaline solution as described in this work.

Keywords: biodiesel, cattle, co-product, glycerin, nutrition

Introdução

A produção de biodiesel no Brasil (2,4 bilhões de litros em 2010) está entre uma das maiores do mundo. Essa produção cumpre a legislação descrita na Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) que estabelece a obrigatoriedade de adição de 5% do biocombustível ao diesel comum, o B5.

A glicerina, constituída principalmente por glicerol, é um coproduto do processo. Para cada tonelada de matéria prima processada (óleo vegetal) são gerados 100 kg de glicerina bruta. Com a

A Embrapa não se responsabiliza pelo conteúdo deste trabalho que é de exclusiva responsabilidade do autor

introdução do B5, no ano de 2010 foram gerados 150 mil ton/ano de glicerina. Atualmente, a indústria de cosméticos e de fármacos são os principais consumidores, entretanto, são incapazes de absorver todo o excedente, tornando necessário a busca por novas formas de utilização deste coproduto.

A utilização da glicerina bruta na dieta de monogástricos (BERENCHTEIN et al., 2010) e ruminantes (LAGE et al., 2010) tem sido uma alternativa viável para absorver parte deste excedente. A glicerina vem sendo utilizada como fonte energética em conjunto com outros alimentos, assim, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias confiáveis que permitam dosar a concentração de glicerol livre nos alimentos. O objetivo do presente trabalho foi validar um método de extração de glicerol livre em diferentes alimentos para ruminantes.

Material e Métodos

O trabalho foi realizado no Laboratório de Cromatografia da Embrapa Gado de Leite. O protocolo utilizado para extração do glicerol foi: 2 g de amostras (seca e triturada, 2 mm) de alimentos (farelo de soja, concentrado comercial e TMR- *Total Mixed Ration*) contendo Glicerol Puro e Autêntico (PA – 99,5%) nas concentrações (0, 4, 8, 12, 16, 20% para farelo de soja e concentrado e 0, 5, 10, 15, 20% para TMR) foram tamisadas (2 mm) e, posteriormente pesadas em erlenmeyer de 125 mL e submetidas ao processo de extração por meio da adição de solução de Hidróxido de Sódio (pH=8) na proporção 1:10 extrato:extrator. As amostras foram levadas a agitação por 15 minutos em Mesa Agitadora Orbital (Nova Técnica, CT-145), e deixadas em repouso por uma hora para decantação. Uma alíquota de 5 mL do sobredanante foi transferida para tubo de ensaio e neutralizada completamente com solução de HCl. Por meio de diluições subseqüentes, o glicerol livre foi quantificado pelo método proposto por Bondioli e Bella (2005) em Espectrofotômetro Cecil CE 1010.

O procedimento para validação da metodologia de extração do glicerol livre levou em consideração os valores esperados (concentração conhecida de glicerol P.A. acrescentada nas amostras) e os valores observados (em espectrofotômetro). A validação das equações (esperado x observado) basearam-se no ajustamento do modelo de regressão linear simples dos valores observados sobre os valores preditos pelas equações, sendo as estimativas dos parâmetros de regressão testadas pela hipótese de nulidade conjunta segundo Mayer et al. (1994). O viés médio (VM) foi calculado conforme Cochran & Cox (1957), segundo a equação VM = $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(xi - yi)$, em que: x = valores observados; y = valores preditos. O coeficiente de correlação concordante (CCC), também conhecido como índice de reprodutibilidade, que considera simultaneamente exatidão e precisão, foi calculado conforme Lin (1989). A avaliação comparativa da eficiência de predição das equações foi realizada pela avaliação do quadrado médio dos erros de predição (QMEP), segundo descrito por Bibby & Toutenburg (1977), conforme a equação abaixo: QMEP = $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(xi - yi)^2$; em que: x = valores observados; y = valores preditos. Para todos os cálculos de variância, empregou-se como divisor o total de observações (n). Para todos os procedimentos estatísticos, fixou-se em 0,05 o nível crítico de probabilidade para o erro tipo 1. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando-se o programa Model Evaluation System (MES), versão 3.0.11.

Resultados e Discussão

Conforme os resultados obtidos pela regressão linear (Figura 1), houve pouca dispersão dos valores em relação a reta de equalidade (Y=X, r^2 = 0,997, 0,965, 0,989 e 0,955) para a extração de glicerol livre em Farelo de Soja, Concentrado, TMR e total, respectivamente (Tabela 2).

A precisão e exatidão da metodologia proposta foi maior para Farelo de Soja (QMEP = 0,62) seguidos de TMR (QMEP = 1,26), Concentrado (QMEP = 4,98) e o total (QMEP = 2,371), corroborado pelos valores de CCC em que o concentrado apresentou o menor valor (0,954), apresentando menor

A Embrapa não se responsabiliza pelo conteúdo deste trabalho que é de exclusiva responsabilidade do autor

precisão e exatidão, o que impactou também no aumento do QMEP (4,98), comparado aos demais alimentos. A concentração de glicerol tendeu a ser superestimada ou subestimada nos níveis de inclusão de glicerol superiores a 15% (Figura 1). Por apresentar VM negativo para Concentrado e TMR, a estimativa de glicerol presente nas amostras foi ligeiramente superestimada na concentração de 20%, enquanto para o Farelo de Soja foi subestimada. A avaliação dos parâmetros quando feita isoladamente para cada alimento gera maior precisão comparado ao valor total.

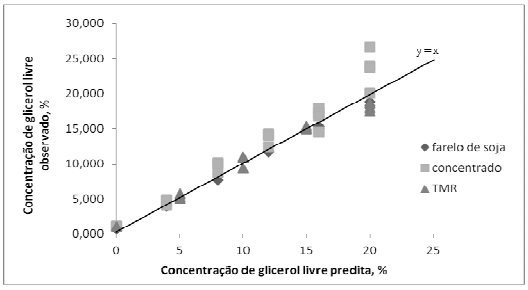

Figura 1: Relação entre as concentrações de glicerol livre observada e esperada

Tabela 2: Estatística para regressão entre os valores observados e preditos para concentração de glicerol em Farelo de Soja, Concentrado e TMR.

	Farelo de Soja	Concentrado	TMR	Total
Intercepto	-0,830	-0,269	-1,410	-0,467
Inclinação	1,110	0,885	1,133	0,994
Coeficiente de correlação (r^2)	0,997	0,965	0,989	0,955
Vies Médio, %	0,204	-1,602	-0,069	-0,525
Coeficiente de correlação concordante	0,992	0,954	0,986	0,974
Quadrado Médio do erro de predição, %	0,616	4,982	1,257	2,371

Conclusões

O glicerol livre em alimentos para ruminantes até a concentração de 15% pode ser extraído por meio de solução alcalina conforme descrito no presente trabalho.

Literatura citada

BERENCHTEIN, B.; COSTA, L.B.; BRAZ, D.B.; ALMEIDA, V.V.; TSE, M.L.P.; MIYADA, V.S. Utilização de glicerol na dieta de suínos em crescimento e terminação. **Revista Brasileira de Zootecnia,** v.39, p.1491-1496, 2010.

BIBBY, J.; TOUTENBURG, H. **Prediction and improved estimation in linear models.** New York: John Wiley & Sons, 1977. 188p.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal Lipid Science Technology**, v.107, p. 153-157, 2005.

COCHRAN, W.G.; COX, G.M. **Experimental design**. New York: John Wiley & Sons, 1957. 611p.

LAGE, J.F.; PAULINO, P.V.R.; PEREIRA, L.G.R.; VALADARES FILHO, S.C.; OLIVEIRA, A.S. de; DETMANN, E.; SOUZA, N.K.P.; LIMA, J.C.M. Glicerina bruta na dieta de cordeiros terminados em confinamento. **Revista Brasileira de Zootenia,** v.45, p. 1012-1020, 2010.

LIN, L. A concordance correlation coefficient to evaluete reprodutibility**. Biometrics**, v.45, p.255-268, 1989.

MAYER, D.G.; STUART, M.A.; SWAIN, A.J. Regression of realworld data on model output: An appropriate overall test of validity. **Agriculture System**, v.45, p.93-104, 1994.

A Embrapa não se responsabiliza pelo conteúdo deste trabalho que é de exclusiva responsabilidade do autor