



Análises físico-químicas de óleo residual: Um perfil comparativo entre tempo e formas de armazenamento do material, uma busca de melhorar a qualidade do resíduo.

Manuele Lima dos Santos¹, Gyselle dos Santos Conceição², Davi do Socorro Barros Brasil³, Nayara Maria Monteiro da Silva⁴, Rafaela Oliveira Pinheiro⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Universidade Federal do Pará

[¹manuelelima@outlook.com](mailto:manuelelima@outlook.com), [²gysa.com.y@gmail.com](mailto:gysa.com.y@gmail.com), [³dsbbrasil@ig.com.br](mailto:dsbbrasil@ig.com.br),
[⁴nayengquimica8@gmail.com](mailto:nayengquimica8@gmail.com), [⁵rafaelap@ufpa.br](mailto:rafaelap@ufpa.br)

Resumo

O óleo vegetal é um dos materiais mais utilizados, pela sua praticidade no preparo de alimentos, no entanto, o seu descarte inadequado tem prejudicado o meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi analisar como os fatores: ambiente, temperatura e forma de armazenamento podem alterar as propriedades físico-químicas dos óleos residuais provenientes da feira do Ver-o-Peso e do Restaurante Universitário da UFPA. Foram realizadas as análises de índice de acidez em ácido oleico, e com o método instrumental Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram determinados o índice de saponificação, índice de iodo, índice de acidez e peso molecular. Para a análise de acidez foi possível observar que, os óleos encontram-se em estado de decomposição acima do permitido para o consumo de óleos refinados, devido aos processos de degradação causados pela sua utilização no preparo de alimentos. Para os parâmetros calculados a partir do espectro de RMN, constatou-se que os valores do índice de acidez das amostras estudadas não se encontram de acordo com o padrão estabelecido para óleos vegetais, e para o índice de saponificação nenhum dos óleos estudados encontrou-se dentro das especificações, e para o índice de iodo calculado, apenas o óleo coletado no RU/UFPA encontra-se dentro das especificações. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que a presença e ausência de luz influenciam diretamente no material analisado, e constatou-se a importância da padronização na estocagem do óleo residual, pois se feita de forma adequada o material terá potencial de se tornar um bom produto secundário.

Palavras-chave: Óleo residual. Meio ambiente. Degradação.

Área Temática: Resíduos Sólidos

Physico-chemical analysis of residual oil: a comparative profile between time and storage form of the material, a search for improve the quality of the residual.

Abstract

Vegetable oil is one of the materials most used, due to its practicality in the preparation of food, however, its improper disposal has been damaged the environment. The objective of this work was to analyze how the factors: environment, temperature and form of storage can change the physico-chemical properties of the residual oils from the Ver-o-Peso fair and the University Restaurant of UFPA. Analysis of acid value on oleic acid were performed, and the



saponification number, iodine number, acid number and molecular weight were determined using the instrumental Nuclear Magnetic Resonance (NMR) method. For the analysis of acidity on oleic acid, it was possible to observe that the oils are in a state of decomposition above that allowed for the consumption of refined oils, due to the degradation processes caused by their use in the preparation of food. For the parameters calculated from the NMR spectrum, it was verified that the values of the acid number of the samples studied did not meet the established standard for vegetable oils, and for the saponification number none of the oils studied was found within the specifications, and for the calculated iodine number, only the oil collected in the RU/UFPA is within specifications. According to the results obtained, it can be observed that the presence and absence of light directly influence the material analyzed, and it was verified the importance of the standardization in the storage of the residual oil, because if done properly, the material will have the potential to become a good secondary product.

Key words: Residual Oil. Environment. Degradation.

Theme Area: Solid Waste.

1 Introdução

No atual panorama das discussões sobre o meio ambiente, vem se destacando como os materiais residuais da população afetam direta e indiretamente o equilíbrio entre o homem e a natureza. Em busca de apresentar alternativas para esses enclaves, diversos grupos de pesquisas estudam formas de reutilizar o material que comumente vem sendo descartado pela sociedade, lhes dando maneiras de transformar resíduos em outros materiais, com um novo olhar sobre o que antes era descartado.

Nesse olhar tem-se a educação ambiental, que busca integrar o conhecimento aplicado em espaço escolar e o cotidiano do aluno, tornando o uso e descartes de materiais uma discussão recorrente, pois mesmo com a divulgação em vários meios de comunicação, uma parcela da população ainda não sabe como descartar boa parte do material que produz como resíduos em residências, empresas de pequeno e médio porte, entre outros espaços em que há produção de alimentos.

Sendo assim, neste processo há um produto que demonstra um volume cada vez maior na realidade da sociedade, o óleo vegetal, pois segundo Pinho e Andrade (2017), este vem sendo um dos materiais mais utilizados, devido ser um atuante na praticidade de se preparar alimentos com seu uso, reduzindo o tempo de cozimento e preparo, além de resultar no alimento um atrativo para os sentidos de quem consome. Com essa produção significativa desse produto, ainda se observa que seu descarte é um dos mais prejudiciais ao ambiente, pois mesmo com a divulgação de resultados alarmantes sobre sua presença em esgotos e lagos, ele ainda é despejado na rede de esgoto por pias, em quantidade agravante, pela população em geral.

As consequências disso são a perda de oxigenação da água reduzindo a quantidade de micro-organismos no ambiente aquático, os peixes se afastam da região, alteração das propriedades bioquímicas da água (SALLES,2010), afetando de forma significativa a fauna e flora de rios e lagos.

Como todo material que se submete a aumento ou redução de temperatura, este resíduo apresenta diferentes propriedades de acordo como são acondicionados, neste trabalho analisa-se como o ambiente, temperatura e forma de armazenamento alteram as propriedades do óleo



residual e como isso pode ser feito para que se tenha um produto residual dentro das propriedades adequadas para produção de outros produtos, dando um novo uso a ele.

2 Metodologia

- Coleta dos óleos

As amostras dos óleos comestíveis residuais utilizados para esse estudo foram coletadas no mês de dezembro de 2017, as mesmas estavam armazenadas em duas instituições de ensino que desenvolvem projetos e pesquisas com esse tipo de material. Os óleos contidos na Bombona Azul e Bombona Branca provenientes da Feira do Ver-o-Peso foram coletados inicialmente no ano de 2011, e o óleo proveniente do Restaurante Universitário da Universidade Federal do Pará – RU/UFGA foi coletado no ano de 2014.

- Índice de acidez em ácido oleico

O índice de acidez em ácido oleico expressa a quantidade de ácidos graxos livres, expresso em g de ácido oleico/100g de óleo (%m/m). Os regulamentos técnicos costumam adotar esta forma de expressão da acidez (NORMAS, 2008).

O índice de acidez em ácido oleico foi realizado em duplicata e foi obtido através da dissolução de amostras de 2g dos óleos degradados coletados, em 25 mL de solução Éter-Álcool 2:1 utilizando 2 gotas de solução Etanólica de Fenolftaleína a 1 % como indicador. Em seguida, titulou-se com solução aquosa de Hidróxido de Sódio 0,1 M, até coloração rosa claro persistente por 30 segundos (NORMAS, 2008).

- Espectrometria RMNq H^1

A ressonância magnética nuclear (RMN) é um método instrumental mais preciso, sendo feito o uso do espectro de RMN de H^1 integrado, para obter a medida direta do grau de insaturação, assim como o peso molecular médio do triacilglicerol e o índice de saponificação do óleo (REDA & CARNEIRO, 2006). Para o cálculo do índice de acidez, o método de RMN H^1 é compatível com o método oficial e pode ser utilizada para tal (REDA; COSTA; SOSSELA, 2007).

Para os cálculos do índice de iodo, peso molecular médio e índice de saponificação dos óleos degradados foi utilizado as equações segundo Reda e Carneiro (2006) e o índice de acidez foi calculado segundo Reda, Costa e Sossela (2007), os quais utilizam os dados obtidos dos espectros integrados de RMN de H^1 .

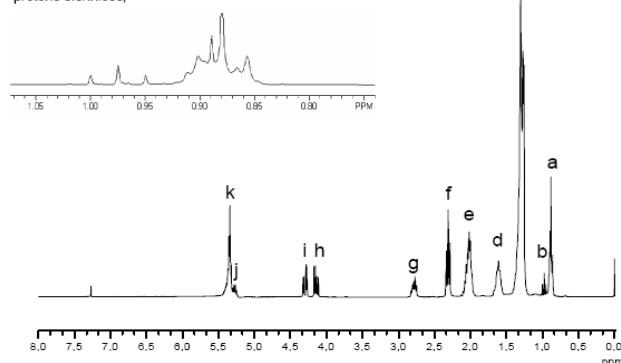
As medidas de RMN H^1 dos óleos coletados foram feitas em um espectrômetro Varian 300 MHz, utilizando TMS como padrão interno.



Figura 1 - Espectro de RMN de ^1H genérico de um óleo vegetal

LEGENDA:

a = prótons metílicos;
b = prótons metílicos do ácido linolênico;
c = prótons metílicos dos ácidos graxos do triacilglicerol;
d = prótons β -carboxílicos;
e = prótons alílicos externos;
f = prótons α -carboxílicos;
g = prótons alílicos internos;
h + i = prótons metilênicos do glicerol;
j = próton H-2 metilênico do glicerol;
k = prótons olefínicos;



Fonte: REDA & CARNEIRO (2006)

3 Resultados

- Índice de acidez

Os resultados das análises de acidez em ácido oleico dos óleos degradados coletados na Feira do Ver-o-Peso e do RU/UFPA e o padrão dessa análise para óleos e gorduras refinados, segundo a ANVISA (2004), são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Índice de acidez em ácido oleico obtidos dos óleos degradados.

Parâmetro Avaliado	Óleo degradado (Bombona Branca)	Óleo degradado (Bombona Azul)	Óleo degradado RU/UFPA	Padrão óleos e gorduras refinados
Índice de acidez em ácido oleico (%m/m)	1,9914 \pm 0,0510*	5,4771 \pm 0,01399*	4,6072 \pm 0,0114*	0,3000 ¹

*Desvio padrão; ¹ANVISA (2004)

É possível observar que, como o esperado, os óleos encontram-se em estado de decomposição muito acima do permitido para o consumo de óleos refinados, devido aos processos de degradação causados pela sua utilização no preparo de alimentos.

O óleo residual coletado na Feira do Ver-o-Peso no ano de 2011 contido na Bombona Azul apresentou o valor mais alto do índice de acidez, enquanto o óleo contido na Bombona Branca apresentou o menor valor, já o óleo coletado no RU da UFPA no ano de 2014 mostrou resultados intermediários entre os dois óleos da Feira do Ver-o-Peso. Cada óleo coletado apresentou coloração diferente, essas diferenças podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 – Coloração dos óleos residuais coletados utilizados no preparo de alimentos





- Espectro de RMN H^1

Os valores encontrados da área das curvas de integração dos espectros de RMN H^1 são apresentados na Tabela 2. Pode-se notar nos espectros de RMN H^1 das amostras de óleo analisadas (Figuras 3, 4 e 5) que os sinais dos espectros característicos aos triacilgliceróis foram facilmente identificados.

Tabela 2 – Valor da área do espectro integrado RMN H^1

Faixas de deslocamento químico (δ) dos espectros (ppm)	0,80-1,00	1,00-1,10	1,40-1,15	1,50-1,70	1,90-2,10	2,22-2,34	2,70-2,80	4,10-4,32	5,25-5,40
Óleo Residual (azul)	9,36	4,20	51,70	5,88	8,63	5,24	2,50	3,44	8,47
Óleo Residual (branca)	7,73	1,88	48,99	9,58	8,59	6,38	3,41	4,23	7,95
Óleo Residual – RU UFPA	7,90	0,96	51,61	7,18	9,68	6,00	3,67	3,70	9,30

Figura 3 – Espectro de RMN H^1 do óleo residual (bombona azul)

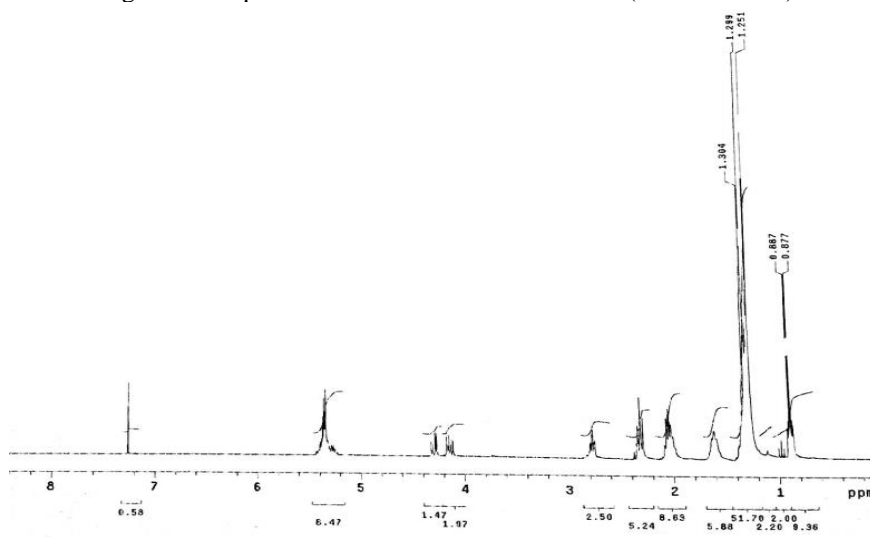


Figura 4 – Espectro RMN H^1 do óleo residual (bombona branca)

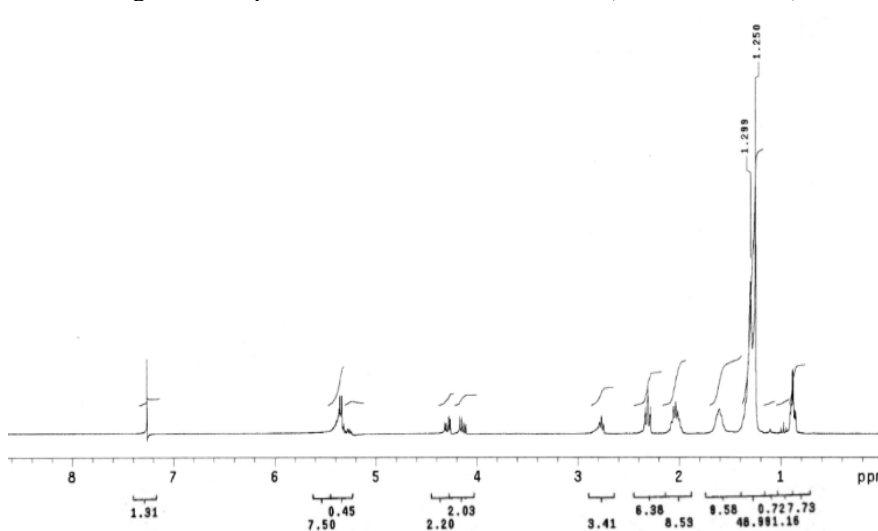
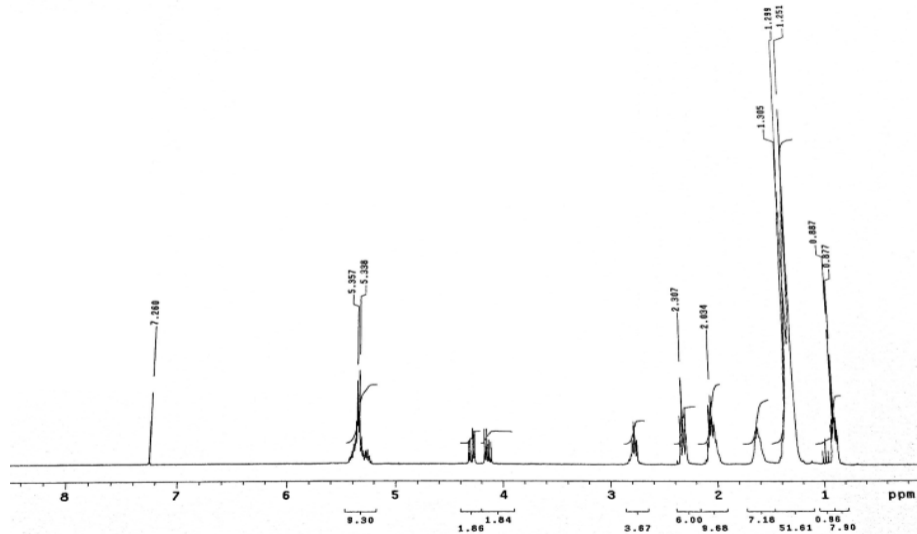




Figura 5 – Espectro de RMN H^1 do óleo residual do RU UFPA



As propriedades físico-químicas dos óleos, calculadas utilizando os valores das curvas de integração dos espectros de RMN H^1 , através das equações de Reda & Carneiro (2006) e Reda, Costa e Sossela (2007), estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros calculados através dos espectros de RMN H^1 integrados.

Parâmetros	Óleo degradado	Óleo degradado	Óleo degradado –	Padrão óleo de soja
Calculados	(Bombona Branca)	(Bombona Azul)	RU/UFPA	refinado ¹
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)	0,7597	0,7634	0,7812	0,6000
Peso molecular	815,2245	986,7968	934,5186	-
Índice de saponificação (mg KOH/g de óleo)	206,1900	165,7968	178,0605	189-195
Índice de Iodo (g I ₂ /g de óleo)	101,4882	113,8607	122,9847	120-143

¹Codex Alimentarius (2003)

Os parâmetros calculados a partir dos espectros de RMN H^1 foram comparados com os padrões de qualidade recomendados pelo Codex Alimentarius (2003). Os valores dos índices de acidez (mg de KOH/g de óleo) foram um pouco acima do padrão para óleos de soja refinados, apresentando resultados próximos um do outro. Segundo Reda, Costa e Sossela (2007) os índices de acidez calculados através dos espectros de RMN H^1 apresentam valores próximos aos calculados pelo método Ca 5-40 AOCS, além de poder ser realizado em menos de 4 segundos cada.

Para o índice de saponificação nenhum dos óleos estudados encontrou-se dentro das especificações, sendo que o óleo da Bombona Branca apresentou valor acima do padrão, enquanto que para os outros óleos os valores foram abaixo do padrão. Os valores encontrados pelo método clássico (SMAOFD 2.202) utilizado pela Codex Alimentarius (2003) pode sofrer a influência dos ácidos graxos livres, o que provoca um aumento do valor real a ser determinado, neste sentido o método espectroscópico (RMN) torna-se mais preciso.



Quanto aos índices de iodo calculados, apenas o do óleo coletado do RU/UFPA encontra-se dentro das especificações da Codex Alimentarius (2003), enquanto que para os outros óleos estes valores são menores que os encontrados como padrão de qualidade. Reda (2004) afirma que o método iodométrico de Wijs (IUPAC 2.205/1), o qual é a metodologia usual e utilizada nas análises padrões do Codex Alimentarius (2003), não é tão preciso na determinação deste parâmetro, podendo explicar o motivo dos valores dos óleos obtidos na Feira do Ver-o-Peso não terem apresentados valores dentro dos padrões.

4 Conclusão

Após análise dos resultados obtidos de índice de acidez em ácido oleico, foi possível observar que os óleos coletados no Ver-o-Peso e no Restaurante Universitário da UFPA, apresentaram valores acima do recomendado, segundo a ANVISA (2004), para a reutilização no preparo de alimentos. Quanto ao período de armazenamento dos óleos, o óleo da bombona branca, que está armazenado desde o ano de 2011, apresentou índice de acidez menor que o óleo coletado no RU/UFPA no ano de 2014, devido às diferenças na forma como foram utilizados no momento do preparo de alimentos e do método de armazenamento desses óleos.

Os valores encontrados para índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo, obtidos a partir dos espectros de RMN H^1 , quando comparados com as especificações da Codex Alimentarius (2003) não apresentaram valores dentro dos parâmetros. Entretanto, é possível afirmar que o método de espectrometria RMNq H^1 utilizado para a avaliação dos parâmetros físico-químicos dos óleos residuais coletados, revelou-se muito útil e de fácil aplicação, agilizando as análises dos dados, além de ser um método instrumental que apresenta resultados mais precisos.

Sob a perspectiva ambiental podemos avaliar que os valores obtidos e comparados dão indício de que a estocagem do óleo residual necessita de uma padronização, visto que se o resíduo for mantido em local de armazenamento fabricado de material opaco e em menores temperaturas, este apresentará características mais adequadas para o seu reuso, não elevando os níveis de acidez e saponificação do produto. Esse acondicionamento do óleo residual é de extrema importância, pois, se feita de forma adequada, este terá potencial de se tornar um bom produto secundário para sabão e outros produtos que podem ser produzidos com a utilização de óleos residuais, diminuindo significativamente o despejo desses resíduos no meio ambiente.

Referências

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Consulta Pública nº 85, de 13 de dezembro de 2004.

_____. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC nº. 270, de 22 de setembro de 2005.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standards for Fats and Oils from Vegetable Sources, 2003. Disponível em <<http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm#TopOfPage>>. Acesso em 13/01/2018.

NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4. ed., v. 1. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.



REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. Dissertação de Mestrado em Avaliação Tecnológica de Matérias-Primas. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. “*Parâmetros físico-químicos do óleo de milho in natura e sob aquecimento calculado pelo programa PROTEUS RMN H1*”. **UEPG Ci. Exatas Terra**, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa, v. 12, n. 2, p. 31-36, 2006.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R. Determinação do índice de Acidez por RMN-H1 do Biodiesel Etílico de Milho. **IN: 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, 2007.

PROGRAMA NACIONAL DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL. Disponível em: www.mma.gov.br/educacao-ambiental/politica...educacao-ambiental/programa-nacio... Acessado em : 13/01/2018

PINHO, M. J. S. ANDRADE, D. D. Educação Ambiental através da reciclagem de óleos residuais em escolas na cidade de Itiúba-BA. **Revista Educação Ambiental em Ação**. Número 61, Ano XVI, Setembro-novembro/2017. Disponível em <http://revistaea.org/artigo.php?idartigo=2896>. Acessado em 13/01/2018

SANIBAL, E. A. A., FILHO, J. M. **Alterações Físicas, Químicas e nutricionais de óleos submetido ao processo de fritura**. **Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas**. USP. 2002. Disponível em <http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>. Acessado em 14/01/2018.

SALLES, F. S. F. **Impacto ambiental causado por óleo vegetal**. 2010. 31f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Gestão Ambiental, Instituto A Vez do Mestre, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: http://www.avm.edu.br/docpdf/monografias_publicadas/k214339.pdf. Acesso em 14/01/2018