

Avaliação rápida do teor de contaminantes em fontes de óleos e gorduras de origem vegetal e animal.

Alexandre Barbosa de Brito^{1,2}; Suzany Aparecida Gomes Xavier de Brito^{5,2}, Heloisa Brunetto^{3,2}; Mirna Alves^{3,2}; Felipe Rodrigues^{3,2}; Rodrigo Miranda^{4,2}.

¹Doutor em Ciência Animal; ²Poli-Nutri Alimentos; ³Auxiliar Técnico de Formulação e Nutrição; ⁴Técnico em Química; ⁵Supervisora do Controle de Qualidade.

Introdução:

A indústria brasileira de processamento de ingredientes de origem animal é uma grande aliada para a manutenção do equilíbrio ambiental. A cada ano são processados cerca de 4,25 milhões de toneladas de subprodutos, com tendência de aumento devido à elevação brasileira da produção de carne (BELLAVÉR & ZANOTTO, 2004).

Neste contexto inserem-se os óleos e gorduras resultantes do beneficiamento de cereais e do processo de abate de aves, suínos e bovinos, entre outros.

Os óleos e gorduras destinados à alimentação animal constituem-se em um grande grupo de compostos geralmente solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. Sua insolubilidade na água deve-se à sua estrutura molecular, caracterizada por longas cadeias carbônicas. Quimicamente as gorduras são sintetizadas pela união de três ácidos graxos e uma molécula de glicerol (Figura 01), formando um triéster. Estes grupos são chamadas de triglicerídeos. As gorduras podem ser sólidas ou líquidas em temperatura ambiente, dependendo de sua estrutura e de sua composição (REDA & CARNEIRO, 2007).

Usualmente o termo gordura refere-se aos triglicerídeos em estado sólido (ex.: gordura suína ou bovina), e o termo óleo é utilizado aos triglicerídeos que se apresentam no estado líquido à temperatura ambiente (ex.: óleo de frango ou de soja).

Porém, devido à contaminantes provenientes deste processamento, a avaliação dos ingredientes nas fábricas de rações, ainda na área de recebimento de matérias primas (**teste rápidos**), possui uma característica de extrema relevância.

Esta relevância se fundamenta na possibilidade do técnico responsável pelo recebimento de ingredientes, realizar uma triagem das cargas antes mesmo da sua

descarga e/ou armazenamento. É conveniente lembrar que, via de regra, a fábrica de ração pode no máximo manter a qualidade nutricional dos ingredientes estocados, nunca melhorá-la.

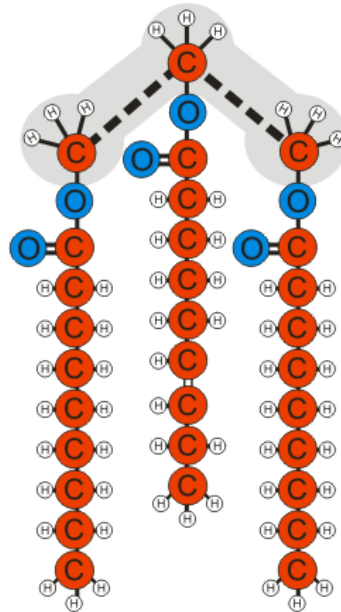


FIGURA 01. Molécula de triacilglicerol, sendo o glicerol representado em cinza.

Um dos pontos importantes para a qualidade das fontes oleosas refere-se à própria densidade energética, medida pelo teor de TFA (ácidos graxos totais). Ou seja, quanto maior for o nível de contaminação menor será o nível de TFA e por conseqüência existirá uma redução na densidade energética deste material que se não corrigida no momento da formulação poderá acarretar em redução no desempenho dos animais (BATISTA et al. 1999).

De acordo com o CBAA (2009), admite-se um teor mínimo de TFA de 98% para fontes oleosas de origem vegetal e 97% para origem animal.

Então, a elaboração de uma forma prática para se determinar a densidade energética destas fontes, ainda na plataforma de recebimento, possibilitará ao formulador avaliar novas matrizes nutricionais visando corrigir eventuais distorções, ou ainda, rejeitar o uso, dependendo do teor da contaminação observada.

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a acurácia da metodologia de volatilização, por aquecimento, de contaminantes de fontes de óleos e gorduras, visando elaborar uma técnica rápida para mensurar a qualidade de óleos e gorduras na plataforma de recebimento de fábricas de rações.

Material e Métodos:

Os tratamentos foram distribuídos seguindo duas fontes de lipídeos (óleo de soja degomado e sebo bovino) x três níveis de contaminação com substâncias solúveis e insolúveis em gorduras (0, 2 e 4%).

Para tanto, utilizou-se uma amostra de óleo de soja degomado com TFA de 98,63% e acidez de 0,91% e sebo bovino contendo 97,3% de TFA e 3,1% de acidez.

O volume avaliado foi de 25mL das fontes lipídicas, adicionadas em um tubo Erlenmayer de 125 mL de peso conhecido (P^0). Após isso, procedeu-se a contaminação que consistiu do uso de duas substâncias, água destilada (classe insolúvel – Experimento 1) e Etanol 99% PA (classe solúvel – Experimento 2). Procedeu-se, então, a pesagem do material após a contaminação (P^1). Para as pesagens foi utilizado uma balança de precisão semi-analítica, padrão 10^{-2} .

O material foi submetido a tratamento térmico, em Fogareiro do Tipo Trail à álcool para simular condições normalmente encontradas em laboratórios de recepção de matérias primas, porem a metodologia também pode ser feita em chapa aquecedora, respeitando-se a temperatura de aquecimento descrito mais adiante.

O aquecimento foi feito em períodos pré-determinados, denominados de P^2 , P^3 , ... P^n até a obtenção do peso constante da amostra. Para padronizar a fonte de aquecimento, os tubos Erlenmayer foram depositados sobre uma chapa metálica acima das chamas (Figura 02).



FIGURA 02. Tubo Erlenmayer com as frações de óleo de soja durante o processo de aquecimento.

Foram avaliados o tempo para estabilizar o peso das amostras após o aquecimento seriado, determinando assim o teor de contaminantes do material, este dado foi relacionado com o teor de TFA do material obtido pro análise química, realizado no Laboratório de Nutrição Animal da Poli-Nutri Alimentos.

A perda de peso percentual das amostras também foi avaliada e a esta variável foi dado o nome de “*Percentual de Volatilização*” utilizando-se para isso a equação:

$$\% \text{ Volatilização} = 100 - ((P^1 - P^0) \times 100 / (P^n - P^0))$$

Onde: P^0 = Tara do tubo Erlenmayer; P^1 = Peso do tubo + amostra antes do aquecimento; P^n = Peso do tubo + amostra após o aquecimento onde a amostra obteve peso constante da amostra.

Resultados e Discussão:

Os resultados das pesagens das amostras de óleo de soja e gordura animal, contaminadas ou não com substâncias solúveis e insolúveis, estão expressos na Tabela 01.

Procurou-se, em todos os períodos de aquecimento, imprimir uma elevação térmica às fontes lipídicas até o ponto imediatamente antes do início da precipitação do material. Este controle foi imprescindível, pois se o volume, por menor que seja ele, saísse do Erlenmayer, o peso obtido após o processo seria comprometido. Assim, como

observado na avaliação, o ideal é realizar aquecimentos rápidos de 1:20 minuto em uma temperatura aproximada de 190°C (Figura 03).



FIGURA 03. Avaliação da temperatura de aquecimento das amostras por termômetro InfraRed.

TABELA 01 Resultados das pesagens das amostras de óleo de soja e gordura animal, contaminadas ou não com substâncias solúveis e insolúveis

Óleo Degomado de Soja								
NC*, %	SU**	Tara, g	P ⁰ , G	P ¹ , g	P ² , g	P ³ , g	P ⁴ , g	P ⁵ , G
0	-	146,18	166,03	165,97	165,96	165,96	165,96	165,95
0	-	175,17	197,21	197,16	197,15	197,15	197,15	197,13
0	-	135,65	156,69	156,63	156,62	156,62	156,62	156,61
2	Etanol	155,85	178,05	177,64	177,60	177,60	177,59	177,58
2	Etanol	185,74	207,74	207,37	207,30	207,28	207,28	207,27
2	Etanol	145,75	167,45	167,09	166,99	167,00	166,99	166,97
4	Etanol	147,57	170,32	169,65	169,56	169,54	169,52	169,52
4	Etanol	171,18	193,94	193,29	193,17	193,17	193,13	193,13
4	Etanol	144,74	167,38	166,74	166,58	166,57	166,54	166,54
2	Água	Avaliações interrompidas ainda na primeira passagem devido a precipitações do material ao aquecimento que expulsou grande parte do óleo de soja degomado do Erlenmayer antes mesmo de 1:20 minutos de aquecimento. Sendo este achado, indicativo suficiente para demonstrar que o material encontra-se contaminado.						
2	Água							
2	Água							
4	Água							
4	Água							
4	Água							
Sebo Bovino								
NC*, %	SU**	Tara, g	P ⁰ , G	P ¹ , g	P ² , g	P ³ , g	P ⁴ , g	P ⁵ , g
0	-	161,43	186,8	186,75	186,54	186,49	186,49	186,49
0	-	171,43	196,1	196,01	195,95	195,81	195,81	195,81
0	-	131,32	155,43	155,38	155,25	155,17	155,16	155,16

2	Etanol	149,63	174,88	174,68	174,41	174,22	174,22	174,22
2	Etanol	158,96	182,53	182,31	182,12	181,88	181,88	181,88
2	Etanol	139,61	165,37	165,17	164,92	164,70	164,69	164,69
4	Etanol	137,83	162,95	162,62	162,28	161,95	161,94	161,94
4	Etanol	146,49	168,95	168,62	168,28	167,95	167,95	167,94
4	Etanol	147,89	175,31	174,95	174,59	174,23	174,22	174,22
2	Água	Avaliações interrompidas ainda na primeira passagem devido a precipitações do material ao aquecimento que expulsou grande parte do sebo bovino do Erlenmayer antes mesmo de 1:20 minutos de aquecimento. Sendo este achado, indicativo suficiente para demonstrar que o material encontra-se contaminado.						
2	Água							
2	Água							
4	Água							
4	Água							
4	Água							

Onde: * Nível de Contaminação; ** Substância Utilizada.

Após cada ciclo de aquecimento, os tubos eram deixados em descanso à temperatura ambiente por outros 3:00 minutos ou até o retorno a 60°C.

Esta metodologia foi seguida com sucesso em todas as amostras, seja para óleo de soja ou sebo bovino, quando utilizou-se substâncias solúveis em lipídios; porém no caso das insolúveis, antes mesmo do primeiro minuto, as precipitações se tornaram incontroláveis, sendo esta observação sinal característico de contaminação da amostra. Sendo assim, esta avaliação foi interrompida antes mesmo do primeiro minuto de aquecimento.

No caso da contaminação com Etanol PA, conforme descrito na Tabela 01, foi necessário até quatro ciclos de aquecimento para se ter, em ambas fontes de lipídeos, o peso constante na avaliação subsequente.

O percentual de volatilização, ou de redução à gases, dos contaminantes lipossolúveis dos ingredientes, encontra-se apresentado na Tabela 02. Observe que para ambos os ingredientes, as operações se comportaram de forma similar sendo a evaporação mais efetiva para as amostras de sebo bovino.

TABELA 02. Percentual de volatilização pelo nível de contaminação com Etanol PA dos ingredientes avaliados.

Ingrediente	Nível de Contaminação		
	0%	2%	4%
Óleo Degomado de Soja	0,382%	2,155%	3,595%
Sebo Bovino	1,172%	2,670%	4,164%

As análises de químicas foram realizadas apenas com as amostras contaminadas com Etanol (Tabela 03). Observou-se que o aquecimento das amostras foi eficiente para a redução do TFA seja nos lotes com ou sem contaminação. Nos lotes contaminados a redução foi sensível (- 4,63% para o óleo e - 6,37% para o sebo), sendo o TFA resultante do processo de aquecimento similar ao observado nos lotes não contaminados.

TABELA 03. Análises químicas das amostras avaliadas antes e depois das etapas de aquecimento.

Análises	Nível de Contaminação / Etapa de Aquecimento			
	0% / Antes	0% / Depois	4% / Antes	4% / Depois
Óleo Degomado de Soja				
Umidade, %	0,11	0,02	4,20	0,01
TFA, %	98,63	99,34	94,70	99,30
Peróxido, meq/kg	3,17	5,69	3,19	5,60
Sebo Bovino				
Umidade, %	0,52	0,05	4,05	0,05
TFA, %	97,30	99,50	93,40	99,35
Peróxido, meq/kg	2,55	6,75	2,53	7,10

De acordo com BAIÃO & LARA (2005), a quantidade de óleos ou gorduras é avaliada principalmente pelos seguintes métodos: titulação, umidade, impurezas, percentual de gordura, a porcentagem de ácidos graxos livres ou acidez. Ainda de acordo com os autores, frações lipídicas com elevado grau de impurezas ficam sujeitas ao ataque dos radicais livres, estrutura química que permite a remoção de um átomo de hidrogênio de um grupo CH₂ da cadeia carbônica e, conseqüentemente, um radical livre é formado, iniciando um processo de peroxidação lipídica. Essa reação também pode ocorrer em temperaturas ambientais, mas pode ser catalisada na presença de peróxidos, cobre, ferro, níquel, cádmio, zinco, altas temperaturas e luz.

ENGBERG et al. (1996) relataram que o uso de óleo ou gordura com níveis elevados de impureza, comprometem o desempenho de frangos de corte de forma linear, ou seja, quanto pior for sua qualidade pior será a performance. Porém se corrigido a matriz nutricional no momento da formulação, os resultados tendem a ser semelhantes. Mas seu uso ainda poderá acarretar em uma queda na qualidade da carne de frangos de corte, principalmente quanto à musculatura da coxa.

Outro dado complementar observado refere-se a grande elevação no teor de peróxidos obtidos nas amostras após o processo de aquecimento. Apesar de não ser alvo deste experimento, este achado serve para lembrar que os óleos e gorduras devem ser armazenados em temperaturas ideais, sob risco de perda sensível de sua qualidade nutricional.

Conclusão:

- 1) Amostras contaminadas com substâncias insolúveis em óleo (ex.: água) já demonstram esta contaminação por precipitações, ainda no primeiro ciclo de aquecimento (de 1:20 minutos a 190°C);
- 2) Amostras contaminadas com substâncias solúveis em óleo (ex.: etanol ou outros solventes) não demonstram diferenciação entre temperatura e tempo de exposição para início das precipitações quanto comparando as amostras sem contaminação.
- 3) Estas amostras necessitam de, no mínimo, quatro ciclos de aquecimento para manutenção de peso constante das amostras, ou seja, para volatilização completa do material contaminante;
- 4) A técnica de volatilização possui uma relação com os valores de TFA das amostras de óleo de soja degomado e sebo bovino, sendo o método aconselhável para prever de forma rápida a redução potencial do TFA da amostra pela redução percentual do peso durante os ciclos de aquecimento.

Bibliografia:

BAIÃO, N.C.; LARA, L.J.C. Oil and fat in broiler nutrition. **Rev. Bras. Cienc. Avic.** vol.7 n°3 Campinas July/Sept. 2005.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K. Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short – Chain Alcohols. **J. Chem. Eng. Data**, v.44, n.6, p.1360 – 1364, 1999.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. IN: Conferência Apinco de Ciência e Tecnologia Avícolas. FACTA. SANTOS, 2004.

CBAA, **Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal**. Guia de Ingredientes e Matérias Primas. SINDIRAÇÕES, 9-49p.. 2009

ENGBERG, R.M.; LAURIDSEN, C.; JENSEN, S.K. Inclusion of oxidized vegetable oil in broiler diets. Its influence on nutrient balance and on antioxidative status of broilers. **Poultry Science**, v.75, p.1003-1011, 1996.

RABER, M.R.; RIBEIRO, A.M.L.; KESSLER, A.M.; ARNAIZ, V.; LEBRES, R.V. Desempenho, metabolismo e níveis plasmáticos de colesterol e triglicerídeos em frangos de corte alimentados com óleo ácido e óleo de soja. **Ciência rural**, Vol. 38, Nº. 6, 2008 , pags. 1730-1736.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. Óleos e gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, Fevereiro/Março, nº 27, p. 60 a 67. 2007.