

TÉCNICAS DE INTERFEROMETRIA ÓPTICA E DENSIMETRIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO ESTUDO DE ANTIOXIDANTES UTILIZADOS EM ÓLEOS VEGETAIS

Itamar Alexandre Portella Santana¹; Rony Gonçalves de Oliveira²

¹Estudante do Curso de Licenciatura em Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: itamaralexandre@hotmail.com; Bolsista UEMS de Iniciação Científica.

²Professor dos Cursos de Licenciatura em Física e Engenharia Ambiental da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: rgoliveira@uems.br.

Área de conhecimento do CNPq: Ciências Exatas e da Terra – Física.

RESUMO

A proposta do trabalho é a utilização das técnicas de Interferometria Óptica e Densimetria, em função da temperatura, para avaliar a eficácia dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ em amostras de óleo de soja submetidas a altas temperaturas e por períodos prolongados, condições usualmente encontradas em operações industriais de fritura. A escolha dos antioxidantes deve-se ao fato de que, atualmente, o ácido cítrico e o TBHQ são os dois antioxidantes mais utilizados na indústria brasileira. Os parâmetros físicos densidade (ρ), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e índice de refração (n) foram analisados em função da presença dos antioxidantes em amostras de óleo de soja, e também em função das alterações térmicas e oxidativas produzidas nessas amostras, sob condições controladas. A relevância da pesquisa justifica-se pelo interesse da indústria alimentícia em estabelecer o controle das alterações produzidas em óleos vegetais durante seu uso, dada a clara relação com a qualidade e duração dos alimentos fritos. Neste contexto, o objetivo principal do trabalho foi verificar a viabilidade de correlação destes parâmetros físicos com a ação dos antioxidantes e com o estado de degradação das amostras de óleo de soja. Em trabalhos futuros, a mesma metodologia pode ser estendida a outros materiais de interesse.

Palavras-chave: Degradação lipídica. Índice de refração. Coeficiente térmico do índice de refração. Densidade.

INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações na indústria de alimentos tem sido estabelecer o controle das alterações produzidas nos óleos vegetais durante seu uso, dada a clara relação com a qualidade e duração dos alimentos fritos. Durante processos de fritura, os óleos são aquecidos repetidamente e por períodos prolongados, ficando expostos a fatores que induzem

uma grande diversidade de reações químicas. Os principais são: a umidade do alimento, que desencadeia alterações hidrolíticas, o oxigênio atmosférico, que produz alterações oxidativas, e a temperatura, que causa alterações térmicas no óleo. Devido à sua contribuição na redução da deterioração dessas matérias graxas, bem como no aumento da vida útil dos produtos no mercado, os antioxidantes têm cada vez mais adquirido importância, pois prometem efetividade na inibição de reações autoxidativas durante o armazenamento, processamento e utilização do óleo, o que abriu caminho para a legalidade de seu uso como aditivo, em quantidades limitadas [1].

O ácido cítrico e o TBHQ são dois antioxidantes que apresentam excelente sinergia em óleos vegetais, sendo atualmente os mais utilizados na indústria brasileira. O TBHQ é um pó cristalino, branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras, considerado o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste bem ao calor e proporciona boa estabilidade para produtos fritos. O ácido cítrico, embora presente naturalmente na composição dos óleos, também é utilizado como aditivo intencional por sua efetiva ação quelante [2].

Para avaliação da qualidade de óleos vegetais são utilizados vários índices analíticos, de caráter geral, que revelam as mudanças físico-químicas mais significativas desenvolvidas. A maioria deles, entretanto, evidencia apenas parcialmente a deterioração do óleo como, por exemplo, o índice de acidez e o índice de peróxidos [2]. A Interferometria Óptica, por sua vez, tem sido muito utilizada na medição de parâmetros físicos de diversos materiais [3-5]. Trata-se de uma técnica não destrutível, não contaminante, que não exige dissolução de amostras. Neste contexto, o trabalho propõe a utilização desta técnica, aliada à Densimetria, em função da temperatura, para a análise da eficácia dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ em amostras de óleo de soja. O objetivo principal é correlacionar os valores das propriedades físicas: densidade (ρ), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e índice de refração (n) de amostras de óleo de soja, submetidas a tratamento térmico sob condições controladas, com o efeito dos aditivos antioxidantes e com o estado de degradação das amostras.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização das análises foram usadas amostras de óleo de soja refinado, com e sem adição dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ, nas concentrações comercialmente utilizadas, gentilmente cedidas pela empresa Cocamar Cooperativa Agroindustrial, de Maringá – PR. Quantidades iguais de amostras foram submetidas a tratamento térmico por

diferentes períodos de tempo e sob condições controladas de temperatura ($180\pm 2^\circ\text{C}$) e relação superfície/volume ($0,5\text{ cm}^{-1}$). Este processo é denominado termoxidação.

As medidas de densidade em função da temperatura foram realizadas utilizando um densímetro comercial da marca Anton Paar, modelo DMA 5000. As medidas foram realizadas no intervalo de temperaturas entre 0 e 90°C , temperaturas limite do equipamento, com aquisição de valores a cada $0,5^\circ\text{C}$, para todas as amostras de óleo analisadas.

As medidas de índice de refração, em temperatura ambiente (25°C), foram realizadas utilizando um interferômetro de Michelson-Morley modificado. Neste arranjo um feixe de luz laser é dividido em dois ao passar por um divisor de feixe. Os feixes percorrem os braços do interferômetro e em seguida interferem originando um padrão de franjas. A amostra é colocada em uma cubeta e fixada num suporte giratório, em um dos braços do interferômetro. A medida é realizada girando-se a amostra nos sentido horário e anti-horário e contando o número de franjas que passam por um ponto fixo em um anteparo e os respectivos ângulos de incidência do laser na amostra. Usando uma equação de ajuste é feito o cálculo de n para a amostra [4].

Para a determinação do $dn/dT(T)$ as amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo, cujas superfícies paralelas funcionam como semi-espelhos de um interferômetro de Fabry-Perot. Durante a medida, um feixe de luz laser incide a superfície da cubeta, tal que os feixes refletidos pelas duas paredes se sobrepõem e originam um padrão de franjas de interferência, o qual incide expandido em um fotodiodo. O aquecimento controlado da amostra produz o deslocamento do padrão de franjas, causando variação da tensão nos terminais do fotodiodo. Os valores de tensão, bem como das respectivas temperaturas, são medidos e armazenados para o cálculo do dn/dT da amostra em função da temperatura [4].

RESULTADOS / DISCUSSÃO

Nos gráficos da figura 3 são apresentados os valores da densidade em função da temperatura $\rho(T)$, para as amostras de óleo de soja, termoxidadas, com e sem adição de antioxidantes, doravante denominadas de amostras SA e amostras CA. Observa-se que os valores de ρ diminuíram linearmente com a temperatura para todas as amostras analisadas no intervalo de temperatura da medida. Em função do tempo de termoxidação, houve um aumento nos valores de ρ para os dois tipos de amostras, SA e CA. Isto se justifica pelo maior quantidade de reações de degradação e quebra de um maior número de moléculas, o que facilita o agrupamento espacial e permite um maior número de espécies por unidade de volume dentro da composição do óleo.

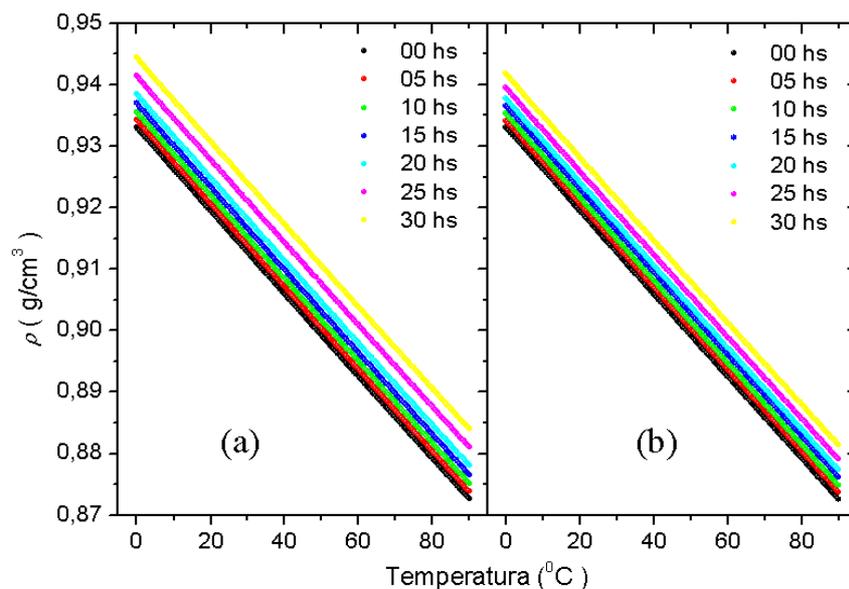


Figura 3 – $\rho(T)$ para as amostras de óleo de soja, (a) sem e (b) com antioxidantes.

A fim de verificar a ação antioxidante, na figura 4 são apresentados os valores de ρ para as amostras SA e CA, para a temperatura de 25°C.

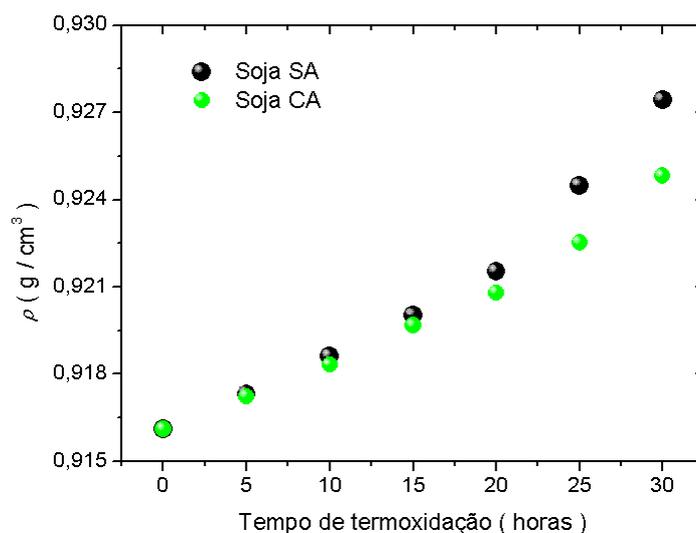


Figura 4 – ρ para as amostras de óleo de soja SA e CA, para a temperatura de 25°C.

Conforme se pode verificar, o comportamento de ρ para as amostras de óleo de soja SA e CA fornece indícios da ação antioxidante do ácido cítrico e do TBHQ na redução das alterações degradativas, principalmente para tempos maiores de tratamento térmico.

A figura 5 mostra os valores medidos de n , a 25°C, para as amostras de óleo de soja SA e CA. Os valores de n aumentam de forma quase linear, dentro do erro estimado, com o tempo de termoxidação. Essa variação linear pode ser atribuída às condições bem controladas de temperatura, relação superfície/volume e aquecimento, adotadas no preparo das amostras.

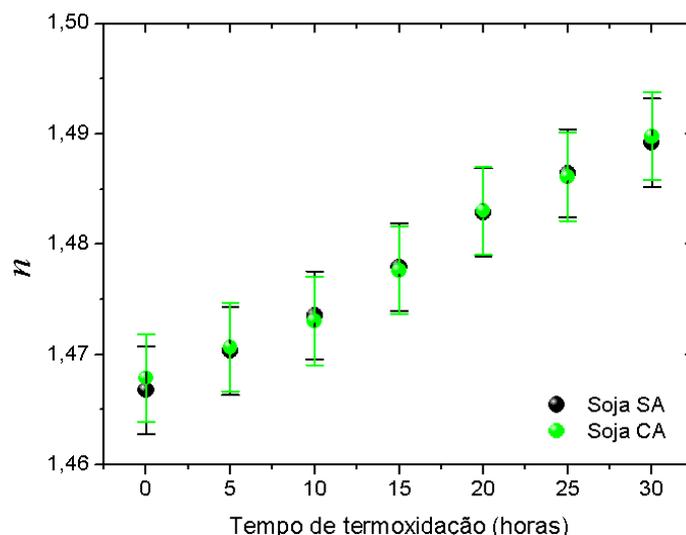


Figura 5 – Valores de n para as amostras de óleo de soja SA e CA, na temperatura de 25°C.

O aumento do índice de refração deve-se à mudança na composição do óleo em função da degradação, verificada no escurecimento, no aumento da viscosidade e nos odores desagradáveis das amostras. A adição de antioxidantes não produziu qualquer redução no aumento dos valores de n , para nenhum dos tempos de tratamento térmico.

A figura 6 mostra os valores medidos do dn/dT em função da temperatura para as amostras de óleo de soja SA e CA. Observa-se que as variações no parâmetro $dn/dT(T)$ acontecem a taxas diferentes, dependendo do intervalo de temperatura analisado.

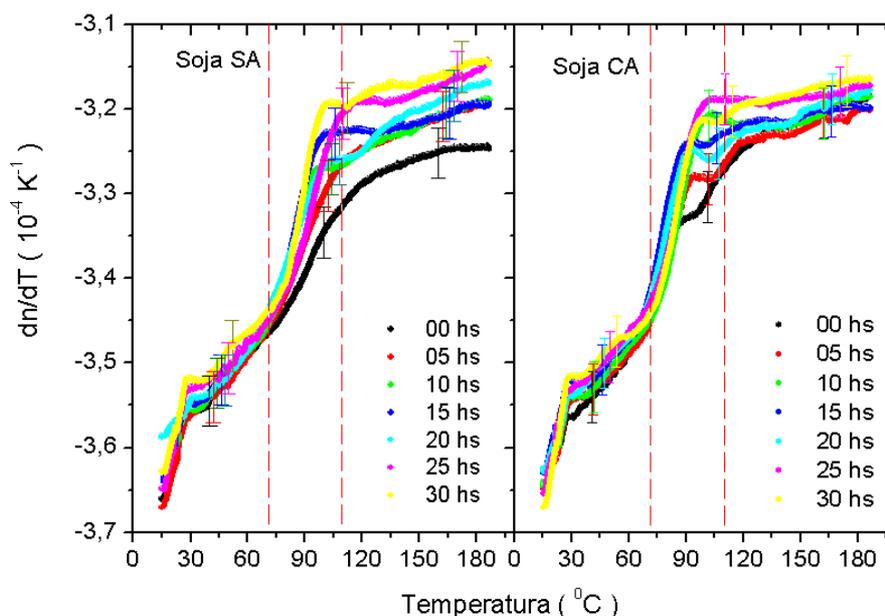


Figura 6 – $dn/dT(T)$ para as amostras de óleo de soja SA e CA

No intervalo de temperatura entre 18 e 70°C, os valores de dn/dT apresentam tendência de aumento com o tempo de termoxidação, entretanto, a variação está dentro do

erro estimado. Entre 70 e 110°C observa-se uma tendência de aumento mais acentuado do dn/dT em função do tempo de tratamento térmico das amostras. Nessa região as amostras submetidas a maiores tempos de aquecimento apresentam variações mais bruscas nos valores de dn/dT . Para temperaturas maiores que 110°C os valores de dn/dT aumentam de forma mais lenta, diferenciando-se claramente em função do tempo de aquecimento das amostras. A adição dos antioxidantes não produziu uma redução significativa no aumento dos valores de dn/dT para nenhum tempo de tratamento térmico, dentro do erro estimado para a medida.

CONCLUSÕES

As técnicas empregadas no trabalho permitem o monitoramento das alterações térmicas e oxidativas que degradam o óleo de soja, mediante a utilização dos parâmetros físicos densidade (ρ), coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) e índice de refração (n). Com relação à eficácia do ácido cítrico e do TBHQ, comumente adicionados aos óleos vegetais no Brasil, somente através do índice de refração foi possível verificar indícios de sua ação antioxidante, para as condições utilizadas no preparo de amostras. Outras técnicas, como a calorimetria diferencial de varredura, e outros parâmetros físicos, como o coeficiente térmico de expansão volumétrica (β) e o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica (φ), poderão ser utilizados em estudos futuros visando aprofundar os resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os recursos obtidos para a realização do projeto, via FUNDECT e CNPq, através da Chamada FUNDECT/CNPq n^o 08/2009 – PPP. Agradecimentos também são devidos à UEM - Universidade Estadual de Maringá, pela infra-estrutura disponibilizada para o desenvolvimento de diversas etapas do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1]. W. S. M. Souza, *Termoxidação de gorduras animais*, Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [2]. F. A. M. Silva, M. F. M. Borges *et al.*, *Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante*. Química Nova, **22**(1): 94-103, 1999.
- [3]. O. A. Sakai, *Estudo das propriedades termo-ópticas de materiais vítreos e monocristalinos em função da temperatura*, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [4]. R. G. Oliveira, *Aplicação de parâmetros termo-ópticos para o monitoramento da degradação de óleos vegetais*, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [5]. H. El Ghandour, E. Hegazi *et al.*, *Measuring the refractive index of crude oil using a capillary tube interferometer*. Optics & Laser Technology, **35**(5): 361-367, 2003.