



**UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE**

FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



ESTÁGIO LABORAL



**Estudo da estabilidade oxidativa e hidrolítica de vários tipos
de óleos vegetais produzidos na FASOREL SARL**

AUTOR: Nhatave, Alberto Manuel

Maputo, Fevereiro de 2015



**UNIVERSIDADE
EDUARDO MONDLANE**

FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



ESTÁGIO LABORAL



**Estudo da estabilidade oxidativa e hidrolítica de vários tipos
de óleos vegetais produzidos na FASOREL SARL**

AUTOR: Nhatave, Alberto Manuel

SUPERVISORA: Prof.^a Doutora Tatiana Kuleshova

CO-SUPERVISOR: dr. Umesh Pawar

Maputo, Fevereiro de 2015

DEDICATÓRIA

Ao Senhor dos Céus

Que pela sua graça posso olhar para atrás e suspirar com orgulho em gesto de missão cumprida nesta etapa.

Aos meus Pais

Manuel Manasse Nhatave e Preciosa Daniel Guilundo pelo suporte, amor e carinho incondicional em todas as etapas da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Senhor Deus pela vida e amor que serviram de luz para que este grande sonho se tornasse realidade. E que pelo dom de espírito santo sempre me ajudou a ultrapassar vários obstáculos.

Agradeço à minha supervisora Prof. Doutora Tatiana Kuleshova pelos ensinamentos durante o curso, pela sua simplicidade, humildade e atenção dispensada até em momentos impróprios durante a materialização deste sonho.

Ao meu co-supervisor dr. Umesh Pawar pela compreensão, disponibilização do material e por ter acreditado em mim durante todo o estágio.

Agradeço a todos os docentes que serviram de espelho e motivação dia após dia durante o curso. Ao Prof. Doutor Felismino Tocoli por um dia ter-me feito acreditar que eu era muito mais capaz. À Prof. Doutora Fung Dai Kin pela revisão e correcção do trabalho.

Agradeço à empresa FASOREL SARL por ter-me acolhido de mãos abertas para a realização deste trabalho. À dona Angélica Mate e João Mate do Laboratório de Controlo de Qualidade, agradeço pelos ensinamentos, pela simpatia e bondade que contribuíram para que o ambiente de trabalho fosse bastante saudável.

Agradeço aos meus pais pelos nobres ensinamentos que são a minha bússola em todos os momentos da minha vida. Aos meus irmãos (em especial ao Daniel Manuel Nhatave), minha família e à minha querida companheira (Leonor Artur Mavie) por terem-me encorajado a trilhar com mais determinação nesta longa caminhada.

Agradeço a todos colegas do curso, especialmente aos da Química Pura: António Elija, Nelma Catarina, Onizia Cumbana, Rui Felizardo, Gerço Djesse, Ismenio Nhaca, Alexandre Jossias. Agradeço aos meus colegas e amigos Jamal Mbié, Avelino Uamusse, Bartolomeu Viniche. Obrigado a todos os membros do núcleo dos estudantes de Química, especialmente ao meu amigo João Sambo e Josefina Gutemberg.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram e me incentivaram durante a minha formação e não foram mencionados, o meu muito obrigado.

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, **Alberto Manuel Nhatave**, declaro por minha honra que o presente trabalho de licenciatura foi concebido no Departamento de Química, e desenvolvido como Estágio Laboral por mim, com uso dos recursos que se encontram referenciados no trabalho, para além da orientação dada pela supervisora.

Maputo, Fevereiro de 2015

(Alberto Manuel Nhatave)

RESUMO

Estabilidade oxidativa e hidrolítica podem ser definidas como a resistência dos óleos contra o processo de oxidação e hidrólise respectivamente. A estabilidade oxidativa (rancidez oxidativa) ocorre espontaneamente durante o processamento e armazenamento, resultando em alterações dos principais parâmetros de qualidade como a produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos (aldeídos e cetonas). A estabilidade hidrolítica (rancidez hidrolítica) resulta da hidrólise da molécula de triacilglicerídeo, com formação de glicerol e ácidos gordos livres, promovida por humidade e catalisada por enzimas lipases. O presente trabalho de estágio laboral teve como objectivo estudar a estabilidade oxidativa e hidrolítica de vários tipos de óleos vegetais produzidos na FASOREL SAREL, nomeadamente os óleos de palma, soja e girassol, através da determinação de parâmetros quantitativos, tais como: testes de acidez livre, índice de peróxido e humidade. Esses parâmetros serviram igualmente de ferramenta para a determinação da vida de prateleira dos óleos de girassol e soja, onde experimentalmente foi observado que o tempo de vida útil destes dois tipos de óleos foi de três meses. Isto é, após três meses os valores do índice de peróxido foram de 10,17 e 10,09 meq de O₂/Kg para o óleo de soja e girassol respectivamente, ultrapassando o seu valor máximo aceitável pelas normas Moçambicanas. Porém, o óleo de palma apresentou uma boa estabilidade oxidativa, tendo tido um incremento de índice de peróxido de 2,12 meq de O₂/Kg, que corresponde à diferença entre os valores máximo e mínimo observados durante os três meses, sendo que o valor final após os três meses de análises foi de 2,51 meq de O₂/Kg, razão pela qual não se determinou o seu tempo de vida de prateleira. A acidez livre é o parâmetro que manteve mais estabilidade em relação ao índice de peróxido. Nos testes realizados, para os óleos de girassol e soja, a acidez livre não alterou o seu valor, tendo-se verificado apenas uma variação de 0,02% para o óleo de palma, uma vez que chegou a alcançar um valor alto da humidade (0,05%) atendendo e considerando que o valor máximo estabelecido no LCQ da FASOREL é de 0,01%.

GLOSSÁRIO

PET: polietileno de tereftalato

BHA: Butil-hidroxianisol

BHT: Butil-hidroxitolueno

TBHQ: t-butil-hidroquinona

UV: Ultravioleta

N: Normalidade

AGL: Ácidos gordos livres

ppm: Partes por milhão

V: Volume

P: Peso

Δ: Variação dum parâmetro

IP: Índice de peróxido

HU: Humidade

T: Toma ou peso

Kcal: Kilocalorias

LCQ: Laboratório de controlo de qualidade

INNOQ: Instituto Nacional de Normalização e Qualidade

NP: Normas portuguesas

ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA.....	1
AGRADECIMENTOS.....	ii
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	ii
RESUMO.....	iv
GLOSSÁRIO.....	v
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Perguntas de pesquisa.....	2
1.2. Objectivos.....	2
1.2.1. Objectivo geral.....	2
1.2.2. Objectivos específicos:.....	2
1.3. Justificação da escolha do tema.....	2
1.4. Metodologia do trabalho.....	3
CAPITULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Óleos vegetais.....	5
2.2. Composição química dos óleos vegetais.....	5
2.3. Óleo de palma.....	7
2.3.1. Composição química do óleo de palma.....	8
2.4. Óleo de girassol.....	9
2.4.1. Composição química do óleo de girassol.....	10
2.5. Óleo de soja.....	10
2.5.1. Composição química do óleo de soja.....	10
2.6. Antioxidantes.....	11
2.6.1. Sintéticos.....	11
2.6.2. Naturais.....	12

2.7. Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais	14
2.7.1. Autoxidação	15
2.7.2. Fotoxidação	16
2.7.3. Oxidação enzimática	17
2.8. Métodos de análise dos óleos vegetais	17
2.8.1. Índice de peróxido (rancidez oxidativa).....	17
2.8.2. Índice de acidez (rancidez hidrolítica)	18
2.8.3. Determinação do índice de saponificação.....	18
2.8.4. Determinação do índice de iodo.....	18
2.8.5. Determinação da humidade.....	19
2.8.6. Cor do óleo.....	19
2.8.7. Determinação de cinzas.....	19
CAPÍTULO III: DESCRIÇÃO DA EMPRESA FASOREL SARL	20
3.1. Breve historial	20
3.2. Matéria-prima.....	20
3.3. Processamento dos diferentes tipos de óleos vegetais	21
3.3.1. Degomagem	22
3.3.2. Neutralização.....	22
3.3.3. Branqueamento.....	22
3.3.4. Desodorização	23
3.4. Controlo de qualidade	24
CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1. Colheita de amostras	25
4.2. Descrição dos testes realizados	25
4.2.1. Índice de ácidos gordos livres	25
4.2.2. Determinação da humidade.....	28
4.2.3. Índice de peróxido.....	30

CAPÍTULO V: RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. Óleo de soja.....	34
5.2. Óleo de girassol.....	36
5.3. Óleo de palma.....	38
CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.	42
6.1. Conclusões	42
6.2. Recomendações	44
BIBLIOGRAFIA.....	45
ANEXOS.....	A

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Equação da reacção de esterificação para a formação de triglicérides.....	6
Figura 2: Estrutura molecular dos principais ácidos gordos dos óleos vegetais.....	7
Figura 3: Estruturas fenólicas de alguns antioxidantes sintéticos.....	11
Figura 4: Estrutura da molécula dos tocoferóis	13
Figura 5: Posições na estrutura dos ácidos gordos mais propensos à oxidação.....	14
Figura 6: Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica.....	15
Figura 7: Esquema representativo de fotoxidação de lipídeos.....	16
Figura 8: Imagem de alguns tanques de conservação da matéria-prima na FASOREL SARL.	21
Figura 9: Balão volumétrico contendo solução rosa pálida de éter/álcool 1:1 e indicador fenoftaleína, neutralizada com hidróxido de sódio 0,1N.	27
Figura 10: Erlenmeyer contendo uma amostra titulada com hidróxido de sódio a 0,1N.....	27
Figura 11: Imagem da estufa de secagem	28
Figura 12: Imagem de balança analítica e exsiccadores	29
Figura 13: Cor da solução após a adição de iodeto de potássio.....	31
Figura 14: Cor azul-escura verificada após a adição do indicador amido no óleo de girassol	31
Figura 15: Cor amarela esbranquiçada indicadora do ponto final da titulação.....	32
Figura 16: Gráfico dos resultados de determinação de IP do óleo de soja, construído com base nos dados da Tabela 4.....	36
Figura 17: Gráfico dos resultados de IP do óleo de girassol, construído com base nos dados da Tabela 6.....	38
Figura 18: Gráfico dos resultados de IP do óleo de palma, construído com base nos dados da Tabela 8.....	39
Figura 19: Fluxograma da determinação do índice de peróxido.....	B
Figura 20: Fluxograma da determinação da acidez livre	C
Figura 21: Fluxograma de determinação da humidade.....	D

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ácidos gordos no óleo de palma	8
Tabela 2: Níveis aceitáveis de alguns antioxidantes em alimentos	13
Tabela 3: Requisitos químico-físicos de óleos alimentares fortificados.....	19
Tabela 4: Resultados de AGL, IP e HU para o óleo de soja.....	34
Tabela 5: Resultados de variações dos parâmetros de qualidade ocorridas no óleo de soja ...	34
Tabela 6: Resultados de AGL, IP e HU para o óleo de girassol.....	36
Tabela 7: Resultados de variações dos parâmetros de qualidade ocorridas no óleo de girassol	37
Tabela 8: Resultados de AGL, IP e HU para o óleo de palma.....	38
Tabela 9: Resultados de variações dos parâmetros de qualidade ocorridas no óleo de palma	38
Tabela 10: Quantidades percentuais de alguns ácidos graxos em diferentes tipos de óleos....	40
Tabela 11: Quadro resumo dos resultados obtidos nas análises dos três tipos de óleos.....	41

ÍNDICE DE TABELAS DOS ANEXOS

Tabela I: Vantagens e desvantagens de antioxidantes	A
Tabela II: Composição percentual dos ácidos gordos nos óleos vegetais	A
Tabela III: Resultados obtidos nas análises das amostras do óleo desodorizado de soja	E
Tabela IV: Resultados obtidos nas análises das amostras do óleo desodorizado de girassol ...	G
Tabela V: Resultados obtidos nas análises das amostras do óleo desodorizado de palma	H

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1: Expressão matemática de cálculo do factor de correcção da normalidade de NaOH 0,1N.	26
Equação 2: Expressão matemática de cálculo da acidez livre	28
Equação 3: Expressão matemática de cálculo da humidade	29
Equação 4: Expressão matemática de cálculo do factor de correcção de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	31
Equação 5: Expressão matemática de cálculo do índice de peróxido.....	32

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

Óleos vegetais são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicos), de origem vegetal, formados principalmente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos gordos, denominados triglicerídeos (Reda *et al*, 2007). Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas, sendo que aproximadamente 2/3 são usados em produtos alimentícios, fazendo assim parte integrante da dieta humana. Só em Moçambique (Sutton, 2014), as pequenas e médias empresas produzem diariamente cerca de 100 toneladas de diversos tipos de óleos vegetais destinados ao consumo interno.

Face a tanta demanda de procura destes produtos alimentares, tem-se exigido o uso de métodos analíticos capazes de assegurar um padrão aceitável e um controlo rigoroso de qualidade desses produtos. Todavia, a qualidade final de um óleo depende de todas as etapas envolvidas na produção do mesmo. Essas etapas incluem desde o cultivo, a extracção, a refinação, o armazenamento e o transporte. Porém, uma das principais causas de deterioração dos óleos vegetais é a ocorrência de reacção de oxidação (rancidez oxidativa) e reacção de hidrólise (rancidez hidrolítica) durante o armazenamento. Actualmente a grande maioria dos óleos comercializados são envasados em embalagens PET (polietileno de tereftalato) (Datamark, 2006 citado por Fuentes, 2011). Embora elas sejam boa barreira contra o oxigénio, o produto fica mais exposto à luz, provocando a humidade e afectando a sua estabilidade contra a hidrólise. Por sua vez, o óleo em contacto com espécies reactivas de oxigénio pode ocorrer reacção oxidativa conduzindo à formação de vários produtos primários e secundários, que resultam na alteração dos principais parâmetros de controlo de qualidade, como cor, sabor, aroma e valor nutritivo, afectando a adequação ao consumo (Reda *et al*, 2007).

As alterações na qualidade sensorial, que se deve à produção de sabores e odores desagradáveis oriundos da oxidação lipídica, definem o prazo de validade de diversos produtos alimentícios processados, além de provocar outras alterações que irão afectar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos gordos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos potencialmente tóxicos, logo, a estabilidade oxidativa é um importante indicador para determinar a qualidade do óleo e sua vida de prateleira (Choe Min, 2006 citado por Fuentes, 2011).

1.1. Perguntas de pesquisa

- Que implicações qualitativas terá o tempo de armazenamento de diferentes tipos de óleos vegetais na estabilidade oxidativa?
- Qual será o comportamento dos diferentes indicadores de qualidade ao longo do tempo?
- Será que a variação de um dos parâmetros (indicadores de qualidade) poderá afectar a estabilidade dos outros?

1.2. Objectivos

1.2.1. Objectivo geral

- Estudar a estabilidade oxidativa e hidrolítica de vários tipos de óleos vegetais produzidos na FASOREL SARL

1.2.2. Objectivos específicos

- Determinar o índice de peróxido, humidade e índice de ácidos gordos livres em óleo de soja, óleo de girassol e óleo de palma;
- Determinar o seu tempo de vida de prateleira;
- Comparar os resultados obtidos.

1.3. Justificação da escolha do tema

A estabilidade dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos gordos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Por sua vez, estabilidade oxidativa dos óleos está directamente relacionada com o tipo de estrutura de ácidos gordos e as condições de armazenamento. O número e a natureza das insaturações presentes, o tipo de interface entre o óleo e o oxigénio, a exposição à luz e ao calor, a presença de pró-oxidantes (ex. iões metálicos de transição) ou de antioxidantes, são factores determinantes para a estabilidade oxidativa dos óleos (Frankel *et al*, 1994 citado por Fuentes, 2011).

Portanto, segundo Barbosa (2009), o índice de peróxido (rancidez oxidativa) é um bom indicador de qualidade em óleos e gorduras processados, pois permite avaliar o grau de oxidação do produto. O primeiro produto formado pela oxidação de uma substância gorda é um hidroperóxido. Os hidroperóxidos são instáveis, decompondo-se rapidamente em vários compostos carbonílicos. Essa decomposição é espontânea à temperatura ambiente, sendo acelerada quando a temperatura aumenta. Além da rancidez oxidativa, a humidade pode causar rancidez hidrolítica, provocando a hidrólise dos triacilgliceróis gerando o glicerol e ácidos gordos. Com essa deterioração o óleo vegetal torna-se impróprio para o consumo, onde a sua ingestão pode provocar doenças cardiovasculares. Por razões acima mencionadas, foram determinados os seguintes parâmetros de estabilidade: acidez livre, índice de peróxido e humidade, de forma a observar o comportamento dos mesmos durante o tempo.

1.4. Metodologia do trabalho

A elaboração do presente trabalho consistiu nas seguintes etapas:

➤ **Revisão bibliográfica ligada com o tema**

A revisão bibliográfica do presente trabalho foi feita com base nos manuais disponíveis na biblioteca, consulta de normas do INNOQ, leitura de manuais electrónicos, artigos científicos e revistas electrónicas, teses e dissertações, que serviram de suporte para os seguintes processos:

- Definição do tema do trabalho por realizar e a sua delimitação;
- Elaboração das perguntas de pesquisa e consequente definição dos objectivos geral e específicos;
- Apresentação da justificação da escolha do tema que indica a sua relevância do estudo.

➤ **Realização dos ensaios tecnológicos**

A realização dos ensaios tecnológicos, ou seja, a parte experimental consistiu em:

- Recolha de dados e parâmetros máximos e mínimos no controlo de qualidade;
- Colheita das amostras dos três tipos de óleos em estudo;

- Realização de teste de humidade, índice de ácidos gordos livres e índice de peróxidos de sete em setedias para o óleo de soja, palma e girassol durante três meses.

➤ **Análise e discussão dos resultados obtidos**

A análise e discussão dos resultados obedeceram à seguinte ordem:

- Após a obtenção dos resultados experimentais dos testes de humidade, índice de ácidos gordos livres e índice de peróxidos, fez-se a análise de acordo com o grau de variação dos resultados e apresentação de fundamentos teóricos com base no material teórico descritos na revisão bibliográfica.

➤ **Elaboração do relatório final**

A elaboração do relatório final fez-se com base nas fases acima citadas obedecendo às regras de elaboração do relatório definidas na Faculdade de Ciências e Departamento de Química.

CAPITULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos vegetais

Os óleos comestíveis representam uma das principais fontes de energia utilizadas pelo homem na preparação de sua alimentação diária. No alimento preparado os óleos comestíveis podem ser adicionados como ingrediente ou usados no processo de fritura, onde podem desenvolver características de odor, sabor, cor e textura que tornam os alimentos mais atraentes para o consumo. Sendo que uma parte do óleo utilizado como meio de transferência de calor é absorvida pelo alimento no processo de fritura por exemplo, o óleo torna-se um ingrediente do produto de consumo humano quase diário (Tofanini, 2004). De acordo com o INNOQ (2012), óleos vegetais são gêneros alimentares compostos de glicerídeos de ácidos gordos de origem vegetal obtidos por procedimentos mecânicos de expulsão, prensagem e extracção com solventes e/ou submetidos a refinação de modo a torna-los aptos para o consumo humano. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos, como fosfatídeos insaponificáveis e ácidos gordos livres.

No entanto, embora o processamento dos óleos vegetais longo e custoso é preciso que todas as etapas sejam feitas efectivamente, isto é: “os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refinagem cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade por remoção de alguns componentes tais como: ácidos gordos livres, proteínas, corantes naturais, humidade e compostos voláteis e inorgânicos” (Moretto e Feet, 1998, citado por Gambarra, 2008).

2.2. Composição química dos óleos vegetais

Os óleos são formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos gordos. Os triacilgliceróis (ilustrados na Equação 1) são compostos lipossolúveis, à temperatura ambiente possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos.

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos gordos livres; tocoferol

(importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas. Os óleos oriundos de frutos, como o azeite de oliva, são denominados azeites. Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente; porém as gorduras naturais e as que são provenientes de tratamentos químicos são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos gordos saturados (após ao processo de hidrogenação para o caso de gorduras provenientes de tratamentos químicos).

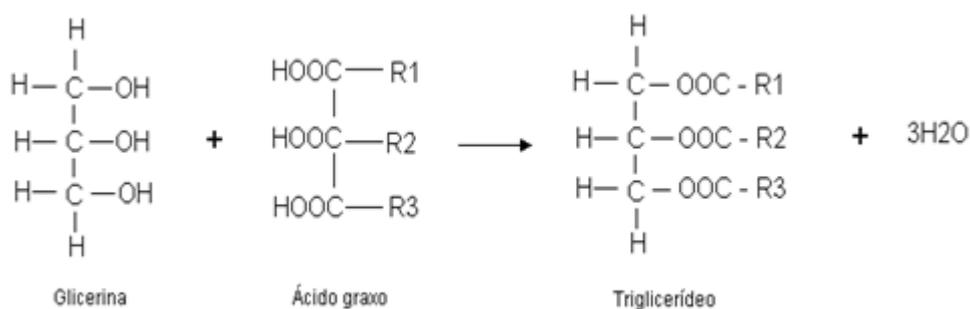


Figura 1: Equação da reação de esterificação para a formação de triglicerídeos (fonte: Barbosa, 2009)

Conforme Reda (2007), gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, uma vez que são sólidos à temperatura ambiente possuem maior ponto de fusão. De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente). Os ácidos gordos que compõem os glicerídeos diferenciam-se entre si pelo comprimento da cadeia carbônica, pelo grau de insaturação, pela isomeria geométrica das estruturas (cis e trans) e pela posição das insaturações ao longo da cadeia. Em virtude disso, apresentam características físicas e químicas diferentes, tais como: ponto de fusão, ponto de ebulição e índice de refração. Os ácidos gordos encontrados na natureza apresentam um número variável de carbonos, porém sempre em número par, com exceção do ácido penta-decanóico (15 carbonos), o ácido margárico (17 carbonos) e o ácido isovaleriânico (5 carbonos). “Do ponto de vista de isomeria geométrica, os ácidos gordos presentes na natureza, encontram-se exclusivamente na forma cis, sendo a forma trans resultado de tratamentos químicos, físicos ou físico-químicos” (Barbosa, 2009). Tal como ilustra a Figura 2, a maioria dos ácidos gordos de óleos comestíveis possui uma cadeia carbônica de 16 a 18 carbonos.

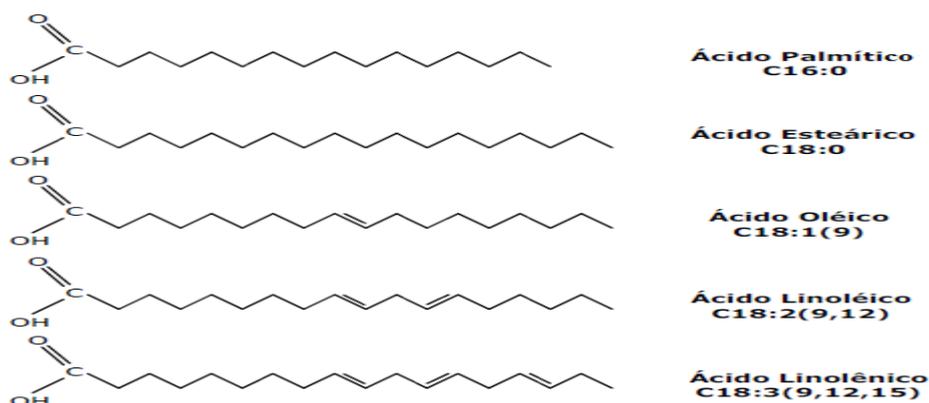


Figura 2: Estrutura molecular dos principais ácidos gordos dos óleos vegetais (fonte: Gambarra, 2008).

As duplas ligações insaturadas nos óleos vegetais impedem a rotação livre dos átomos gerando os isómeros nas configurações cis, que é a mais comum entre os ácidos gordos dos óleos vegetais. “Ácidos gordos são geralmente representados pelo símbolo Cx: y(z), em que Cx indica o número de átomos de carbono que forma a cadeia linear; y e z indicam a quantidade de ligações duplas existentes na molécula e sua(s) posição(ões), respectivamente” (Moretto e Feet, 1998 citado por Gambarra, 2008). De acordo com o grau da saturação da cadeia carbónica, os óleos vegetais dividem-se da seguinte forma:

- Óleos com altos teores de ácidos gordos saturados são: palma e algodão;
- Os óleos com altos teores de ácidos gordos monoinsaturados são: oliva, amendoim, arroz e canola;
- Os óleos com alto teor de ácidos gordos poliinsaturados são: girassol, soja e milho.

Os dois principais óleos vegetais processados e usados na indústria alimentícia são o óleo de soja e o óleo de palma. Como segundo grupo encontram-se os óleos de canola, girassol e milho. Os óleos de algodão, amendoim e coco fazem parte do terceiro grupo de óleos vegetais mais usados (Reda, 2007).

2.3. Óleo de palma

O óleo de palma é um óleo comestível, extraído da polpa da fruta da palmeira cujo nome científico é *Elaeis Guineensis* (RSPO, 2013). No começo do século XV foi introduzida em alguns países da África, Sudeste Asiático e América Latina, todos ao longo da zona

equatorial. Foi introduzida na Malásia em 1870, como planta ornamental. Somente em 1917 é que passou a ser plantada comercialmente, de forma sistemática. A grande expansão do óleo de palma ocorreu nos anos 60, quando o governador da Malásia investiu em um forte programa de diversificação e desenvolvimento agrícola. O óleo de palma bruto é uma das fontes naturais mais ricas em carotenóides, com concentrações de aproximadamente 700 a 1000 ppm, principalmente beta-carotenos e alfa-carotenos. É rico em vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis).

Possui coloração levemente amarelo avermelhado. Está entre os óleos mais produtivos do mundo, sendo que aproximadamente 80% da produção mundial é destinada à aplicação alimentícia, e os outros 20% restantes para finalidades não alimentícias. Dentre as finalidades alimentícias pode-se citar as margarinas, sorvetes, bolachas, etc. A palma também produz palmiste, óleo extraído do caroço da fruta, cujas propriedades e especificações são bastante similares com as do óleo de coco.

Dois tipos de óleo são obtidos dos frutos da palmeira oleaginosa:

- O óleo de palma (extraído da polpa);
- O óleo de palmiste (extraído da amêndoa).

2.3.1. Composição química do óleo de palma

Os ácidos gordos presentes no óleo de palma encontram-se distribuídos de forma desigual, cuja maior proporção encontra-se no ácido palmítico. Mas é considerado um óleo balanceado em ácidos gordos, já que contém proporções praticamente iguais de ácidos gordos saturados (palmítico C_{16} 44% e esteárico C_{18} 4,5%) e insaturados (oléico $C_{18=1}$ 41% e linoléico $C_{18=2}$ 9,5%). Através do refino do óleo bruto de palma, se obtém o óleo refinado, o qual, embora com menor conteúdo de carotenoides que o óleo de palma bruto, mantém as mesmas características em relação à estabilidade oxidativa, devido a sua proporção de ácidos gordos, conforme mostram os dados da Tabela 1 (Rodrigues, 1996; Bracco, 1981, citado por Curvelo 2010). A principal diferença entre o óleo de palma e o de palmiste está no teor de ácido palmítico e de ácido oleico.

Tabela 1: Composição de ácidos gordos no óleo de palma

Ácido graxo (%)	Nome comum	Óleo de Palma (%)
C ₁₂	Láurico	0 – 0,2
C ₁₄ (14:00)	Mirístico	0,8 – 1,3
C ₁₆ (16:00)	Palmítico	43,1 – 46,3
C ₁₆₌₁ (16:1)	Palmitoléico	Traço – 0,3
C ₁₈ (18:00)	Estearico	4,0 – 5,5
C ₁₈₌₁ (18:1)	Oléico	36,7 – 40,8
C ₁₈₌₂ (18:2)	Linoléico	9,4 – 11,9
C ₁₈₌₃ (18:3)	Linolênico	0,1 – 0,4
C ₂₀ (20:00)	Araquídico	0,1 – 0,4
Saturados		50,2
Monoinsaturados		39,2
Polinsaturados		10,5

Fonte: Edem, 2002, citado por Curvelo 2010

2.4. Óleo de girassol

O girassol, do grego Hélios, para Sol, e Anthus, para flor, é a mais pura tradução de uma flor que gira procurando o sol a todo instante (Domingos, 2011). Originário da América do Norte, o girassol era utilizado como alimento pelos índios americanos. Ao ser introduzido na Europa e na Ásia, no século XVI, a beleza da flor conquistou espaço como planta ornamental e hortaliça. O potencial do girassol como óleo vegetal foi descoberto pelos russos. Hoje em dia, a planta é cultivada em todos os continentes. O óleo de girassol é considerado um produto nobre devido as suas boas qualidades nutricionais. Possui alto teor de ácido linoléico e de vitamina E. É um óleo límpido, de cor amarela dourado, com odor e sabor suave característico. É bastante utilizado para a preparação de alimentos, tais como saladas.

Há dois tipos de girassol cultivados comercialmente: os cultivares com “baixo teor de óleo” e aqueles com “alto teor de óleo”. Os primeiros são originários da América do Norte, com plantas que crescem até uma altura de 2,4 a 3,6 metros, têm maturação tardia, sementes compridas, com estrias, teor de óleo menor que 30%, e são consumidas “in natura” ou no preparo de ração para aves. O segundo tipo de girassol, na sua maioria de origem russa, apresenta ciclo de maturação precoce, sementes pequenas, de cor preta, contendo acima de 40% de óleo, cujo seu processamento é feito para a obtenção de óleo comestível (Connor, 1997 citado por Telles, 2006).

2.4.1. Composição química do óleo de girassol

O óleo de girassol apresenta alta concentração de ácidos gordos insaturados, principalmente linoléico e oléico, baixo teor de ácido linolênico e, em torno de 15% de ácidos gordos saturados principalmente palmítico e esteárico (Balla *et al.*, 1997 citado por Telles, 2006). O elevado teor de ácidos gordos insaturados torna o óleo de girassol adequado do ponto de vista nutricional, já o baixo teor de ácido linolênico favorece o armazenamento do óleo mantendo sua qualidade.

A composição em ácidos gordos é afectada pela temperatura média durante o cultivo, isto é, quanto mais baixa a temperatura durante a época de maturação do grão no campo, maior será o teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo.

2.5. Óleo de soja

A soja é uma leguminosa domesticada pelos chineses há cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e húmidas, junto aos juncos nas proximidades dos lagos e rios da China Central (Reda *et al.*, 2007). Há três mil anos, a soja espalhou-se pela Ásia, onde começou a ser utilizada como alimento.

Foi no início do século XX que a soja passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos.

O óleo de soja é o mais utilizado no mundo. Apresenta cor levemente amarelada, límpida, com odor e sabor suave característico. É bastante utilizado no ramo alimentício, tanto domiciliar quanto na indústria. Apresenta alto teor de ácido linoléico, além de ácido oléico e ácido linolênico.

2.5.1. Composição química do óleo de soja

As sementes de soja também são fonte de óleo de altíssima qualidade, com teor em torno de 18% no grão. O óleo se caracteriza por ser rico em ácidos gordos insaturados (aproximadamente 85% do total), mais especificamente ácido palmítico (variação entre 7 – 14%), ácido oléico (faixa de 19 – 30%), ácido linoléico (entre 44 – 62%) e ácido linolênico (entre 4 – 11%). O óleo se caracteriza também por ter vários componentes menores que

podem ser recuperados durante o processo de refinagem. Estes incluem os fosfolipídios recuperados como lecitina (que é usada comercialmente tanto como emulsionante quanto como lubrificante em diversas atividades econômicas, como na indústria farmacêutica ou alimentar. Por exemplo, é utilizada como emulsionante em chocolates e na produção de revestimento para alimentos) e borra (que é usada na produção de sabão).

2.6. Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias que quando presentes nos alimentos a determinadas concentrações retardam ou inibem a oxidação de substratos oxidáveis (Hallewell, 2001 citado por Pereira, 2010). Estão naturalmente presentes em óleos de origem vegetal e incluem os tocoferóis, tocotrienóis, proteínas, enzimas e uma variedade de moléculas que podem ser obtidos de forma sintética (Kraujalyte, 2011).

2.6.1. Sintéticos

Os antioxidantes sintéticos mais usados são os compostos fenólicos, como por exemplo o butil-hidroxianisol (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT), o t-butil-hidroquinona (TBHQ) e os ésteres do ácido gálico (Pokorný, 1991 citado por Pereira, 2010). A estrutura fenólica destes compostos (Figura 3) permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem-se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação (Ramalho, 2006).

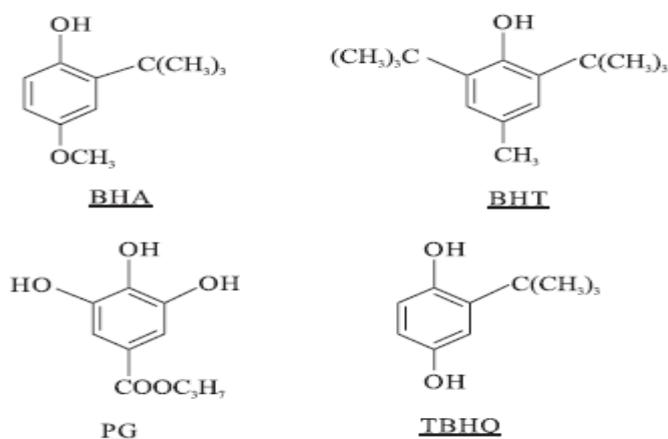


Figura 3: Estruturas fenólicas de alguns antioxidantes sintéticos (Ramalho, 2006).

O BHA é um antioxidante mais efectivo no retardamento da oxidação em gorduras animais que em óleos vegetais (Pereira, 2010). Apresenta pouca estabilidade sob temperaturas elevadas, mas é efectivo no controlo de oxidação de ácidos gordos de cadeia curta, como, por exemplo, os que estão contidos em óleo de coco e de palma.

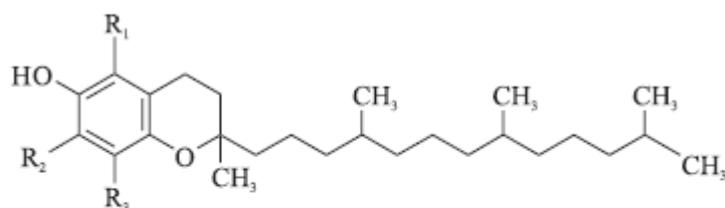
O antioxidante BHT tem propriedades similares aos do BHA, porém, enquanto o BHA é um sinergista para propilgalatos, o BHT não possui a mesma característica. O BHA e o BHT são sinergistas entre si. O BHA age como sequestrador de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais BHA.

O TBHQ é considerado em geral mais eficaz em óleos vegetais que o BHA ou BHT. Em relação à gordura animal, é tão efectivo quanto o BHA e mais efectivo que o BHT. O TBHQ é considerado também o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados. Ácido cítrico e TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais (De Man, 1999 citado por Pereira, 2010).

2.6.2. Naturais

Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados os tocoferóis, ácidos fenólicos e extractos de plantas como alecrime sálvia (plantas que contêm grandes quantidades de flavonoides) (Ramalho, 2006).

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos gordos insaturados. Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e actualmente são fabricados por síntese. Na Figura 4 estão apresentados os 4 tipos de tocoferóis onde a sua diferença reside na localização do radical metilo no anel (α , β , γ , δ). A actividade antioxidantedos tocoferóis é principalmente devido à capacidade de doar seushidrogénios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia.



α - tocoferol: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

β - tocoferol: $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = H$

γ - tocoferol: $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = CH_3$

δ - tocoferol: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$

Figura 4: Estrutura da molécula dos tocoferóis (Ramalho, 2006).

Vários estudos têm sido realizados para a determinação do potencial biológico de cada tipo de tocoferóis, sendo que vários autores observam diferentes comportamentos desses antioxidantes quando aplicados em diferentes temperaturas e concentrações dos tocoferóis. Estudos toxicológicos têm demonstrado a possibilidade destes antioxidantes apresentarem efeito carcinogénico em experiências com animais, portanto, diversas instituições têm apresentado os níveis máximos que podem ser aplicados em alimentos. Em Moçambique, uma das instituições que faz a avaliação e estabelece os limites máximos aceitáveis (e aplicáveis) de alguns parâmetros em produtos alimentares é o INNOQ (Tabela 2). A nível internacional pode se destacar a OMS (*Organização Mundial da Saúde*), FAO (*Food and Agriculture Organization*) e alguns organismos de normalização, como por exemplo a ISO (*International Organization for Standardization*).

Tabela 2: Níveis aceitáveis de alguns antioxidantes em alimentos

Tipo de aditivo	Quantidade máxima (mg/Kg)
Galato de propil	100,0
Terc-butilhidroquinona (TBHQ)	120,0
Butil-hidroxianisol (BHA)	175,0
Butil-hidroxitolueno (BHT)	75,0
Combinação de galatos BHA, BHT e TBHQ	200,0

Fonte: INNOQ, 2012

2.7. Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais

A estabilidade oxidativa, segundo Fuentes (2011) é definida como a resistência dos óleos contra o processo de oxidação. Os processos de oxidação em alimentos são responsáveis pela redução da vida de prateleira das matérias-primas e dos produtos industrializados levando a importante perda económica. A rancidez ocorre principalmente durante o processamento e armazenamento, resultando em alterações dos principais parâmetros de qualidade como a cor, produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos (*off flavors* e *off odors*).

Os óleos vegetais compostos por ácidos gordos que apresentam polinsaturações (Figura 5), são mais propensos a processos oxidativos, principalmente aqueles com proporções variáveis dos ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (Knothe, 2006 citado por Melo, 2010). A velocidade das reacções de oxidação para estas moléculas depende do número e da posição das duplas ligações.

A oxidação dos lipídios pode ocorrer através em três tipos de mecanismos, nomeadamente:

- Autoxidação
- Fotoxidação
- Rota da lipoxigenase

O mecanismo de autoxidação é basicamente explicado por envolver reacções de radicais livres, enquanto a fotoxidação e a rota da lipoxigenase diferem da autoxidação apenas no estágio de iniciação.

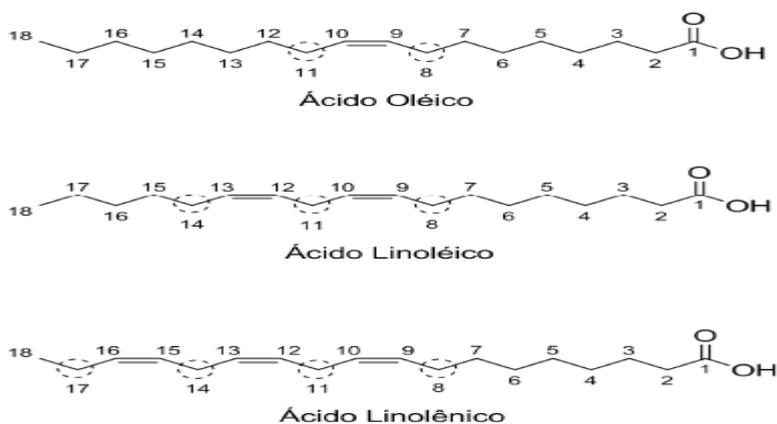
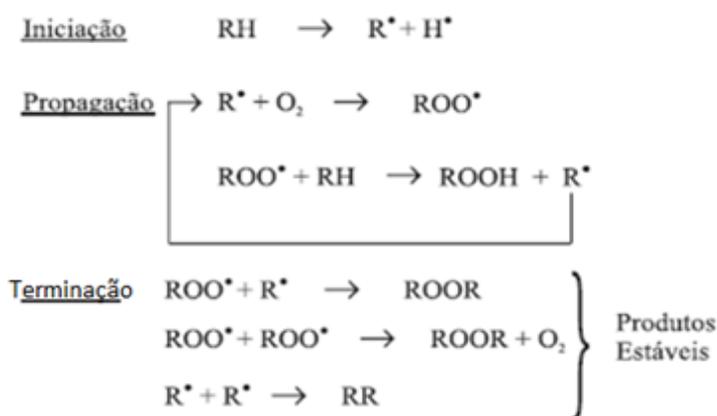


Figura 5: Posições na estrutura dos ácidos gordos mais propensos a oxidação (Dantas, 2010 citado por Melo, 2010).

2.7.1. Autoxidação

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (Ramalho, 2006). A autoxidação ocorre basicamente quando as duplas ligações dos ácidos gordos insaturados da molécula de gordura reagem com o oxigénio atmosférico (como é ilustrado na Figura 6), obedecendo às etapas de iniciação, propagação e terminação. É uma reacção quase espontânea favorecida por altas temperaturas, incidência de luz, presença de metais pró-oxidantes e grande concentração de duplas ligações.



Onde: RH – ácido gordo insaturado; R* - Radical livre;
 ROO* - Radical peróxido e ROOH – Hidroperóxido

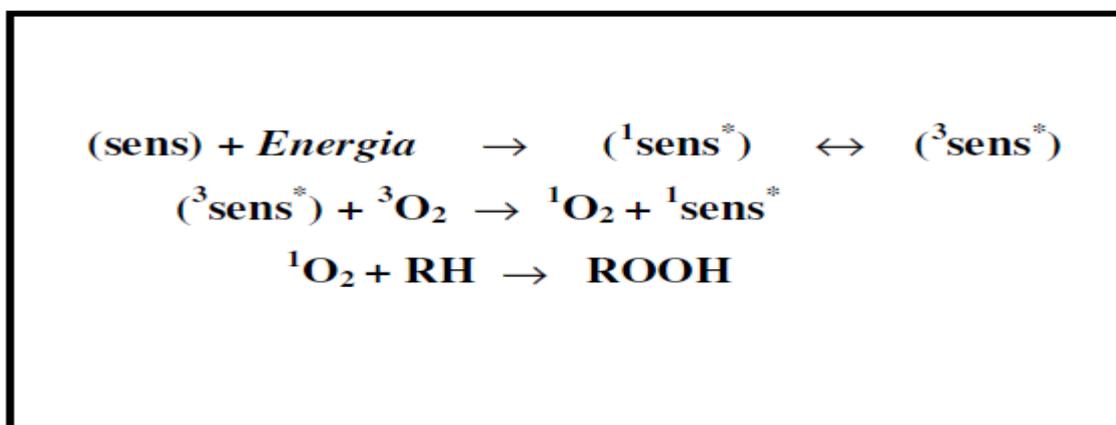
Figura 6: Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica (Ramalho, 2006).

- **Iniciação:** ocorre a formação dos radicais livres do ácido gordo devido à retirada de um hidrogénio do carbono alílico na molécula do ácido gordo, em condições favorecidas por luz e calor.
- **Propagação:** os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigénio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos gordos presentes. Os radicais livres formados actuam como propagadores da reacção, resultando em um processo autocatalítico.
- **Terminação:** dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis)

2.7.2. Fotoxidação

O mecanismo da fotoxidação ocorre de forma diferenciada da autoxidação mediada por radicais livres e utiliza uma rota alternativa na formação de hidroperóxidos (Fuentes, 2011). A oxidação ocorre na presença de componentes naturalmente presentes no sistema lipídico e em presença de luz. Estes componentes são conhecidos como fotossensibilizadores ou cromóforos, devido à sua capacidade de capturar e concentrar energia luminosa através de electrões que se encontram ao redor do núcleo atómico desses componentes.

A fotoxidação é a reacção directa da luz activada e do oxigénio singlete com ácidos gordos insaturados formando hidroperóxidos. A fotoxidação ocorre devido à presença de moléculas fotossensíveis (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que podem absorver energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e na região da radiação ultravioleta (UV) tornando-se electronicamente excitadas e capazes de sensibilizar fotoquimicamente radicais livres e transferir essa energia para o oxigénio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) e estabelecendo a fase inicial da fotoxidação. O esquema geral é representado na Figura 7.



Onde:

Sens = Sensibilizador; ${}^1\text{sens}^*$ = sensibilizador excitado; ${}^3\text{sens}^*$ = sensibilizador excitado triplete; ${}^3\text{O}_2$ = O_2 triplete; ${}^1\text{O}_2$ = O_2 singlete; RH = lipídio insaturado; ROOH = hidroperóxido.

Figura 7: Esquema representativo de fotoxidação de lipídios (Zamziabe, 1999 citado por Telles, 2006).

Num segundo momento, o oxigénio singlete, como é mais reactivo e instável que o oxigénio no estado fundamental, reage directamente com os electrões das duplas ligações dos ácidos gordos poliinsaturados para formar hidroperóxidos diferentes dos que são observados na ausência de luz e desensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos.

2.7.3. Oxidação enzimática

A oxidação por via enzimática ocorre pela acção das enzimas lipoxigenases que actuam sobre os ácidos gordos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigénio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada (Ramalho, 2006). O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reacções degradativas.

2.8. Métodos de análise dos óleos vegetais

2.8.1. Índice de peróxido (rancidez oxidativa)

O índice de peróxido é um indicador muito sensível no estado inicial da oxidação, tem como consequência a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos gordos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor-odor forte e desagradável (Alencar, 2006). Na Tabela 3 estão ilustrados os índices máximos de alguns parâmetros quantitativos dos óleos vegetais estabelecidos pelo INNOQ, onde, por exemplo, o índice de peróxido é expresso em miliequivalentes de O₂ por kg da amostra. Segundo Silva *et al* (1998), citado por Alencar (2006), a oxidação lipídica é um fenómeno espontâneo e inevitável, com implicação directa no valor comercial quer dos corpos gordos, quer de todos os produtos que a partir deles são formulados, sendo que a peroxidação constitui a principal causa da deterioração dos corpos gordos (lipídios e matérias gordas). É a principal causa da deterioração de óleos e gorduras, e os hidroperóxidos formados a partir da reacção entre o oxigénio e os ácidos gordos insaturados são produtos primários. Embora os compostos resultantes da oxidação não apresentem sabor nem odor, são rapidamente decompostos, mesmo à temperatura ambiente, em aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, ésteres, furanos e lactonas, ocasionando sabor e odor desagradáveis nos óleos e gorduras.

2.8.2. Índice de acidez (rancidez hidrolítica)

O índice de acidez revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, uma vez que, com o tempo, pode ocorrer o fenómeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos gordos livres (Tofanini, 2004). Esse índice expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres por grama da amostra. A neutralização desses ácidos livres com soluções alcalinas é geralmente utilizada para a maioria dos óleos após a extracção. De acordo com Perreira (2010), em cereais e derivados, a rancidez hidrolítica pode ocorrer durante o armazenamento inadequado, nas operações de processamento e no produto final, e a actividade da lípase está concentrada na camada mais externa dos grãos.

O óleo bruto extraído de grãos pode apresentar alto percentual de ácidos gordos livres devido aos danos qualitativos ocorridos no campo ou durante o armazenamento (O'Brien, 2004). Este parâmetro é monitorado durante todo o processamento de óleos e gorduras, uma vez que identifica problemas potenciais para os quais podem ser iniciadas acções correctivas.

2.8.3. Determinação do índice de saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e/ou gordura (Tofanini, 2004). É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra. O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos gordos de alto e baixo peso molecular. O índice de saponificação não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes.

2.8.4. Determinação do índice de iodo

O índice de iodo é a medida da insaturação que classifica óleos, gorduras e é utilizado como controle de alguns processamentos (Tofanini, 2004). Esse índice é baseado no facto de que iodo e outros halogéneos se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos gordos.

2.8.5. Determinação da humidade

Durante o processo de refino de óleos comestíveis tem-se a preocupação de eliminar ao máximo a humidade adquirida em algumas fases do processo, com a finalidade de preservar as características do produto final por um longo período de tempo (Tofanini, 2004). A presença da humidade nos óleos e o calor favorecem a activação de enzimas que hidrolisam rapidamente o óleo, produzindo um aumento considerável da acidez livre gerando um odor e sabor desagradável de ranço. Além destas condições também perdem componentes alimentícios valiosos como vitaminas, antioxidantes.

2.8.6. Cor do óleo

A cor e aparência de óleos e gorduras, segundo O'Brien (2004), não são monitoradas somente devido ao carácter visual, mas também por estarem relacionados ao custo de processamento e qualidade do produto final. A maioria dos óleos apresenta coloração vermelho-amarelada sendo consequência da presença de carotenóides e clorofila.

2.8.7. Determinação de cinzas

Resíduo por incineração ou cinza é o nome dado ao resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a 550 °C (Tofanini, 2004). Nem sempre este resíduo representa toda a substância inorgânica presente na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento.

Tabela 3: Requisitos químico-físicos de óleos alimentares fortificados

Item	Característica	Quantidade máxima
1	Índice de peróxido (miligramas de O ₂ /Kg)	10,0
2	Material insaponificável (% m/m)	1,5
3	Acidez (% m/m)	0,6
4	Humidade e outros materiais voláteis a 105°C (%m/m)	0,2

Fonte: INNOQ, 2012

CAPÍTULO III: DESCRIÇÃO DA EMPRESA FASOREL SARL

3.1. Breve historial

A indústria de óleos e sabões actualmente designada FASOREL SARL foi fundada em 1966 quando pequenas e médias empresas que operavam na área dos óleos e sabões juntaram seus capitais para formarem uma e única organização que nessa altura foi denominada FASOL. Dois anos após a proclamação da independência total e completa de Moçambique a empresa passou para gestão estatal. Com a evolução do mercado de óleos e sabões e a crescente demanda da procura, houve uma privatização passando assim a deter de um capital nacional e estrangeiro. Já em 2006, houve uma fusão da FASOL e uma outra empresa chamada Propapel (indústria de papel) passando, desta feita, a designar-se FASOREL SARL. Localiza-se na avenida da União Africana, n° 7752 na província de Maputo, cidade da Matola.

A FASOREL SARL actualmente conta com cerca de 150 trabalhadores e os seguintes blocos administrativos:

- Administração
- Direcção comercial
- Direcção financeira
- Direcção fabril
- Direcção de aprovisionamento
- Direcção de recursos humanos

Sendo que o laboratório de controlo de qualidade, a saboaria, refinaria e as demais secções operacionais derivam da direcção fabril.

3.2. Matéria-prima

A matéria-prima é importada sob forma de óleo bruto, maioritariamente proveniente de Brasil e África do Sul, é armazenada e subsequentemente refinada de forma a estabelecer as normas de qualidade internacional para o seu consumo. Portanto, após a atracagem do navio cargueiro, o óleo bruto é envasado em tanques de conservação de forma que, os camiões

(cargueiros) possam prosseguir com o transporte para a empresa FASOREL SARL. No entanto, é sempre colhida uma amostra do óleo bruto antes de se envasar o óleo contido no caminhão para os tanques de armazenamento do óleo cru da empresa de forma a se determinar a qualidade com a qual a matéria-prima chega até à empresa.



Figura 8: Imagem de alguns tanques de conservação da matéria-prima na FASOREL SARL.

3.3. Processamento dos diferentes tipos de óleos vegetais

O processamento dos óleos vegetais, ou seja, a refinação tem como finalidade a melhoria da aparência, odor e sabor do óleo bruto, por meio da remoção dos compostos indesejáveis tais como:

- Substâncias coloridas: clorofila, xantofila e carotenoides;
- Substâncias inorgânicas: sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos, dentre outros minerais;
- Substâncias voláteis: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e esterres de baixo peso molecular;
- Substâncias coloidais: fosfatídeos e produtos da sua decomposição;
- Ácidos gordos livres e seus sais, ácidos gordos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- Humidade.

Duma forma geral, o processo de refinação do óleo bruto dos óleos de palma, soja e girassol compreendem as etapas descritas em 3.3.1 à 3.3.4 (com exceção do óleo de palma que não passa pela etapa de neutralização).

3.3.1. Degomagem

Este processo tem como finalidade a remoção dos fosfatídeos do óleo bruto (dentre eles a lecitina para o óleo de soja), as proteínas e substâncias coloidais. Este processo reduz a quantidade da substância alcalina a ser utilizado durante a subsequente etapa da neutralização. A empresa FASOREL SARL utiliza de 0,1 a 0,4% de ácido fosfórico numa concentração de 85%, que é misturado com o óleo bruto, uma vez que, remove cerca de 90% das gomas em relação a degomagem com água que só remove 70 a 80% dos fosfatídeos. A separação das gomas é feita por centrifugação.

3.3.2. Neutralização

O processo da neutralização tem como finalidade a remoção de ácidos gordos livres e seus sais, ácidos gordos oxidados, lactonas, acetais e polímeros resultantes da decomposição de glicerídeos. A solução de hidróxido de sódio é adicionada ao óleo após o aquecimento à temperatura de 65°C a 90°C. O óleo neutralizado é separado da “borra” por centrifugação. O sabão gerado neste processo é chamado de soap stock (ou borra), que é tratado e comercializado para fins do uso doméstico.

O óleo neutralizado é submetido a uma ou duas lavagens com porções de 10% a 20% de água aquecida à temperatura de 80°C a 90°C e centrifugado novamente para remover o sabão residual. Os ácidos gordos, quando neutralizados, transformam-se em sabões de sódio.

3.3.3. Branqueamento

O branqueamento é responsável por tornar branco o óleo, ou seja, remover componentes que dão cor ao óleo, como clorofila e carotenos, sendo a clorofila, o principal componente que além de dar cor, a sua presença irá facilitar muito a oxidação e a degradação do óleo quando completamente refinado. O branqueamento é realizado de forma contínua. O óleo é aquecido em permutadores de calor onde é efectivamente reduzida a cor. Essa cor é reduzida com o

auxílio de uma terra clarificante com alta capacidade de adsorção. O tanque clarificador ainda é equipado com vácuo para retirada da humidade. A humidade é um “veneno” que contribui para a inutilização da terra clarificante, assim como a concentração de sabões vindos do processo de neutralização.

3.3.4. Desodorização

A última etapa da refinação do óleo de soja é a desodorização, que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis por meio de destilação fraccionada. Durante essa etapa são removidos:

- a) Compostos desenvolvidos na armazenagem e processamento dos grãos e do próprio óleo, tais como: aldeídos, cetonas, ácidos gordos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros;
- b) Substâncias naturais presentes no óleo, tais como hidrocarbonetos insaturados e ácidos gordos de cadeia curta e média; e
- c) Ácidos gordos livres e peróxidos.

As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis, mas a sua pressão de vapor é bem superior àquela do ácido oléico ou esteárico. Assim, sob as condições mantidas durante o processo, ou seja, pressão de 2 mm Hg a 8 mm Hg e temperatura de 20°C a 25°C com insuflação directa de vapor, alcança-se não somente a completa desodorização mas também uma quase completa remoção dos ácidos gordos livres residuais.

O alto vácuo é essencial, porque a sua aplicação reduz o consumo de vapor directo, o tempo do processo e o perigo de oxidação e hidrólise do óleo.

O vácuo é produzido por ejectores, bombas mecânicas. O óleo permanece em cada bandeja durante cerca de meia hora, passando de uma para outra por controlo automático. O emprego das bandejas oferece duas vantagens importantes: economia de aço inoxidável e protecção contra oxidação, com a vantagem adicional de que o ar oriundo de qualquer vazamento escapa sem atingir o óleo e é resfriado à temperatura ambiente, sob vácuo. Depois do resfriamento, o óleo é armazenado em tanques de aço inoxidável (Figura 8).

3.4. Controlo de qualidade

No laboratório de controlo de qualidade da FASOREL SARL são feitos testes diários que são bastante importantes para a obtenção dum produto com qualidade desejável, isto é, são feitos testes qualitativos e quantitativos segundo as Normas Portuguesas (1972) nos diferentes tipos de óleos, desde o óleo cru, óleo degomado, óleo neutralizado, óleo branqueado e desodorizado.

- a) O índice de acidez caracteriza a rancidez hidrolítica que é a hidrólise da ligação éster por lipase e humidade, é definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama (g) da amostra. Este índice revela o estado de conservação dos óleos, a decomposição dos glicérides é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido gordo livre.
- b) O índice de peróxido caracteriza a rancidez oxidativa que é a autooxidação dos acilglicéris com ácidos gordos insaturados por oxigénio atmosférico. Indica o grau de oxidação do óleo e a sua presença é o indício de que a deterioração do sabor e odor, em função de sua estabilidade, está iniciando. Quando sua concentração atinge um certo nível, mudanças complexas ocorrem, formando compostos de baixo peso molecular, que são originados de degradação dos ácidos gordos.
- c) A humidade é um factor determinante na rancidez hidrolítica. Por isso, é bastante importante o seu controlo porque pode activar as enzimas que hidrolizam rapidamente o óleo, produzindo um aumento considerável da acidez livre gerando um odor e sabor desagradável de ranço.
- d) A coloração que os óleos possuem é uma característica natural. A eliminação da cor indesejada geralmente inicia na fase de branqueamento (através das terras activadas), e a sua determinação é feita mediante a utilização de um aparelho denominado Lovibond manual, portanto, é o índice de unidades vermelhas e amarelas na escala do mesmo aparelho.
- e) A determinação de sabão de sódio é geralmente feita em óleo neutralizado e óleo desodorizado, pois com este teste, no óleo neutralizado é possível saber a quantidade do sabão residual de forma que se saiba quais são as condições operacionais que devem ser criadas em processos seguintes, tanto nas lavagens como também no branqueamento.

CAPÍTULO IV: PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Colheita de amostras

As amostras dos óleos em estudo, nomeadamente óleos de soja, palma e girassol, foram colhidas na secção de enchimento de garrafas do tipo PET na empresa referida. De seguida levou-se as amostras colhidas para o laboratório de controlo de qualidade da mesma empresa para a realização dos testes qualitativos e quantitativos em intervalo de dois em dois dias. É de salientar que as amostras colhidas correspondem aos óleos desodorizados de cada tipo de óleo. Os testes foram precedidos pela preparação das diferentes soluções usadas paralelamente na determinação dos parâmetros em causa.

4.2. Descrição dos testes realizados

4.2.1. Índice de ácidos gordos livres

A determinação dos diferentes parâmetros foi feita de acordo com a Norma Portuguesa (NP – 902, 903 e 904/1972), através da: que define índice de ácidos gordos livres como sendo a percentagem de ácidos gordos livres de um óleo ou gordura. Exprime-se em ácido láurico nos óleos de palmiste e de copra, em ácido palmítico no óleo de palma, e em ácido oleico em todos os outros óleos ou gorduras.

Reagentes

- Mistura dissolvente, constituída por volumes iguais de éter etílico e álcool etílico a 95%, neutralizada com solução aquosa ou alcoólica de 0,1N de NaOH (hidróxido de sódio) utilizando fenoftaleína como indicador.
- Solução alcoólica de fenoftaleína.
- Solução aquosa ou alcoólica de NaOH ou KOH a 0,1N.

Materiais

- Balança analítica;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Bureta graduada;
- Proveta de 200 mL.

Procedimento experimental

1. Preparou-se solução de NaOH a 0,1N:
 - a) Pesou-se 4 gramas de NaOH a 98,7% numa balança analítica e transferiu-se para um copo bequer, onde se fez a dissolução com água destilada. De seguida, passou-se a solução para um balão volumétrico de 1 L e fez-se o volume com água destilada até 1000 mL. Deixou-se a solução repousar durante duas horas e de seguida fez-se a padronização (ou aferição), segundo o procedimento descrito na alínea b).
 - b) Pesou-se 0.8168 g de hidrogenoftalato de potássio, seguida pela dissolução com 100 mL de água destilada num balão de 250 mL, e adicionou-se duas gotas do indicador fenoftaleína.
 - c) Repetiu-se o procedimento da alínea b) num outro balão.
 - d) Tendo as duas amostras preparadas, encheu-se uma bureta com a solução NaOH que se pretende padronizar e faz-se a titulação das amostras contidas nos 2 balões.
 - e) Após a titulação calculou-se o factor de correcção de NaOH 0.1N através da fórmula 1, ou seja, o valor que indica o erro verificado na preparação desta solução e que é adicionado ao valor da normalidade que se pretende obter.

$$\text{Factor} = \frac{0,8168 * 1000}{Vt * N * Mr(C_6H_5K_4)} \quad (1)$$

Onde:

V_t é o volume total de NaOH gasto durante a titulação de cada amostra de hidrogenoftalato de potássio.

N é a normalidade da solução padrão de NaOH (0,1N) que se preparou na alínea a).

$Mr(C_6H_5K_4)$ é a massa molecular de hidrogenoftalato de potássio.

1000 é o volume da água destilada que dissolve 0,8168 g de hidrogenoftalato de potássio.

NB: O factor de correcção deve ser usado sempre que se calcular o índice de ácidos gordos

2. Preparou-se o solvente éter/álcool 1:1 num balão volumétrico de 1 L, adicionou-se a 7 gotas da solução indicadora de fenoftaleína e fez-se a titulação com a solução de

hidróxido de sódio (NaOH 0,1N) até o aparecimento da cor rosa pálida tal como ilustra a Figura 9.



Figura 9: Balão volumétrico contendo solução rosa pálida de éter/álcool 1:1 e indicador fenoftaleína, neutralizada com hidróxido de sódio 0,1N.

3. Pesou-se 10 g de cada amostra dos óleos de palma, soja e girassol numa balança analítica e de seguida adicionou-se 25 mL da solução preparada no ponto 2.
4. Fez-se a verificação da bureta e fez-se a leitura do volume inicial.
5. De seguida, fez-se a titulação com solução de NaOH a 0,1N até o aparecimento da cor rosa pálida (Figura 10).



Figura 10: Erlenmeyer contendo uma amostra titulada com hidróxido de sódio a 0,1N.

6. Fez-se a leitura do volume final e através da Fórmula 2 procedeu-se com o cálculo da acidez livre.

$$\text{Acidez livre} = \frac{(V_1 - V_0) * Mr * F}{P} \quad (2)$$

Onde:

V_0 é o volume inicial da solução de NaOH 0,1N contida na bureta antes da titulação.

V_1 é o volume final da solução de NaOH 0,1N contida na bureta depois da titulação.

F é o factor ou valor que corrige o erro verificado na preparação da solução de NaOH a 0,1N.

Mr é a massa molecular de ácido oleico (282 g/mol) ou do ácido palmítico (256 g/mol).

P é o peso da amostra do óleo.

4.2.2. Determinação da humidade

A determinação da humidade foi feita de acordo com a Norma Portuguesa (NP – 902/1972) que define humidade como sendo secagem na estufa a $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ à pressão atmosférica e determinação do teor da água em função da diferença da massa.

1. Pesou-se rigorosamente 10 g da amostra do óleo para uma cápsula previamente conservada num exsiccador após a secagem à temperatura de $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ durante pelo menos 30 minutos e arrefeceu-se no exsiccador à temperatura ambiente.
2. De seguida, coloca-se a cápsula contendo o óleo na estufa a $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ durante 3 horas (Figura 11).



Figura 11: Imagem da estufa de secagem.

3. Após esse tempo, coloca-se a cápsula no exsicador, e, quando estiver arrefecida à temperatura ambiente, pesa-se novamente. Torna-se a colocar a cápsula na estufa durante uma hora, retira-se, deixa-se arrefecer no exsicador e pesa-se como anteriormente.



Figura 12: Imagem de balança analítica e exsicadores.

4. Se a diferença entre as duas pesagens for igual ou inferior a 5 mg considera-se terminada a operação. Caso contrário, efectuam-se sucessivas secagens até que a diferença entre duas secagens consecutivas seja igual ou inferior a 5 mg.
5. Fez-se o cálculo através da expressão (3).

$$H_2O = \frac{P_0 - P_1}{P} * 100\% \quad (3)$$

Onde:

P_0 é o peso inicial antes da inserção da cápsula na estufa.

P_1 é o peso final da cápsula depois das secagens até que a diferença entre as duas últimas secagens seja inferior ou igual a 5 mg.

P é o peso da amostra do óleo.

4.2.3. Índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido foi feita de acordo com a Norma Portuguesa (NP – 904/1972) que define este parâmetro como sendo a oxidação de iodeto de potássio em meio ácido pelo oxigénio activo numa massa conhecida do óleo, e determinação da correspondente quantidade libertada do iodo, através da titulação por solução de tiosulfato de sódio na presença de amido como indicador. Ou seja, a determinação do índice de peróxidos ocorre pela adição de solução de iodeto de potássio saturada à amostra. Os iões iodeto reagem com os peróxidos, produzindo I_2 . O excesso de I_2 não reage e fica em solução. Ao adicionar o amido, como indicador, este em presença de I_2 ficará azul. Ao titular-se a solução com tiosulfato de sódio, este é oxidado a tetrionato de sódio e o iodo é reduzido a I^- , causando a perda da cor azulada. Assim, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional à quantidade de peróxidos presentes na amostra.

Reagentes

- Ácido acético glacial (99% a 100%), através do qual se fez passar uma corrente de azoto ou dióxido de carbono pelo menos durante 15 minutos;
- Amido (1 g de amido em 100 mL de água destilada quente);
- Clorofórmio;
- Solução de 0,01N de $Na_2S_2O_3$;
- Solução aquosa saturada de KI (satura-se água destilada com KI isento de iodatos e iodo livre até ficarem bastantes cristais que já não se dissolvem).

Procedimento experimental

1. Preparou-se solução de $Na_2S_2O_3$ 0,01N.
 - a) Num balão de precisão de 1 L introduziu-se 2,6 g de $Na_2S_2O_3$ dissolvendo e perfazendo o volume com água destilada.
 - b) Padronizou-se titulando com solução aquosa de dicromato de potássio (0,4904 g de dicromato de potássio pulverizado e seco em estufa). A titulação para padronizar a solução de 0,01N de tiosulfato realizou-se do seguinte modo:
 - c) Para um frasco de erlenmeyer de 300 mL, com rolha de vidro esmerilhada, mediu-se 20 mL por bureta da solução de 0,01N de dicromato de potássio. Adicionou-se 50 mL de

água destilada, 15 mL da solução aquosa de iodeto de potássio (isento de iodato) a 10 g por 100 mL e, por fim, 5 mL de HCl concentrado.

- d) Titulou-se imediatamente com solução de tiosulfato de sódio adicionando 2 mL de amido recentemente preparada, como indicador, até à viragem da cor azul para verde crómio desvanecido, mantendo o frasco em agitação constante.
- e) A solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ficou padronizada (ou aferida) quando foram gastos 20 mL durante a titulação, isto é, até se atingir o ponto de viragem. De seguida, calculou-se o factor de correcção através da expressão 4:

$$\text{Factor} = \frac{P}{V * 0,4904 * 1000} \quad (4)$$

Onde: P é o peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

V é o volume da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto durante a titulação

0,4904g é o valor que corresponde ao peso do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

2. Pesou-se 5 g da amostra e dissolveu-se a amostra em 10 mL de clorofórmio e 15 mL de ácido acético glacial (2:3) medindo os volumes numa proveta.
3. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio, rolhou-se imediatamente e a solução tomou uma cor amarelada conforme ilustra a Figura 13.

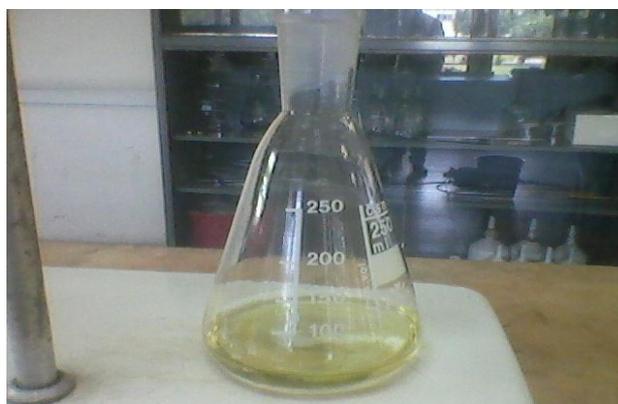


Figura 13: Cor da solução após a adição de iodeto de potássio

4. Adicionou-se logo em seguida, 75 mL de água destilada e 0,5 mL de indicador amido. Na Figura 14 está apresentada a imagem dum erlenmeyer após a adição do amido.



Figura 14: Cor azul-escura verificada após a adição do indicador amido no óleo de girassol

5. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio (Figura 15).

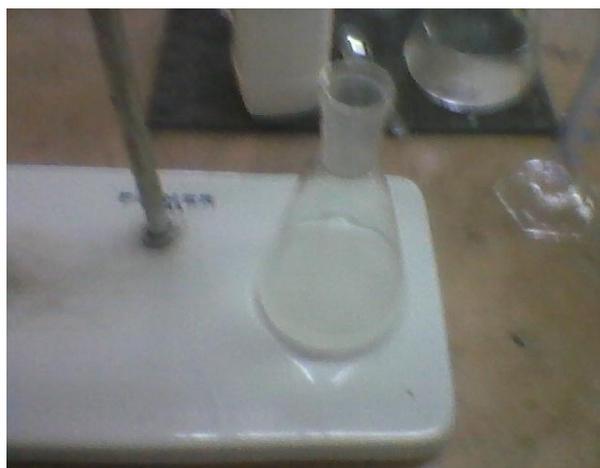


Figura 15: Cor amarela esbranquiçada indicadora do ponto final da titulação.

6. Realizou-se o ensaio em branco, da mesma forma como se fez do ponto 1 a 5, mas sem a presença do óleo. Finalmente, executou-se os cálculos com a expressão (5):

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(V_1 - V_0) * 10 * F}{P} \quad (5)$$

Onde:

V_0 é o volume inicial da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N contida na bureta antes da titulação.

V_1 é o volume final da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N contida na bureta depois da titulação.

F é o factor ou valor que corrige o erro verificado na preparação da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 0,01N.

P é o peso da amostra do óleo.

CAPÍTULO V: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados de variações dos parâmetros de qualidade dos óleos de soja, girassol e palma, obtidos através da determinação da acidez livre, índice de peróxido e humidade. Nas Tabelas 4, 6 e 8 estão apresentados os resultados dos testes para os três parâmetros em estudo. Mas, devido á variação quase nula da acidez livre e humidade são apresentados apenas os gráficos dos resultados de determinação do índice de peróxido (IP) dos três tipos de óleos, construídos com base nos dados das Tabelas III, IV e V dos anexos.

5.1. Óleo de soja

Tabela 4: Resultados de AGL, IP e HU para o óleo de soja

Data	Acidez livre (%)	Índice de peróxido (meq de O ₂ /Kg)	Humidade (%)
01/10/14	0,06	0,38	0,02
08/10/14	0,06	1,34	0,02
16/10/14	0,06	1,74	0,02
24/10/14	0,06	1,93	0,03
31/10/14	0,06	5,95	0,03
06/11/14	0,06	6,95	0,03
13/11/14	0,06	6,95	0,03
20/11/14	0,06	7,14	0,03
27/11/14	0,06	8,60	0,03
04/12/14	0,06	10,17	0,03

Tabela 5: Resultados de variações dos parâmetros AGL, IP e HU para o óleo de soja

Data	Variações ocorridas no óleo de soja		
	ΔAGL (%)	ΔIP (meq de O ₂ /Kg)	ΔHU (%)
01/10 a 08/10	0,00	0,96	0,00
08/10 a 16/10	0,00	0,40	0,00
16/10 a 24/10	0,00	0,19	0,01
24/10 a 31/10	0,00	4,02	0,00
31/10 a 06/11	0,00	1,00	0,00
06/11 a 13/11	0,00	0,00	0,00
13/11 a 20/11	0,00	0,19	0,00
20/11 a 27/11	0,00	1,46	0,00
27/11 a 04/12	0,00	1,57	0,00

- **Acidez livre:** os resultados obtidos nas análises feitas ao óleo de soja não apresentaram variações aos testes de AGL durante o período de estudo. O que indica que durante o período em que as amostras foram submetidas a análises apresentaram uma boa estabilidade hidrolítica, uma vez que, os valores da acidez livre se mantiveram constante (conforme ilustram os dados da Tabela 4), conseqüentemente a variação desse parâmetro é nula (Tabela 5). A estabilidade da AGL deveu-se à não variação significativa dos valores da HU. Uma vez que o desenvolvimento da AGL é directamente influenciada pelo aumento da HU.
- **Humidade:** a Tabela 5 mostra que a humidade apresentou uma ligeira variação de 0,01% num período compreendido entre os dias 16 a 20 do mês de Outubro, mas duma forma geral, pode-se afirmar que não houve variação significativa neste parâmetro de qualidade.

Embora a humidade não tenha apresentado variações significativas durante o período do armazenamento, importa salientar que no período de 16/10 a 20/10 as garrafas PET que continham as amostras apresentavam algumas gotículas de água no interior da parte superior das garrafas, portanto revelando uma humidade interna, que se pressupõe que tenha sido causada pelos problemas técnicos ligados com a boa hermitização das garrafas.

Índice de Peróxido: o gráfico da Figura 16, construído com base nos dados da Tabela 4, demonstra as variações dos resultados de determinação de índice de peróxidos, obtidos durante o período de estudo, o que prova que a estabilidade oxidativa (ou rancidez oxidativa) é a principal causa da deterioração dos óleos vegetais. Porém, como ilustra a Tabela 5, houve uma variação desigual dos valores do IP, uma vez que um dos factores que afecta a estabilidade dos óleos vegetais é o aquecimento. Portanto, uma vez que um dos parâmetros de qualidade desse óleo esteve fora dos limites após 65 dias (dois meses e uma semana), isto é, acima de 10 meq de O₂/kg, pode-se dizer que a vida de prateleira do óleo de soja foi de 65 dias.

Segundo Curvelo (2010), o óleo de soja é bastante propenso a degradação oxidativa devido à presença em grande percentagem dos ácidos oléico e linoleico (ambos apresentam ligações insaturadas). No entanto, as variações que se observam na Tabela 5, podem ter sido causadas pelo processo da autooxidação e oxidação enzimática, que pode ter sido provocado por 2 factores, nomeadamente:

1. Adição de quantidade não adequada do antioxidante,
2. Perda de actividade do antioxidante, que pode estar ligado às condições de conservação e/ou tempo de seu armazenamento.

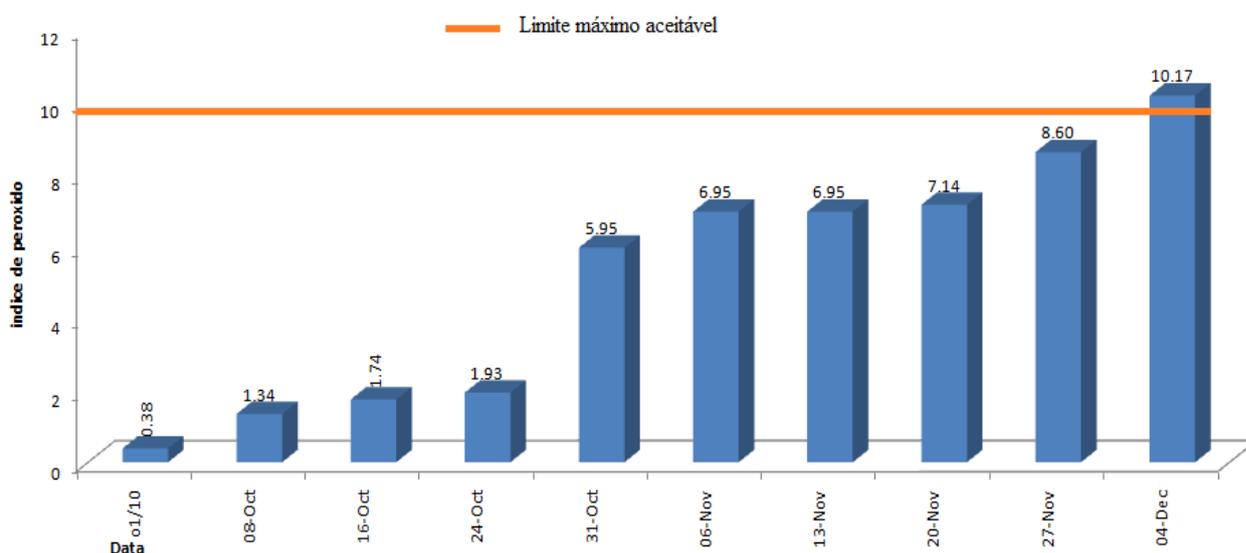


Figura 16: Gráfico dos resultados de determinação de IP do óleo de soja, construído com base nos dados da Tabela 4

5.2. Óleo de girassol

Tabela 6: Resultados de AGL, IP e HU para o óleo de girassol

Data	Acidez livre (%)	Índice de peróxido (meq de O ₂ /Kg)	Humidade (%)
07/08/14	0,09	0,38	0,01
14/08/14	0,09	1,38	0,01
26/08/14	0,09	6,86	0,01
17/10/14	0,09	10,09	0,01
24/10/14	0,09	11,49	0,01
31/10/14	0,09	12,36	0,01
06/11/14	0,09	13,70	0,01
13/11/14	0,09	16,99	0,01
20/11/14	0,09	17,54	0,01
27/11/14	0,09	28,16	0,01
04/12/14	0,09	33,10	0,01

Tabela 7: Resultados de variações dos parâmetros AGL, IP e HU para o óleo de girassol

Data	Variações ocorridas no óleo de girassol		
	Δ AGL (%)	Δ IP (meq de O ₂ /Kg)	Δ HU (%)
07/08 a 14/08	0,00	0,99	0,00
14/08 a 26/08	0,00	5,48	0,00
26/08 a 24/10	0,00	4,63	0,00
24/10 a 31/10	0,00	0,87	0,00
31/10 a 06/11	0,00	1,34	0,00
06/11 a 13/11	0,00	3,29	0,00
13/11 a 20/11	0,00	0,55	0,00
20/11 a 27/11	0,00	10,62	0,00
27/11 a 04/12	0,00	4,94	0,00

- **Acidez livre:** tal como ocorreu no óleo de soja, o óleo de girassol apresentou uma boa estabilidade hidrolítica conforme ilustram os dados da Tabela 6 e 7.
- **Humidade:** este parâmetro manteve-se constante, o que favoreceu a estabilidade da acidez livre, uma vez que uma das causas da rancidez hidrolítica é a humidade.
- **Índice de Peróxido:** as variações observadas no estudo deste parâmetro revelam uma estabilidade oxidativa relativamente fraca deste óleo vegetal em relação ao óleo de palma. Este facto observado, confirma-se com dados bibliográficos (Fuentes et al, 2011) para este tipo de óleo. Uma vez que, só em uma semana (na primeira semana de análise) o valor do índice de peróxido sofreu aumento significativo de 1,38 à 6,86 meq de O₂/kg (Figura 17), apresentando assim uma variação de 5,48 meq de O₂/kg. Portanto, durante 71 dias o valor do IP atingiu o limite máximo e à medida que o tempo passava o valor do IP aumentava numa escala bastante significativa, chegando a triplicar o valor máximo estabelecido pelo INNOQ ao atingir o valor de 33,10 meq de O₂/kg conforme mostra a Figura 17, portanto, o tempo de prateleira foi atingido após os 71 dias de armazenamento.

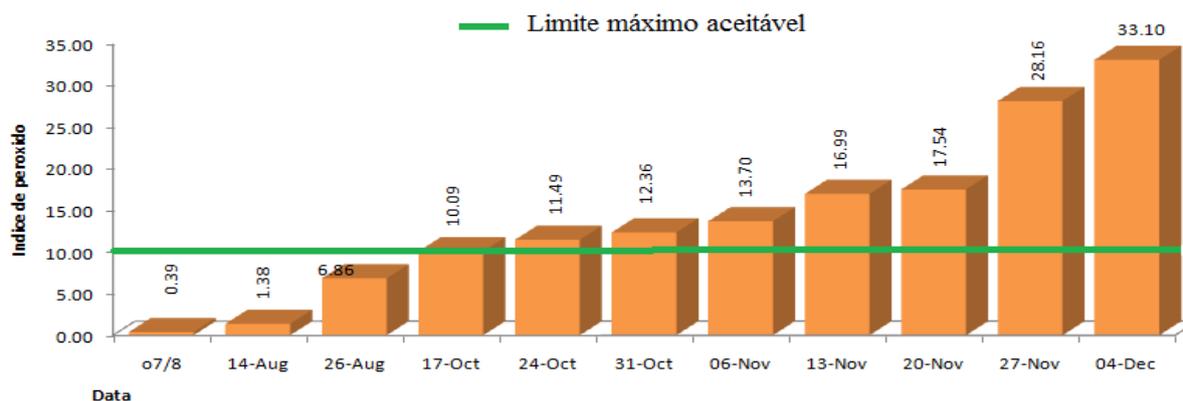


Figura 17: Gráfico dos resultados de IP do óleo de girassol, construído com base nos dados da Tabela 6

5.3. Óleo de palma

Tabela 8: Resultados de AGL, IP e HU para o óleo de palma

Data	Acidez livre (%)	Índice de peróxido (meq de O ₂ /Kg)	Humidade (%)
01/10/14	1,12	0,18	0,04
08/10/14	1,12	0,19	0,04
16/10/14	1,12	0,36	0,04
24/10/14	1,12	0,38	0,04
31/10/14	1,12	0,39	0,04
06/11/14	1,12	1,54	0,04
13/11/14	1,14	1,74	0,05
20/11/14	1,14	2,50	0,05
27/11/14	1,14	2,51	0,05
04/12/14	1,14	2,51	0,05

Tabela 9: Resultados de variações dos parâmetros AGL, IP e HU para o óleo de palma

Data	Variação do óleo de palma		
	ΔAGL (%)	ΔIP (meq de O ₂ /Kg)	ΔHU (%)
01/10 a 08/10	0,00	0,01	0,00
08/10 a 16/10	0,00	0,17	0,00
16/10 a 24/10	0,00	0,02	0,00
24/10 a 31/10	0,00	0,01	0,00
31/10 a 06/11	0,00	1,15	0,00
06/11 a 13/11	0,02	0,20	0,01
13/11 a 20/11	0,00	0,76	0,00
20/11 a 27/11	0,00	0,01	0,00
27/11 a 04/12	0,00	0,00	0,00

- **Acidez livre:** contrariamente ao que ocorreu nas amostras dos óleos de soja e girassol, o óleo de palma apresentou uma variação de 0,02%, porém, o óleo contido nas amostras já estava acima do índice máximo estabelecido pelo INNOQ (0,6%). Um dos factores que provocou a subida do valor deste parâmetro até 1,12% pressupõe-se que tenha sido uma ocasional deficiente limpeza dos tanques de conservação do óleo refinado de palma, porém foram tomadas medidas correctivas através duma segunda desodorização. Do outro lado, a variação ocorrida de 1,12% a 1,14% pode ter sido ocasionado pela variação que ocorreu na humidade (Tabela 9).
- **Humidade:** apesar de se presumir que este parâmetro tenha afectado a variação da acidez livre, os dados revelam que não teve variações bastante significativas, pois só teve uma variação de 0,01% e o seu valor máximo estabelecido é 0,1%.
- **Índice de Peróxido:** as variações ilustradas no Gráfico da Figura 18 para o óleo de palma, não foram de grande significância. O óleo de palma apresentou uma boa estabilidade oxidativa em relação aos óleos de soja e girassol, como já se esperava na base dos dados bibliográficos (Curvelo, 2010).

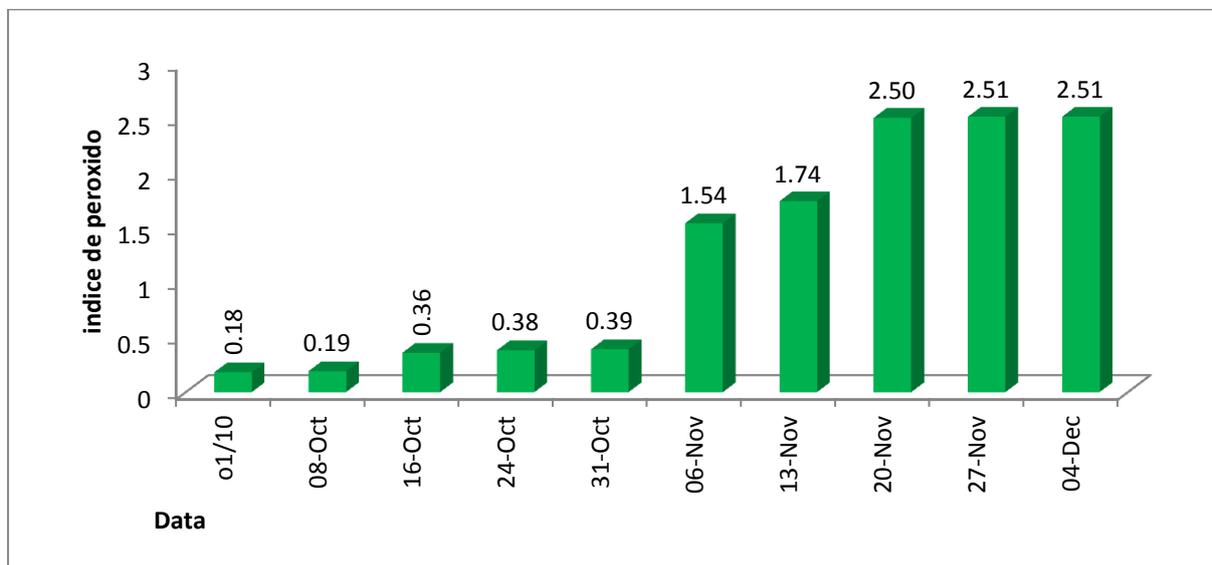


Figura 18: Gráfico dos resultados de IP do óleo de palma, construído com base nos dados da Tabela 8

Generalizações

- O teor de tocoferóis em óleos vegetais decresce durante a refinagem, principalmente na etapa de desodorização na qual o óleo é submetido a alta temperatura por um determinado tempo. Dependendo das condições do processamento, a perda do tocoferol pode ser de até 30% comparando-se ao valor do óleo bruto (O'Brien, 2004 citado por Masuchi, 2008). Por sua vez, quanto maior o número de insaturações dos ácidos gordos que compõem um óleo ou gordura, maior será a sua susceptibilidade à oxidação (Vicari, 2013).
- Portanto, os resultados obtidos na análise dos três tipos de óleos vegetais revelam que o óleo de girassol apresenta menor estabilidade oxidativa em relação aos óleos de soja e palma. Porém, nos últimos dois, o óleo de palma apresenta maior estabilidade devido à presença de ácidos gordos saturados em percentagem quase igual a insaturados. Isto é, o óleo de palma apresenta uma composição quase equilibrada dos ácidos gordos saturados e insaturados, enquanto o óleo de girassol e soja apresentam maiores quantidades do ácido linoléico conforme mostra a Tabela 10.

Tabela 10: Quantidades percentuais de alguns ácidos gordos em diferentes tipos de óleos

Ácidos gordos	Óleo de palma	Óleo de soja	Óleo de girassol
Palmítico C ₁₆	44%	11,35%	8,36%
Esteárico C ₁₈	4,5%	4,15%	5,03%
Oléico C ₁₈₌₁	41%	27,65%	25,30%
Linoléico C ₁₈₌₂	9,5%	50,60%	56,30%
Outros ácidos em pequenas quantidades	1%	6,25%	5,01%

Fonte: Adaptado de Curvelo (2010) e Fonseca (1974).

NB: A facilidade de abstração do hidrogénio (Figura 5) e consequente formação de radicais nas posições alílicas e bis-alílicas pode ser confirmada pelas energias de dissociação da ligação C-H, sendo de 96, 85, e 76 Kcal/mol, para o monoinsaturado, di-insaturado com uma posição bis-alílica (C11) e tri-insaturado com duas posições bis-alílicas (C11 e C14), respectivamente (Kodali, 2003). As energias tendem a decrescer à medida que se formam intermediários de reacção mais estáveis.

Tabela 11: Quadro resumo dos resultados obtidos nas análises dos três tipos de óleos

	Estabilidade hidrolítica	Estabilidade oxidativa	Tempo de vida de prateleira
Óleo de soja	Boa	Fraca	65 Dias
Óleo de girassol	Boa	Fraca	71 Dias
Óleo de palma	Boa	Boa	Indeterminado*

*Devido ao bom comportamento dos parâmetros qualitativos do óleo de palma, o seu tempo de vida de prateleira não foi alcançado em três meses.

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.

6.1. Conclusões

No presente trabalho estudou-se a estabilidade oxidativa e hidrolítica de vários tipos de óleos vegetais produzidos na FASOREL SARL, tendo-se verificado que a oxidação é a principal causa de degradação dos óleos de girassol e soja. Os valores de IP verificados nas amostras dos óleos de girassol e soja, ultrapassaram o limite máximo estabelecido pelo INNOQ (10,00 meq de O₂/kg) porém não apresentaram mudanças sensoriais (como cor e odor facilmente perceptíveis) que podem ser facilmente percebidos a olho nu, o que representa maior risco de aquisição de óleos que já podem ser impróprios para o consumo. Portanto, a adição de antioxidantes naturais ou sintéticos nos óleos vegetais processados é um factor de extrema importância para que o óleo tenha o tempo de prateleira desejável e para que não se verifique modificações nutricionais, sensoriais, físicas e químicas.

Os parâmetros tecnológicos que são usados como indicadores de qualidade dos óleos vegetais no LCQ da FASOREL SARL, nomeadamente: índice de peróxido, humidade e índice de ácidos gordos, apresentaram um comportamento específico para cada tipo de óleo vegetal analisado. Por exemplo, o IP nos óleos de soja e girassol tendem a aumentar em maior escala comparativamente com o óleo de palma. Onde, a variação do IP dos óleos de girassol e soja atingiram valores maiores ou iguais a 4 unidades (Tabelas 5 e 7), enquanto o óleo de palma só atingiu variação de 1,15 unidades (Tabela 9).

Embora os dados bibliográficos consultados neste trabalho não referenciam o valor mínimo e suficiente para que a HU possa causar a variação da AGL, os testes realizados revelaram um desenvolvimento proporcional desses parâmetros no óleo de palma, onde se verificou uma variação de 0,01% da HU e a AGL teve um incremento de 0,02%, passando de 1,12% para 1,14% num período compreendido entre 06/11 a 13/11. Porém, pressupõe-se que a AGL tenha aumentado porque o valor da HU atingiu um valor alto que foi uma quantidade suficiente para provocar a hidrólise dos triacilgliceróis. Porque o mesmo comportamento não foi verificado no óleo de soja, que teve uma variação de 0,01% da HU, passando de 0,02% para 0,03%, mas não houve variação da AGL.

Com base nos parâmetros tecnológicos determinados nos 3 tipos de óleos vegetais analisados, determinou-se o tempo de prateleira dos óleos de soja e girassol produzidos na FASOREL SARL, pois, com base no IP (que constitui a maior causa de degradação dos óleos vegetais), o tempo de prateleira dos óleos de girassol e soja foi de 71 e 65 dias respectivamente, tendo atingido e ultrapassado o valor limite. Porém, não foi possível determinar o tempo de prateleira do óleo de palma, uma vez que, durante o período de estágio laboral o IP manteve uma boa estabilidade oxidativa, tendo atingido o valor máximo de 2,51 meq de O₂/kg após 65 dias de análises.

6.2.Recomendações

- Mesmo que o óleo refinado seja armazenado em tanques que contêm condições adequadas, recomenda-se que os óleos recém-fabricados não sejam misturados aos óleos que tenham sido produzidos anteriormente, porque o produto mais velho poderá estar em estado de degradação, o que afectaria a qualidade do óleo novo misturado.
- Recomenda-se a criação de atmosfera inerte na secção de enchimento automático de garrafas de forma a evitar o contacto do oxigénio com óleo.
- Os valores altos da acidez livre no óleo desodorizado em relação ao óleo branqueado indicam que as temperaturas usadas na destilação fraccionada podem não ser adequadas, o que também pode (substancialmente) revelar a presença de ácidos gordos trans. Portanto, recomenda-se que se faça um estudo de determinação de ácidos gordos trans no óleo desodorizado, através da cromatografia gasosa (em coluna capilar).
- Recomenda-se que se acautele o processo da adição de antioxidantes de forma que seja feito em condições adequadas de temperatura para que não se percam as propriedades do antioxidante, tendo sempre em consideração a questão da concentração e eficiência. Recomenda-se também que se tenha cautelana questão de uso de outras substâncias que funcionam como sinergistas para aumentar o grau de eficiência dos antioxidantes (ácidos cítrico e fosfórico ou mistura de antioxidantes).
- Recomenda-se que se faça um controle mais rigoroso de tempo de retenção, da temperatura e pressão de forma a evitar que o processo de hidrólise dos triacilglicerois tenha início ainda no destilador.

BIBLIOGRAFIA

- Alencar, E. (2006). *Efeitos das condições de armazenagem sobre a qualidade da soja (glycine max (l.) merrill) e do óleo bruto*, 1ª edição, Minas gerais – Brasil.
- Barbosa, A. (2009). *Estágio curricular obrigatório-bunge alimentos s/a*, 1ª edição, Brasil.
- Bocha, J. (2013). *Antioxidantes e suas funcionalidades (A multinacional americana Kemin traz ao Brasil a linha de antioxidantes naturais Fortium® autorizados para o uso em alimentos)*, 1ª edição, São Paulo, Brasil.
- Bragante, AG. (2009). *Processo de extração de óleos vegetais*, acessado em <http://abgtecalim.yolasite.com/br> em 9 de Setembro de 2014.
- Castro et al. (2004). *Estabilidade sensorial e a rancidez oxidativa de óleo de soja saborizado com ervas durante armazenamento*, Revista Universidade Rural: Série Ciências Exactas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v.23, p. 85-91.
- Curvelo, F. (2010). *Uma imersão no tabuleiro da baiana - o estudo do óleo de palma bruto (Elaeis guineensis)*, 1ª edição, Brasil/Salvador.
- Domingos, T. (2011). *Óleo de girassol refinado e desodorizado*, 2ª edição, São Paulo, Brazil.
- Fonseca et al. (1974). *Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais*, vol. 31.
- Fuentes, P. (2011). *Avaliação de qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento*, 1ª edição, Florianópolis/Brazil.
- Gambarra, F. (2008). *Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos*, 1ª edição, editora João Pessoa – PB – Brasil.
- Hamilton, R. (1983). *The chemistry of rancidity in foods. In: Rancidity Foods. Essex: Applied Science Publishers Ltda*, pg. 1-20.
- Kraujalyte et al. (2011). *Determination of volatiles, tocopherols and Colour changes in aromatised oils with marjoram (Origanum Majorana L)*, 1st edition, Belgium.
- Masuchi et al. (2008). *Quantificação de tbhq (terc-butilhidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais*, Quim. Nova, 5ª edição, vol. 31, 1053-1057pp, 2008, São Paulo/Brasil.
- Melo, M. (2010). *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*, 1ª edição, Universidade Federal da Paraíba - Brasil.

- NP - 902 (1972a). *Norma Portuguesa para referências bibliográficas; Documentos impressos*. Instituto português de qualidade, Ministério da Indústria e Energia. Lisboa
- NP - 903 (1972b). *Norma Portuguesa para referências bibliográficas; Documentos impressos*. Instituto português de qualidade, Ministério da Indústria e Energia. Lisboa
- NP - 904 (1972c). *Norma Portuguesa para referências bibliográficas; Documentos impressos*. Instituto português de qualidade, Ministério da Indústria e Energia. Lisboa
- O'Brien, R.D. (2004). *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. 2nd edition, p.175-232. Acedido em http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000500020&script=sci_arttext no dia 17/10/14
- Pereira, M. (2010). *Estudo Comparativo de Métodos de Avaliação da Capacidade Antioxidante de Compostos Bioactivos*, 1^a edição, Lisboa.
- Ramalho et al. (2006). *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*, quim. Nova, 4^a edição, vol. 29, 755-760pp, São/Paulo, Brasil.
- Reda et al. (2007). *Óleos e gorduras: aplicações e implicações*, Revista Analytica, edição N°27, 40-48pp, universidade Federal do Paraná, Brazil.
- RSPO (Certified Sustainable Palm Oil): *Como é que o óleo de palma está presente no nosso dia-a-dia*, acedido em <http://www.rspo.org/publications/download/9d9edf88fe17fc3>, em 20 de Dezembro de 2014 pelas 15:00 horas.
- Sutton, J. (2014). *Mapa empresarial de Moçambique*, 1^a edição, International Growth Centre, Moçambique.
- Telles, M. (2006). *Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol (*helianthus annuus l.*) e estabilidade do óleo bruto*, 1^a edição, Brasil/Florianópolis.
- Tofanini, A. (2004). *Controle de qualidade de óleos comestíveis*, 1^a edição, Brasil/Florianópolis.
- Vicari, J. (2013). *Qualidade de óleo de soja refinado embalado em PET (Polietileno Tereftalato) armazenado na presença e ausência de luz*, 1^a edição, Mato Grosso do Sul/Brasil.

ANEXOS

Tabela I: Vantagens e desvantagens de antioxidantes

Antioxidantes Sintéticos	Antioxidantes Naturais
Barato	Caro
Uso amplo	Uso restringido a alguns produtos
Actividade antioxidante média a alta	Gama variada de actividade antioxidante
Aumento da preocupação relativa à segurança	Percebidas como substâncias inócuas
Restrições de uso	Incremento do seu uso e ampliação das suas aplicações
Baixa solubilidade em água	Alta solubilidade em várias substâncias
Diminuição de interesse	Aumento do interesse

Fonte: Pereira, 2010 adaptado de Pokorny, 1991

Tabela II: Composição percentual dos ácidos graxos nos óleos vegetais

Acido GORDO	ÓLEOS VEGETAIS					
	Oliva	Milho	Girassol	Soja	Algodão	Amendoim
14:0	—	—	0,08	0,20	0,80	—
16:0	14,23	14,03	8,36	11,35	20,13	11,42
18:0	3,41	3,33	5,03	4,15	3,10	2,82
20:0	0,58	1,00	0,43	0,15	0,20	2,33
22:0	—	—	—	—	—	2,08
Total Saturados	18,26	18,36	13,90	15,85	24,23	18,65
14:1	—	—	0,04	—	—	—
16:1	2,52	0,20	0,05	0,05	1,43	—
18:1	71,10	35,08	27,65	25,30	22,86	41,69
18:2	6,76	44,40	56,30	50,60	50,16	38,46
18:3	1,36	1,96	2,06	8,20	1,32	1,17
Total Insaturados	81,74	81,64	86,10	84,15	75,77	81,32

Fonte: Fonseca, 1974

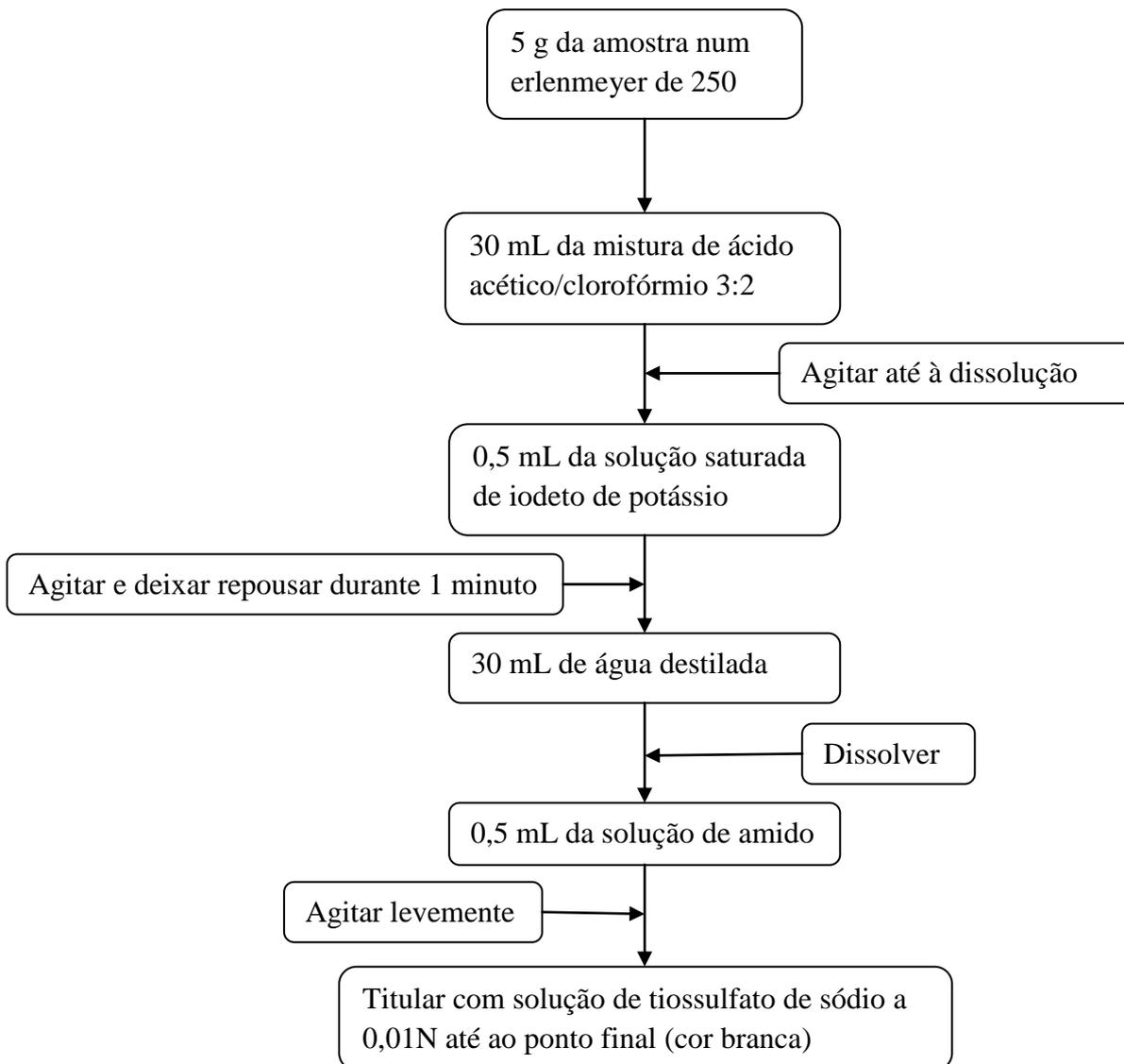


Figura 19: Fluxograma da determinação do índice de peróxido

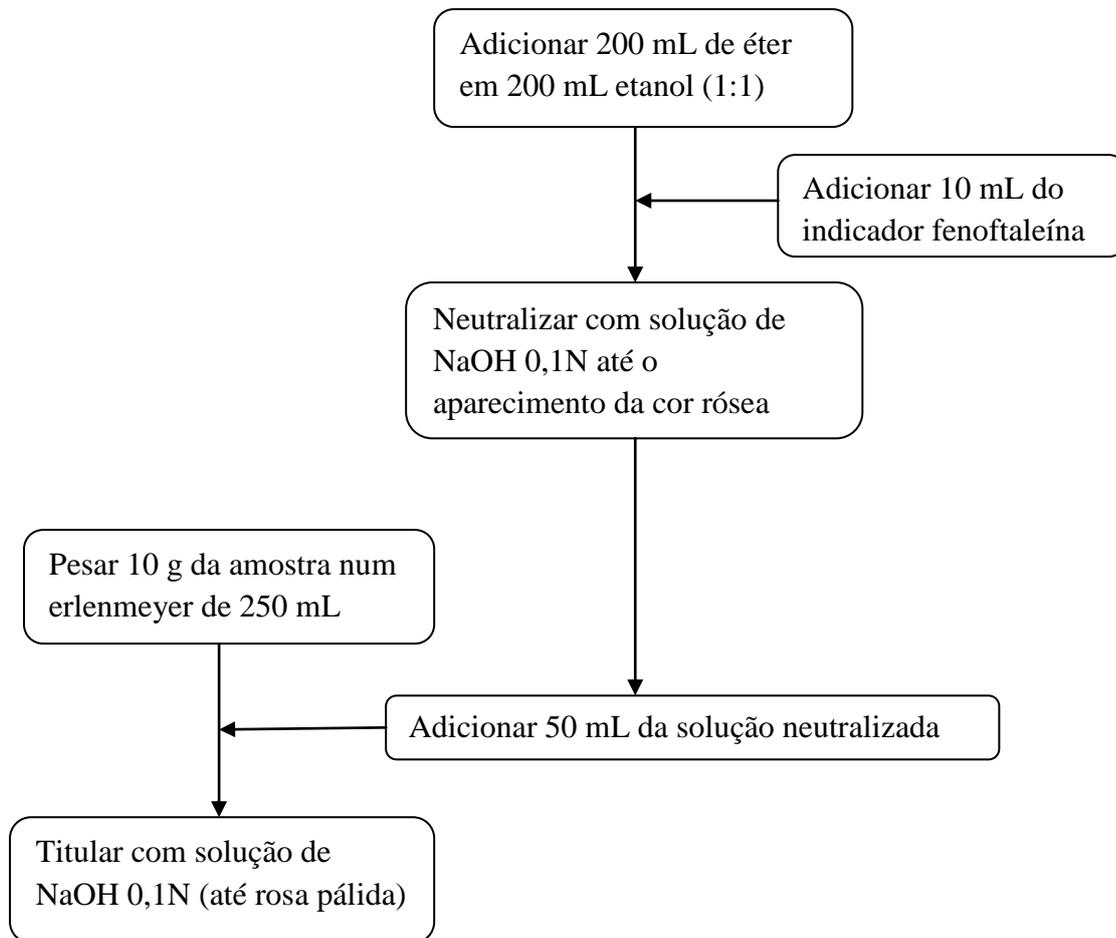


Figura 20: Fluxograma da determinação da acidez livre

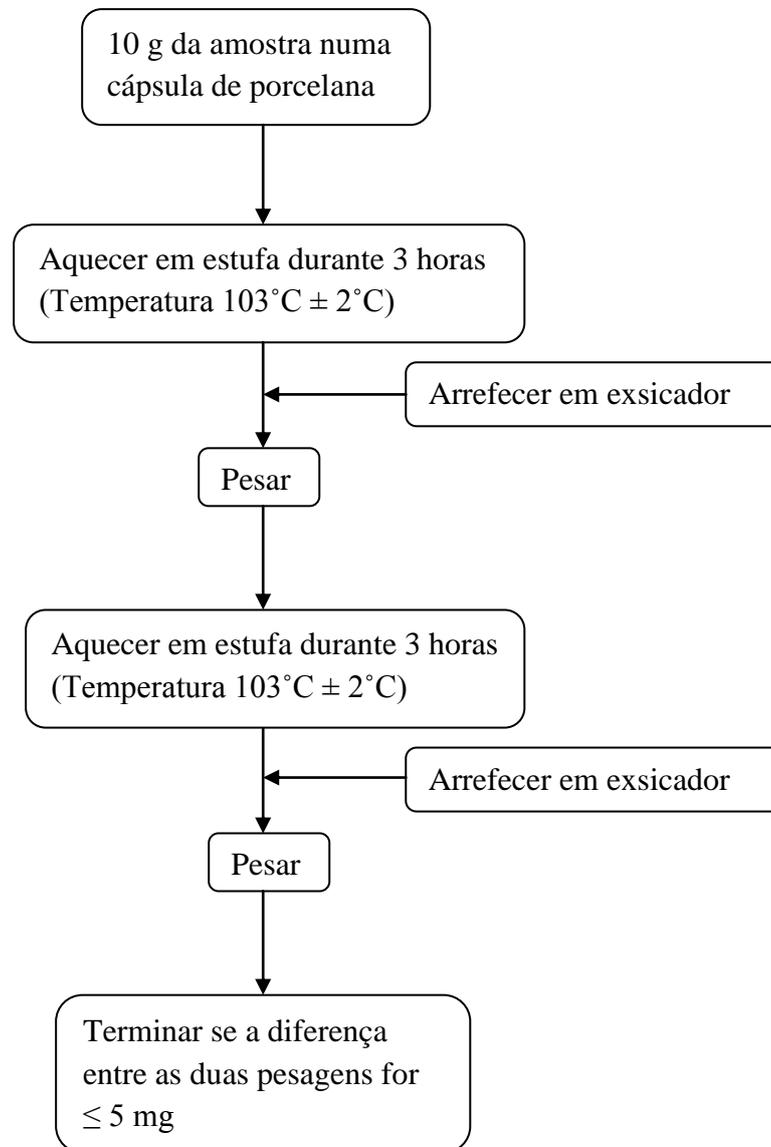


Figura 21: Fluxograma de determinação da humidade

Tabela III: resultados obtidos nas análises das amostras do óleo desodorizado de soja

Data	Acidez livre (%)	Índice de peróxido (meq de O₂/Kg)	Humidade (%)
01/10/14	P = 10,0100 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0103 g V = 0,2 mL IP = 0,38	P = 10,0171 g P ₀ = 76,4022 g P ₁ = 76,4001 g HU = 0,02
08/10/14	P = 10,0094 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0165 g V = 0,7 mL IP = 1,34	P = 10,0062 g P ₀ = 76,0355 g P ₁ = 76,0333 g HU = 0,02
16/10/14	P = 10,0157 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0050 g V = 0,9 mL IP = 1,74	P = 10,0209 g P ₀ = 72,5833 g P ₁ = 72,5810 g HU = 0,02
24/10/14	P = 10,0213 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0099 g V = 1,0 mL IP = 1,93	P = 10,0213 g P ₀ = 74,0331 g P ₁ = 74,0311 g HU = 0,03
31/10/14	P = 10,0195 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0227 g V = 3,1 mL IP = 5,95	P = 10,0150 g P ₀ = 76,0482 g P ₁ = 76,0451 g HU = 0,03
06/11/14	P = 10,0036 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0015 g V = 3,6 mL IP = 6,95	P = 10,0640 g P ₀ = 74,5376 g P ₁ = 74,5343 g HU = 0,03
13/11/14	P = 10,0013 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0015 g V = 3,6 mL IP = 6,95	P = 10,0032 g P ₀ = 76,0366 g P ₁ = 76,0331 g HU = 0,03
20/11/14	P = 10,0283 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0346 g V = 3,7 mL IP = 7,14	P = 10,0224 g P ₀ = 74,6950 g P ₁ = 74,6921 g HU = 0,03

27/11/14	P = 10,0198 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0577 g V = 4,5 mL IP = 8,60	P = 10,0162 g P ₀ = 76,0516 g P ₁ = 76,0484 g HU = 0,03
04/12/14	P = 10,0050 g V = 0,2 mL AGL = 0,06	P = 5,0355 g V = 5,3 mL IP = 10,17	P = 10,0233 g P ₀ = 72,8982 g P ₁ = 72,8951 g HU = 0,03

Tabela IV: resultados obtidos nas análises das amostras do óleo desodorizado de girassol

Data	Acidez livre (%)	Índice de peróxido (meq de O₂/Kg)	Humidade (%)
07/08/14	AGL = 0,09	IP = 0,38	HU = 0,01
14/08/14	AGL = 0,09	IP = 1,38	HU = 0,01
26/08/14	AGL = 0,09	IP = 6,86	HU = 0,01
17/10/14	AGL = 0,09	IP = 10,09	HU = 0,01
24/10/14	P = 10,0715 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,0459 g V = 6,0 mL IP = 11,49	P = 10,0265 g P ₀ = 74,5875 g P ₁ = 74,5861 g HU = 0,01
31/10/14	P = 10,0295 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,0030 g V = 6,4 mL IP = 12,36	P = 10,0140 g P ₀ = 72,8418 g P ₁ = 72,8400 g HU = 0,01
06/11/14	P = 10,0075 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,0032 g V = 7,1 mL IP = 13,70	P = 10,0138 g P ₀ = 76,0382 g P ₁ = 74,0371 g HU = 0,01
13/11/14	P = 10,0099 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,0046 g V = 8,8 mL IP = 16,99	P = 10,0626 g P ₀ = 74,8963 g P ₁ = 74,8951 g HU = 0,01
20/11/14	P = 10,0118 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,6737 g V = 10,3 mL IP = 17,54	P = 10,0167 g P ₀ = 74,8419 g P ₁ = 74,8487 g HU = 0,01
27/11/14	P = 10,0067 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,0087 g V = 14,6 mL IP = 28,16	P = 10,0180 g P ₀ = 74,8527 g P ₁ = 74,8418 g HU = 0,01
04/12/14	P = 10,0050 g V = 0,3 mL AGL = 0,09	P = 5,0192 g V = 17,2 mL IP = 33,10	P = 10,1201 g P ₀ = 74,8972 g P ₁ = 72,8961 g HU = 0,01

Tabela V: resultados obtidos nas análises da amostra do óleo desodorizado de palma

Data	Acidez livre (%)	Índice de peróxido (meq de O₂/Kg)	Humidade (%)
01/10/14	P = 10,2311 g V = 4,1 mL AGL = 1,12	P = 5,1014 g V = 0,1 mL IP = 0,18	P = 10,1009 g P ₀ = 72,3494 g P ₁ = 72,3450 g HU = 0,04
08/10/14	P = 10,1112 g V = 4,1 mL AGL = 1,12	P = 5,0012 g V = 0,1 mL IP = 0,19	P = 10,0014 g P ₀ = 76,2237 g P ₁ = 75,1999 g HU = 0,04
16/10/14	P = 10,1232 g V = 4,1 mL AGL = 1,12	P = 5,3001 g V = 0,2 mL IP = 0,36	P = 10,0198 g P ₀ = 76,2944 g P ₁ = 76,2905 g HU = 0,04
24/10/14	P = 10,3031 g V = 4,1 mL AGL = 1,12	P = 5,0145 g V = 0,2 mL IP = 0,38	P = 10,0211 g P ₀ = 76,9110 g P ₁ = 75,9073 g HU = 0,04
31/10/14	P = 10,1011 g V = 4,1 mL AGL = 1,12	P = 5,1025 g V = 0,2 mL IP = 0,39	P = 10,0099 g P ₀ = 76,8373 g P ₁ = 76,8330 g HU = 0,04
06/11/14	P = 10,1471 g V = 4,1 mL AGL = 1,12	P = 5,0025 g V = 0,8 mL IP = 1,54	P = 10,0104 g P ₀ = 72,5725 g P ₁ = 72,5683 g HU = 0,04
13/11/14	P = 10,0283 g V = 4,1 mL AGL = 1,14	P = 5,0092 g V = 0,9 mL IP = 1,74	P = 10,0153 g P ₀ = 72,5818 g P ₁ = 72,5768 g HU = 0,05
20/11/14	P = 10,0198 g V = 4,1 mL AGL = 1,14	P = 5,0172 g V = 1,3 mL IP = 2,50	P = 10,0180 g P ₀ = 74,4901 g P ₁ = 74,4855 g HU = 0,05

27/11/14	P = 10,0050 g V = 4,1 mL AGL = 1,14	P = 5,0577 g V = 1,3 mL IP = 2,51	P = 10,0705 g P ₀ = 74,8951 g P ₁ = 74,8897 g HU = 0,05
04/12/14	P = 10,0118 g V = 4,1 mL AGL = 1,14	P = 5,0013 g V = 1,3 mL IP = 2,51	P = 10,0225 g P ₀ = 74,4671 g P ₁ = 74,4620 g HU = 0,05