

ÓLEOS ALIMENTARES USADOS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA PARA SELECÇÃO DE INDICADORES DE DEGRADAÇÃO DE QUALIDADE E DE MELHORES PRÁTICAS LABORATORIAIS DISPONÍVEIS

Sara Bermejo¹; Cláudia Ventura¹; Maria Ribeiro¹; Marília Henriques¹ & Cristina Laranjeira¹

¹Departamento de Tecnologia Alimentar, Biotecnologia e Nutrição. Escola Superior Agrária de Santarém.

RESUMO

Os óleos alimentares fazem parte da dieta humana. Processos de fritura e reutilizações sucessivas conduzem a degradações irreversíveis, por diferentes vias e agentes intervenientes, sendo a via oxidativa provavelmente a mais importante. Avaliar o estado de degradação e definir o destino de óleos alimentares usados (OAU's), são questões colocadas ao nível da nutrição/saúde humanas e ambiental. Pretende-se seleccionar parâmetros físico-químicos e estabelecer melhores práticas laboratoriais disponíveis (MPLD), para uma rápida e eficaz deteção de estados de degradação incipiente/severa de OAU's, com fim à recomendação como *Indicadores de Degradação da Qualidade*. O fator económico pesa nessa decisão. Propõe-se a análise de OAU's em contexto real de uso e com degradação induzida em laboratório. Aplicando MPLD's identificaram-se variáveis críticas, redefiniram-se gamas de trabalho e condições de ensaio, pois os procedimentos normativos não permitem obter resultados em conformidade com critérios de aceitação técnica para todo o ciclo de vida do óleo, cujo perfil se altera com a reutilização. As conclusões são ainda preliminares. Dos parâmetros já estudados, aw, AT e IP revelam-se promissores como indicadores de degradação da qualidade; H% mostra-se pouco interessante. Análises microbiológicas e de custos darão suporte às conclusões da análise físico-química.

Palavras-chave: Óleo alimentar; qualidade; fritura; degradação; parâmetros físico-químicos; ambiente

ABSTRACT

Edible oils are components of human diet. The frying process and the reuse of the cooking oil leads to its irreversible degradation through different pathways and agents involved, where the oxidative pathway is probably the best known and studied process of degradation. Questions like: what is the actual state of degradation of the oil and what will be the final disposition of edible used oil (EUO), are doubts that concerns both human nutrition and health and environmental terms. The present work aims to identify physicochemical parameters and best laboratory practices available (BLPA), to allow a rapid and effective detection of states of incipient/severe degradation of used cooking oils in order to recommend them as *Quality Degradation Indicators*. The economic criterion weighs in that decision. We propose the analysis of EUO's in real use and by degradation induced in the laboratory. Applying BLPA's, were identified critical variables, redefined working range and test conditions, as the regulatory procedures do not provide results in accordance with acceptance technique criteria for the entire life cycle of oil, whose profile changes with reuse. Conclusions are still preliminary. Parameters already studied, aw, TA and PI seem promising as indicators of quality degradation; H% appears to be unattractive. Microbiological and costs will support the conclusions of physicochemical analysis.

Keywords: Edible oil; quality; frying; degradation; physicochemical parameters; environment.

INTRODUÇÃO

Óleo alimentar é a mistura de dois ou mais óleos, refinados isoladamente ou em conjunto (DL nº106/2005). A fritura de alimentos por imersão é um processo ancestral; óleos alimentares usados (OAU's) são usualmente designados como óleos de fritura (adaptado de MATIAS, 2008). A qualidade dos óleos é subjetiva, variável com a sua aplicação e funcionalidades. Destinando-se à alimentação humana, exige-se-lhes um rigoroso controlo analítico, a fim de assegurar a sua genuinidade, inocuidade e características sensoriais *sui generis*. De matriz lipídica, apresentam uma composição relativamente complexa, refletida na estrutura interna e estabilidade, com consequências nas propriedades reológicas, ópticas e organolépticas, correlacionáveis

com o perfil químico. A degradação dos óleos pode ocorrer por diferentes vias e agentes intervenientes: química (hidrólise ácida, oxidação, escurecimento, ranço oxidativo), enzimática (hidrólise enzimática, ranço hidrolítico), contacto (produtos rançados) e atividade microbiana (bolores, leveduras e por fim, bactérias), estando esta última associada aos estados mais severos de degradação. A via química oxidativa é, provavelmente, a mais importante, conhecida e estudada. Para caracterizar um óleo alimentar, avaliar a sua qualidade, estabelecer um tempo de vida de prateleira e os mecanismos de degradação antes, durante e após o uso, é preciso estabelecer critérios que passam pela seleção de parâmetros analíticos (químicos, físicos, biológicos) e condições de ensaio (adaptado de LARANJEIRA *et al.*, 2012b,c e 2011). Os OAU's, incorporam produtos da sua degradação e matérias externas ao óleo (restos de batatas, pão ralado, ovo, entre outros). O destino final destes óleos, em Portugal, está a cargo dos produtores, não existindo um sistema de recolha obrigatório. Desta forma, o principal destino dos OAU's é o envio/descarga para a rede de esgotos, apesar de tal prática ser proibida. Além de constituir um problema para ETAR's e o meio ambiente, a não utilização dos OAU's traduz-se num desperdício de matéria-prima, que pode ser valorizada na produção de sabão ou na produção de energia, como o biodiesel (IGAOT, 2005). Neste contexto, o Grupo Os Mosqueteiros e a Unidade de Investigação do Instituto Politécnico de Santarém (UIIPS), estabeleceram um contrato de parceria com vista ao desenvolvimento de um projeto bienal (2011-2013), no âmbito da Química Analítica e Ambiental, tendo como entidade executora a Escola Superior Agrária de Santarém. Este projeto visa o cumprimento da alínea b) do nº 2 do artigo 13º do Decreto-Lei nº267/2009, segundo a qual os produtores de óleos alimentares devem prever “ações de investigação e desenvolvimento no domínio da prevenção e valorização dos óleos alimentares usados” (LARANJEIRA e RIBEIRO, 2011). Neste projecto propõe-se uma análise físico-química comparada de óleos novos (OAN) e usados (OAU) de marca própria do Grupo Os Mosqueteiros, sendo os OAU's obtidos em contexto real de uso (fritura industrial) e por degradação induzida em laboratório. Pretende-se a seleção de *Indicadores de Degradação da Qualidade* e o estabelecimento de *Melhores Práticas Laboratoriais Disponíveis* (MPLD's). O objectivo deste projecto perspectiva-se, contudo, mais abrangente, com vista a aprofundar e interligar ópticas diferentes do mesmo estudo: 1) análise físico-química, para

identificação de alterações significativas nos parâmetros seleccionados, sua evolução no tempo, reutilização e correlações paramétricas; 2) monitorização, por análise microbiológica específica, dos óleos estudados; 3) análise financeira, imputando custos a cada método analítico. Ponderou-se que sendo o fator económico uma das premissas e a minimização dos custos um requisito, não faria sentido seleccionar técnicas onerosas para análise de óleos em fim de vida (adaptado de HENRIQUES, LARANJEIRA e RIBEIRO *et al.*, 2012 e LARANJEIRA e RIBEIRO, 2011).

MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Neste trabalho foram seleccionados, como possíveis indicadores de degradação da qualidade, parâmetros físico-químicos, em concordância com normas e regulamentos específicos para óleos alimentares, bem como outros aplicáveis a produtos afins (ricos em matéria gorda) de reconhecida importância, concretamente: teor de Humidade (**H %**) e actividade da água (**aw**); Acidez Total (**AT**) e Índice de Acidez (**IA**); Índice de Iodo (**IndI**) e Índice Peróxidos (**IP**); Cor **CIE**, Cor **CIELab** e Absorvência no UV (**Abs UV**).

Enquadramento

Na pré-selecção das metodologias, teve-se em consideração a sua aplicabilidade e especificidade, mas também a exequibilidade em meios humanos e materiais. Foram escolhidas técnicas que requerem equipamentos habitualmente presentes num laboratório de química alimentar. **Humidade e aw.** O aumento da humidade (**H %**), cria condições favoráveis à degradação, que levam a uma perda inevitável da qualidade. No caso dos óleos, a principal alteração é a hidrólise dos acilgliceróis, conducente ao aumento da acidez precursora do ranço (hidrolítico e enzimático), que se repercute nos índices IA, IP e IndI. H(%) não é, contudo, tão bom indicador quanto a actividade da água (**aw**), uma vez que esta pode apresentar diferentes graus de disponibilidade. **Acidez Total e Índice de Acidez.** A determinação da acidez visa quantificar os ácidos gordos livres presentes nos óleos, já que valores elevados indicam alteração, pela formação de ácidos gordos livres, de cadeia longa, bem como de ácidos orgânicos de cadeia curta, aldeídos e cetonas, conducentes à rancificação. AT e IA são, pois, parâmetros indicadores de degradação hidrolítica (LARANJEIRA e RIBEIRO, 2011). **Índice de Peróxidos.** Um óleo contém ácidos gordos polinsaturados,

podendo a sua oxidação ocorrer a nível das duplas e triplas ligações, conduzindo à formação de hidroperóxidos e peróxidos, quimicamente muito instáveis. Estes decompõem-se em cadeia, na presença de radicais livres. A peroxidação é autocatalítica e desenvolve-se em aceleração crescente, uma vez iniciada. Factores como temperatura, pressão, humidade, enzimas, luz, iões metálicos, influenciam o mecanismo radicalar. A degradação por via oxidativa faz variar o Índice de Peróxidos (IP) ao longo do ciclo de vida dos óleos, sendo este um parâmetro indicador (LARANJEIRA e RIBEIRO, 2011; WHITE, 2000). **Índice de Iodo.** Os óleos contêm triacilgliceróis constituídos por ácidos gordos saturados e insaturados e muitas das propriedades dependem do grau de insaturação, que pode ser medido pelo Índice de Iodo (IndI). Este baseia-se numa reação química de halogenação, com o monocloreto de iodo (GUNSTONE, 2008). O grau de insaturação do óleo decresce com a oxidação, diminuindo continuamente o IndI ao longo do tempo de vida e utilização sucessiva (adaptado de LARANJEIRA e RIBEIRO, 2011). Menos específico que o IP (RICARDO e TEIXEIRA, 1983), o IndI é também um indicador de degradação oxidativa. **Cor CIE e Cor CIELab.** A aparência de um produto é a primeira impressão sensorial apercebida pelo consumidor (OSORIO *et al.*, 2007). A perda de qualidade dos óleos de fritura pode ser monitorizada pela alteração de cor (acastanhamento), evidente a nível sensorial. As cores CIE e CIELab são determinadas instrumentalmente; a cor CIE, por espectrometria molecular de UV-Visível, por método indirecto, através de medidas absolutas de absorvência (Abs), a 445, 495, 560 e 625 nm; a cor CIELab, num colorímetro de reflectância, definindo-se através de três coordenadas ortogonais (L^* , a^* , b^*) e duas coordenadas cilíndricas (C^* e H°) (adaptado de LIMA e LARANJEIRA, 2010). **Absorvência no UV.** É um parâmetro valioso para a detecção de ácidos gordos com ligações duplas conjugadas, que traduzem a oxidação térmica do óleo. Alterações no espectro de absorvência no UV e na densidade de transmissão, são índices de alteração do óleo. A absorção por dienos conjugados dá-se a 230-235 nm e a de trienos conjugados e/ou produtos secundários de oxidação, a 260, 270 e 280 nm (WAN, 2000). Sublinhe-se que o conjunto de ensaios prévios, realizado em óleos novos e usados, conducente à optimização e validação das técnicas analíticas mais adequadas (MPLD's), constituiu o aspecto fulcral do primeiro ano do projecto (2011-12), com vista à recomendação dos métodos mais promissores para OAU's. Dos

parâmetros referidos, serão apenas apresentados e discutidos os primeiros resultados, obtidos e tratados no âmbito dos ensaios prévios de **Humidade**, a_w , acidez total (**AT**) e índice de peróxidos (**IP**), cujos procedimentos se descrevem.

Materiais

As amostras disponibilizadas até à data pelo Grupo Os Mosqueteiros são oriundas de nove lotes de óleo alimentar de marca própria, com número distinto de reutilizações em fritura. Na fase inicial do projecto (2011-2012) foram analisados três lotes: óleo alimentar novo, não usado (OAN); óleo com duas utilizações em fritura (OAU2x) e óleo em fim de vida, usado num número indeterminado de reutilizações, visivelmente degradado, rejeitado da cozinha da base de Alcanena (OAUr); na segunda fase do projecto (2012-13), foram até ao presente analisados seis novos lotes: óleo com reduzida utilização em fritura – 2 lotes (OAU_{p1} e OAU_{p2}); óleo com média utilização – 2 lotes (OAU_{m1} e OAU_{m2}); óleo em fim de vida – 2 lotes (OAU_{n1} – OAU_{n2}). Foi ainda submetido um lote de óleo alimentar novo (OAN2) a estudos de estabilidade.

PROCEDIMENTOS

Humidade e a_w

O teor de humidade (**H%**) é determinado gravimetricamente, mediante adaptação da Norma ISO 3727-1/2001, por secagem em estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$. Pesam-se as amostras e colocam-se a desidratar em estufa com circulação forçada de ar (Mettler, modelo 40050 IP20); afere-se o tempo de secagem, verificando as perdas de peso da amostra, até peso constante. A a_w é determinada instrumentalmente por método directo (medidor de a_w : Rotronic-HygroSkop DT, rotronic ag; células da mesma marca, modelo DMS 100H). A temperatura deve ser mantida a 25°C , usando banho de água (Selecta, modelo Unitronic 6320100).

Acidez Total e Índice de Acidez

A determinação realiza-se por volumetria ácido-base directa, por adaptação da Norma Portuguesa NP 903 (1987). O processo baseia-se na neutralização de uma amostra dissolvida em mistura dissolvente (álcool etílico/éter dietílico), seguida de titulação dos ácidos gordos livres com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) aferida, na

presença do indicador fenolftaleína. AT expressa-se em ácido oleico, como uma percentagem mássica; o índice IA é adimensional.

Índice de Peróxidos

Entende-se por IP a quantidade de oxigénio ativo, expresso em miliequivalentes, contida em 1 kg de óleo. A determinação é feita por volumetria redox indirecta (NP 904/1987). Baseia-se na oxidação do iodeto a iodo em meio acético, pelo oxigénio ativo de uma massa conhecida de óleo. O iodo formado é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio, na presença de cozimento de amido.

Testes de simulação em laboratório. Provas de estabilidade

Fundamento. Pretende-se simular em laboratório, condições de degradação de óleos alimentares novos (OAN), por exposição à luz, ao calor e por utilização sucessiva dos óleos em operações de fritura. O objectivo é estabelecer correlações com estados e mecanismos de degradação dos óleos em contexto real de uso. Para a simulação à luz, serão realizadas provas de estabilidade em *light box*. Para os testes de fritura serão testados dois produtos com composição e resíduos de fritura distintos: batata em cubos e *nuggets*. Os ensaios encontram-se ainda em fase de estudo, à excepção das provas de estabilidade ao calor, cujo ciclo experimental foi iniciado (2013) e cujo procedimento se descreve. **Procedimento.** Para a simulação, são colocadas em estufa com circulação forçada de ar (Memmert, modelo 40050 IP20) à temperatura constante de 39°C e em garrafa original, três unidades do mesmo lote de óleo novo (OAN2). No plano de amostragem, admitiu-se que uma semana em estufa equivale a dois meses de exposição ao ar ambiente, em condições naturais. Periodicamente são realizadas análises físico-químicas. A evolução do perfil físico-químico dos óleos, definirá o termo da exposição ao calor, igual ou superior a um tempo de 18 meses-equivalente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de Humidade e a_w

No primeiro ensaio de humidade, foram analisadas três amostras pelo procedimento normativo (ISO 3727-2001). Submetidas a um período de secagem inicial de 4 horas, testaram-se prolongamentos sucessivos de 1h e 16h em estufa. O processo foi

monitorizado através das perdas de peso e observação visual. Deste primeiro estudo, pode-se concluir que os óleos apresentam necessidades de secagem distintas, traduzidas por intervalos de tempo em estufa ($102\pm 2^{\circ}\text{C}$) significativamente diferentes. Quanto mais degradado o óleo maior o tempo de secagem. Posteriormente, para cada óleo foram realizados ciclos diferenciados, em condições de repetibilidade ($n=10$), adaptando a técnica em função dos resultados obtidos no primeiro estudo e monitorizando também o estado observável para cada óleo (alterações de cor/opacidade/formação de crosta). Com os novos resultados, foram traçadas curvas experimentais de secagem (figuras 1,2,3). Para o óleo alimentar novo (OAN) foram testados tempos de 1 hora (fase inicial), seguidos de períodos sucessivos de 15 minutos (0,25h), até peso constante. A figura 1 mostra que após o período inicial, continua a haver perda de massa. Contudo, entre o segundo e o terceiro períodos em estufa (1,25h - 1,5h), registou-se um aumento da massa em função do tempo.

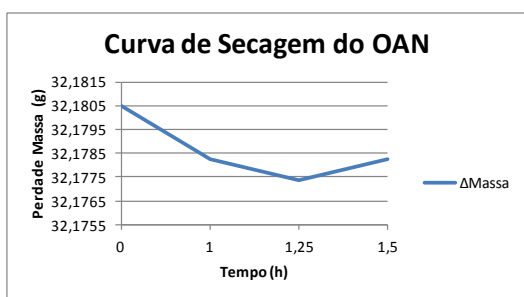


Figura 1: curva de secagem do óleo alimentar novo (OAN)

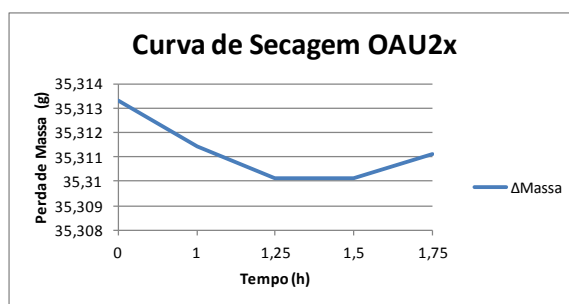


Figura 2: curva de secagem do óleo alimentar usado duas vezes (OAU2x)

No óleo OAU2x, usaram-se as mesmas condições de ensaio. É possível observar (figura 2) um patamar a peso constante, entre o 2º e 3º períodos de secagem (1,25h - 1,5h). A partir desse ponto, a amostra regista aumento de massa por exposição em estufa.

Para o óleo alimentar degradado, proveniente da cozinha do refeitório (OAUr), fixou-se um primeiro período de secagem de 4 horas, seguindo-se-lhe períodos suplementares em estufa de 30 minutos (0,5 h).

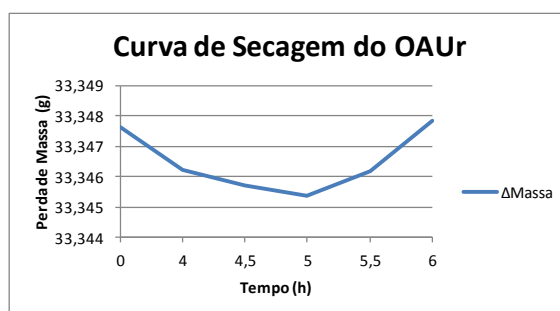


Figura 3: curva de secagem do óleo alimentar degradado (OAUr)

Na figura 3, verifica-se a perda consistente de peso durante as 5 primeiras horas em estufa. É nessa altura que se regista o ponto de viragem. A inversão no sentido da evolução das curvas de secagem, para valores crescentes de massa, associa-se não à perda de humidade, mas à rápida oxidação do óleo exposto ao ar da estufa, acelerada pelo efeito térmico. A oxidação faz-se por incorporação de oxigénio nas duplas e triplas ligações (peroxidação) aumentando a massa molar dos compostos (adaptado de HALPERN, 1997 e RICARDO e TEIXEIRA, 1983), o que justifica o ganho de peso registado. Diversas variáveis influenciam o tempo necessário para reduzir a humidade por secagem em estufa: temperatura, pressão e humidade relativa do ar; eficiência da ventilação; humidade inicial do produto, sua composição e área efectiva de exposição ao ar. Num líquido, esta limita-se a uma fina camada contínua superficial, a interface líquido-gás, a partir da qual a água livre se evapora (adaptado de BEJAN, 1996). O processo exige um tempo relativamente longo de execução, o que representa uma desvantagem metodológica; por outro lado, não sendo possível definir de imediato o tempo de secagem do óleo, torna-o pouco interessante como indicador para OAU's. No presente trabalho, estima-se que o tempo de secagem em estufa de OAU's com sinais claros de degradação seja de 4-5 horas ou mais, dependendo do grau de incorporação de água durante a fritura e extensão da hidrólise dos acilgliceróis. Contudo, um óleo novo seca em pouco mais de 1h (figura 1) e é muito susceptível à oxidação térmica, introduzindo um grau de variabilidade não aceitável. Analisando os resultados obtidos para a actividade da água (a_w), observaram-se diferenças significativas entre óleos (quadro 1). Contudo, os valores de a_w , obtidos em amostras dos três óleos em condições de repetibilidade ($n=10$), apresentam elevada dispersão. A técnica é de execução simples mas morosa – à razão de duas medições de a_w por dia – não sendo possível analisar todas as réplicas numa mesma sessão. O parâmetro mostra-se pouco fiável, traduzido pelo coeficiente de variação da repetibilidade (Cv%) excessivamente elevado para o número de réplicas (quadro 2). Segundo FELLOWS (1996), o movimento de vapor de água a partir de um alimento para o ar circundante depende tanto do teor de humidade e composição do alimento como da temperatura e da humidade do ar; a temperatura constante, o teor de humidade do alimento varia até atingir o equilíbrio com o vapor de água da atmosfera circundante.

Quadro 1: Valores de a_w medidos para os três tipos de óleo

OAN		OAU _{2x}		OAU _r	
Amostra	a_w	Amostra	a_w	Amostra	a_w
1	61,4	1	86,6	1	57,8
2	60,6	2	77,6	2	63,3
3	61,0	3	73,6	3	62,2
4	63,5	4	63,8	4	77,1
5	65,7	5	61,1	5	68,1
6	71,1	6	68,0	6	64,5
7	65,1	7	59,8	7	85,8
8	64,0	8	52,4	8	78,8
9	64,9	9	54,9	9	65,9
10	64,4	10	52,5	10	63,5

Esse fenómeno poderá justificar a dispersão de valores encontrada, mesmo fixando a temperatura do banho de água, termostatzado a 25 °C.

Manter essa variável constante verificou-se não ser condição suficiente, já que o laboratório não sendo climatizado, propicia a transferência reversível de humidade ar/óleo ou óleo/ar através da superfície do óleo, quando se alteram as condições atmosféricas. Comparando os quadros 1 e 2, não obstante os valores médios de a_w evoluírem no sentido esperado à medida que o óleo se degrada – a a_w aumenta de OAN para OAU_{2x} e deste para OAU_r – observa-se que os resultados (n=10) apresentam elevado grau de aleatoriedade e não permitem concluir sobre a significância das diferenças entre óleos. O óleo novo (OAN), com menos humidade residual (e por hipótese, maior tensão superficial), apresenta menor dispersão. Na prossecução do trabalho, pretende-se dar continuidade ao estudo da a_w , em triplicados (n=3), o que poderá traduzir-se numa resposta não só mais rápida como mais precisa, pelas razões apontadas.

Acidez Total e Índice de Acidez

Para a acidez o procedimento foi repetido numa série de amostras, fazendo variar a concentração do padrão (NaOH 0,1N e 0,01N) e a dimensão da amostra (5g e 20g), de maneira a cobrir todo o domínio de aplicação do método e testar a repetibilidade dos ensaios. Apenas a alteração da toma (dimensão da amostra) é contemplada na Norma Portuguesa NP 903/1987; a concentração do padrão (NaOH 0,1N) é fixa e a sua variação, uma alteração ao normativo sujeita a validação. Neste estudo, a fim de

Quadro 2: Repetibilidade do parâmetro actividade da água (a_w) para as amostras de óleos alimentares OAN, OAU_{2x} e OAU_r.

Atividade da Água (a_w)			
	Óleo Alimentar Novo	Óleo Alimentar Usado 2x	Óleo Alimentar Usado do Refeitório
Média (% m/v)	64,1	65,0	68,7
Desvio-Padrão, s (% m/v)	3,0	11,3	8,8
Limite da Repetibilidade, r (r= 2,8,s) (% m/v)	8,4	31,9	24,8
Coefficiente variação repetibilidade, CVr (%)	13%	49%	36%
Critérios de aceitação CVr (%) ≤ 5 % ou entre 5 – 10%			

otimizar a repetibilidade – que não cumpria os critérios de aceitação para OAU's - realizaram-se duas séries distintas de ensaios (figura 4): pelo normativo, fixando a toma de ensaio no valor máximo recomendado (20g) e por procedimento interno, diminuindo a dimensão da amostra (5g) e alterando a variável crítica - concentração do padrão - fixando a nova concentração para uma diluição 10x superior (NaOH 0,01N).

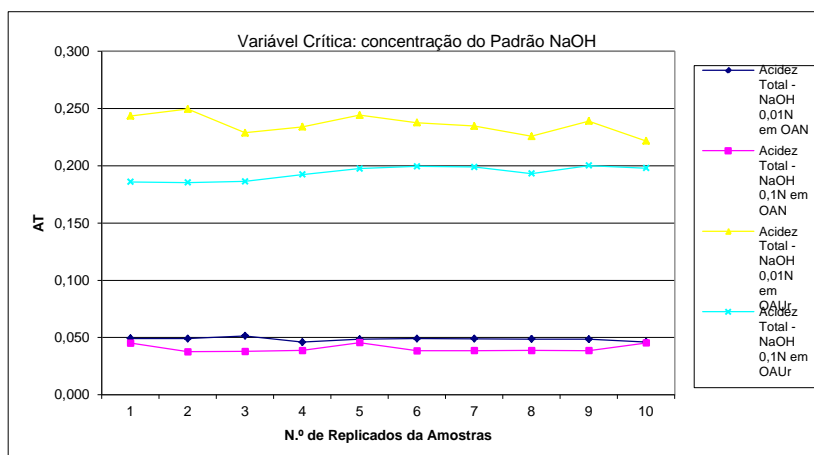


Figura 4: variação da acidez total em condições de repetibilidade (n=10) em óleos (OAN, OAUr) com as variáveis concentração do padrão NaOH e dimensão da amostra.

No procedimento interno, diminuindo a toma para análise e aumentando (proporcionalmente com o grau de diluição) o volume de titulante, reduziram-se os erros volumétricos associados à leitura de pequenos volumes em bureta. O procedimento é mais preciso e com menores custos imputados à técnica. Como se pode verificar (figura 4), os valores de AT evoluem no sentido esperado, aumentando com o estado de degradação e reutilização do óleo; fica por determinar o seu grau de significância e a importância deste parâmetro como indicador. Os resultados preliminares apontam para a existência de diferenças significativas entre amostras de óleo novo (caso 1) e em fim de vida (caso 3), embora um conjunto mais lato de resultados já obtido (ainda não tratado), indique que as diferenças são menos expressivas que as de outros parâmetros.

Índice de Peróxidos

Para o IP, o procedimento foi executado sobre uma série de amostras dos três lotes iniciais, seguindo o normativo (NP 904/1987). Apenas para OAUr foi testada a variável dimensão da amostra (2g e 5g). Os resultados apresentam-se no quadro 4 e figura 5.

Quadro 4: Repetibilidade do parâmetro índice de peróxidos (IP), para as amostras de óleos alimentares novos e usados, OAN, OAU2x e OAUr.

Amostra	Concentração Padrão	Dimensão nominal da amostra (g)	Média (% m/v)	Desvio Padrão (% m/v)	Limite de repetibilidade r (r=2,8.s) (% m/v)	Coefficiente variação de repetibilidade CVr (%)
Caso 1) OAN	0,01N	2±0,001	20,30	0,45	1,25	6,2
Caso 2) OAU _{2x}	0,01N	2±0,001	37,55	0,37	1,03	2,7
Caso 3) OAU _r	0,01N	2±0,001	3,71	0,26	0,74	19,9
Caso 4) OAU _r	0,01N	5±0,001	3,67	0,08	0,23	6,3

Critérios de aceitação CVr (%) ≤ 5% ou entre 5 – 10 %

É possível observar, para OAUr (caso 3), a inversão da correlação IP vs reutilização (estado de degradação) do óleo, já que os valores de IP determinados para OAUr são inferiores aos de OAN e OAU_{2x} (casos 1 e 2). Este facto levantou uma primeira questão, metodológica. Diminuindo o valor de IP e por conseguinte, o volume do (mesmo) padrão titulante para amostras de dimensão nominal semelhante (2g), a repetibilidade (para OAUr) é baixa (piora). O CVr (%) permite evidenciar a dispersão.

Tal como já foi referido para o parâmetro AT, mas com um maior relevância para IP, a justificação prende-se diretamente com o maior grau de incerteza nas leituras de volume

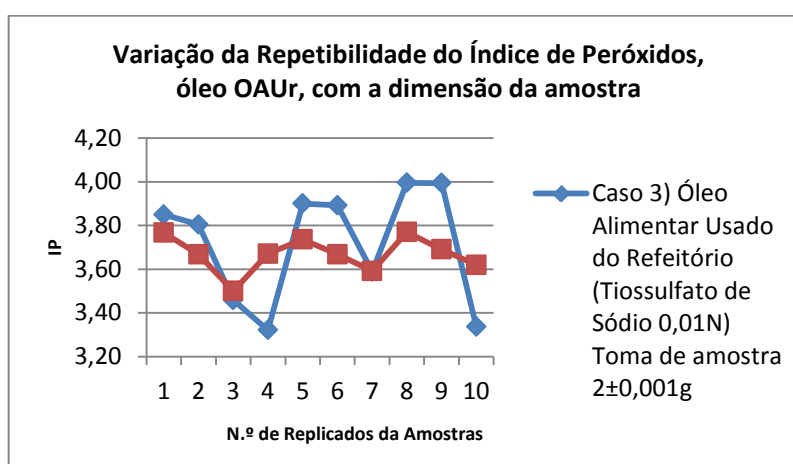


Figura 5: variação da repetibilidade do índice de peróxidos, óleo OAUr, com a dimensão da amostra

em bureta, este muito inferior no caso 3). Numa nova série de resultados (caso 4), a solução encontrada para resolver o incumprimento do critério de aceitabilidade observado no caso 3), foi considerar, como variável crítica, a dimensão da amostra e aumentar a toma para um valor nominal de 5g (1,5x), no limite superior do intervalo de pesagem recomendado. O tratamento de dados apresenta-se nos quadros 4 e 5 e é evidenciado também na figura 5. No quadro 5, tomando como referência o caso 1) (OAN), fez-se uma análise de desvios relativos ($\Delta\%$). Como se pode observar, o caso 4) apresenta, valores mais favoráveis, em condições de repetibilidade ($CVr\%$; $\Delta 1,4\%$) e cumpre os critérios de aceitação, o que constitui uma optimização da técnica, como se pretendia.

Quadro 5: Comparação de variáveis em condições de repetibilidade: análise de desvios

Desvio Relativo Δ (%)	Caso 1 (Referência)	Caso 2	$\Delta(1,2)$ %	Caso 3	$\Delta(1,3)$ %	Caso 4	$\Delta(1,4)$ %
Volume médio (mL)	4,22	7,77	84	0,77	-81	1,86	-55
Desvio padrão, s	0,45	0,37	-17	0,26	-41	0,08	-82
$CVr(\%)$	6,17	2,74	-55	19,90	222	6,32	2
Critérios de aceitação $CVr(\%) \leq 5\%$ ou entre 5 – 10%							

A questão de fundo prende-se, contudo, com a real aplicabilidade do parâmetro IP, como indicador para OAU's em final de vida. À medida que progride a degradação oxidativa, a velocidade de peroxidação, rápida na fase inicial (rancificação incipiente) diminui progressivamente, sendo suplantada pelas reações terminais (rancificação severa), de que resulta a acumulação de produtos finais de cisão (cetonas, aldeídos, ácidos, álcoois) e de polimerização e o decréscimo progressivo de hidroperóxidos intermediários. Dessa maneira o índice IP apresenta um máximo. Só na fase ascendente (peroxidação) a correlação IP vs tempo é positiva; nos estados de degradação severa a correlação inverte o sentido, tornando-se inversamente proporcional. Na figura 6, estão representados os valores obtidos no estudo prévio, onde se pretendeu destacar o comportamento dos três óleos analisados. Na parte esquerda da mesma figura, representa-se simbolicamente a correlação IP vs tempo.

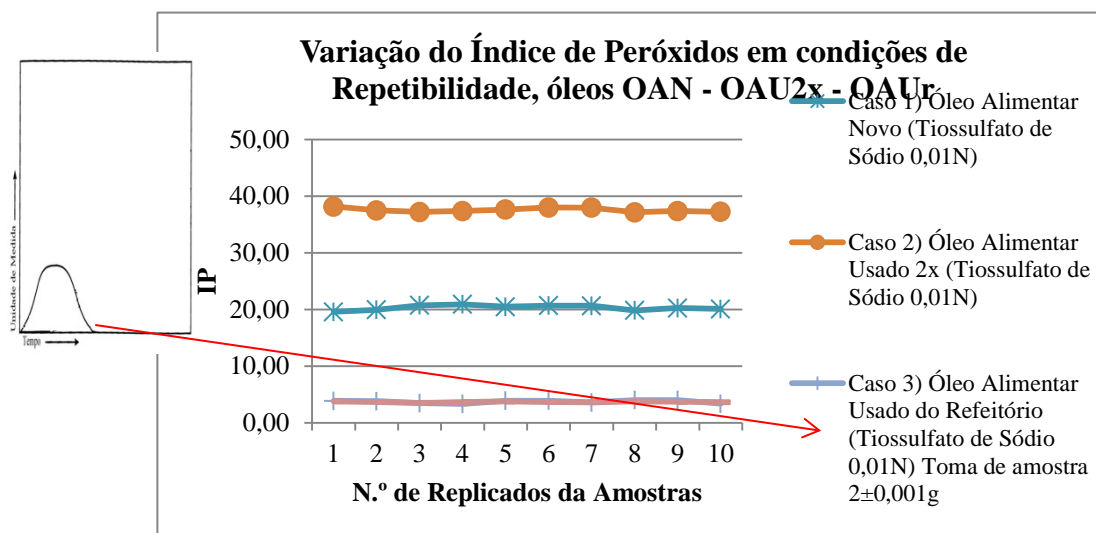


Figura 6: variação do índice de peróxidos em condições de repetibilidade, óleos OAN – OAU2x – OAUr

Comparando, os óleos OAN e OAU2x posicionam-se no ramo ascendente da curva; para OAUr a inversão já é observável e significativa. OAUr (casos 3 e 4) apresenta valores muito inferiores de IP em comparação com os outros óleos estudados.

Na figura 7 mostram-se resultados obtidos na primeira prova de estabilidade ao calor, um teste de simulação rápida aplicado a óleo novo (OAN2), que procura induzir em laboratório condições de degradação equivalentes às do tempo de vida de prateleira em contexto real.

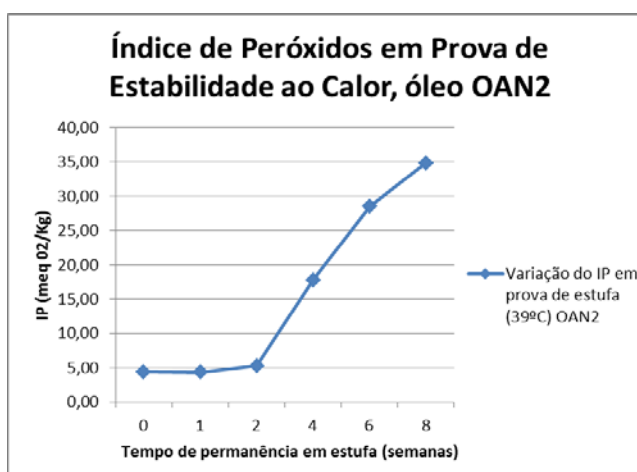


Figura 7: variação do índice de peróxidos numa prova de estabilidade em estufa (39°C).

A curva diz respeito a valores médios de IP obtidos em triplicados de amostras de três embalagens originais fechadas (n=9), inicialmente conservadas à temperatura ambiente (ponto 0) e após colheitas sucessivas, durante um período de permanência de 8 semanas, de exposição contínua ao ar da estufa, a 39°C (pontos 1 a 8). Apesar de incompleta, a curva evidencia já uma fase de crescimento rápido do IP (pontos 2-6), associada à peroxidação (acelerada pelo efeito térmico), seguida de um abrandamento na variação (ainda positiva) do IP, com o tempo de exposição ao calor (pontos 6-8).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos ensaios prévios, demonstram que os procedimentos descritos em Norma ou Regulamento Comunitário nem sempre permitem obter a precisão e rigor recomendados (RELACRE, 2000). Houve necessidade de otimizar técnicas analíticas por procedimento interno, ajustando-as às características dos OAU's. Das técnicas apresentadas neste estudo, a secagem em estufa mostrou um desempenho decepcionante mas é possível concluir que o parâmetro a_w , de execução simples, revelou limitações que podem ser minimizadas, reduzindo o número de réplicas e alargando o universo de amostras. Para a acidez (AT) e índice de peróxidos (IP), criaram-se procedimentos internos com boa repetibilidade, adaptados dos normativos. Numa abordagem preliminar a outros parâmetros pré-seleccionados (os resultados estão a ser tratados), a cor CIELab revela-se promissora, pela facilidade de execução técnica e por dispensar reagentes químicos; os métodos de absorvência em UV e cor CIE têm, como óbice, uma execução complexa e onerosa; ao Indl, aponta-se a morosidade de execução. A análise microbiológica assume um papel coadjuvante; no presente, estão a ser tratados os primeiros resultados. Dos parâmetros apresentados neste estudo, a_w , AT e IP perfilam-se como indicadores de degradação da qualidade.

Agradecimentos

Agradece-se a Helena M. S. Mira, *PhD* e docente da ESAS, a revisão técnica deste artigo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bejan, A. (1994). Transferência de calor. Edgard Blücher LTDA: São Paulo. 540 pp.
- Decreto-Lei n.º 267/2009 de 29 de Setembro. Diário da República, 1ª série, N.º 189
- Decreto-Lei n.º 106/2005 de 29 de Junho. Diário da República – I Série-A, N.º 123
- Fellows, J. P. (1996). Water activity *in* Food Processing Technology: Principles and Practice. Woodhead Pub. Ltd. Abington: England. pp 65-67.
- Guia RELACRE 13 (2000). Validação de Métodos de Ensaio em Análise Química.
- Gunstone, D. F. (2008). Oils and Fats In the Food Industry. Wiley-Blackwell. 160 pp.
- Halpern, M. J. (1997). Bioquímica. Lidel: Lisboa. 622 pp.

Henriques, M.; Laranjeira, C.; Ribeiro, M. F.; Pinto, M.P.; Neves, A.; Santana, M.A. (2012). *Alimentação Humana. 1ª Conferência Politécnica*. Guarda: IPG, 10 Out 2012. *Matchmaking*. Comunicação por Poster.

Laranjeira, C.M.; Bermejo, S.; Ribeiro, M.F.; Henriques, M. (2012 a,b,c) – a) Óleos alimentares: caracterização físico-química para identificação de indicadores de degradação da qualidade. *XVIII Encontro Luso Galego Química*. Vila Real: UTAD, 28-30 Nov 2012. AMA-26. b,c) Caracterização físico-química de óleos alimentares novos e usados para identificação de indicadores de degradação da qualidade. b) *5ª Reunião Anual PortFIR*, Lisboa: INSA, 25 Out 2012. c) *Congresso UIIPS “Investigação e Desenvolvimento no IPS”*. Santarém, IPS, 8-9 Fev 2012. p.41. Comunicações por poster

Lima, M. G.; Laranjeira, C.M. (2011). *Física (Cor)*. Santarém: ESAS (edição on-line)

Matias, A. A. (2008). *Desenvolvimento de óleos alimentares funcionais da Ciência à Aplicação*. Lisboa: ITQB-UNL. 288 pp. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Norma ISO 3727-1 (2001). *Butter: Determination of moisture, non-fat solids and fat contents; Part 1: Determination of moisture content*. 1st ed. IDF 80-1:2001.

Norma Portuguesa NP 903 (1987). *Gorduras e óleos comestíveis: determinação do índice de acidez e da acidez. Método titrimétrico*. CT39 (IQA). Lisboa: IPQ.

Norma Portuguesa NP 904 (1987). *Gorduras e óleos comestíveis: determinação do índice de peróxidos*. CT39 (IQA). Lisboa: IPQ.

Osorio, C.; Franco, M.S.; Castano, M.P.; González-Miret, M.L.; Heredia, F. J.; Morales, A.L. (2007). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. Amsterdam: Elsevier, 8: 353-359.

Ricardo, C.P.; Teixeira, A.N. (1983). *Moléculas Biológicas: estrutura e propriedades*. Didáctica Editora: Lisboa. 277 pp.

Wan, J.P. (2000). *Properties of Fats and Oils*. In: *Introduction to Fats and Oils Technology*. AOCS Press. Champaign: Illinois. pp 20-49.

White, J.P. (2006). *Fatty Acids in Oilseeds (Vegetable Oils) in Fatty Acids in Foods and their Health Implications*. Ching Kuang Chow. Pag. 227-252.