



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
QUÍMICA INDUSTRIAL**

**EDIJANE VALÉRIA ARAÚJO DOS ANJOS**

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE INSATURAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS  
COMESTÍVEIS POLIINSATURADOS**

**CAMPONA GRANDE – PB  
2014**

**EDIJANE VALÉRIA ARAÚJO DOS ANJOS**

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE INSATURAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS  
COMESTÍVEIS POLIINSATURADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado a coordenação do curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do Título de Bacharelado em Química Industrial.

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Msc. Wanda Izabel Monteiro de Lima Marsiglia**

**CAMPINA GRANDE – PB  
2014**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

A599a Anjos, Edijane Valéria Araújo dos.  
Avaliação do grau de insaturação em óleos vegetais comestíveis poliinsaturados [manuscrito] / Edijane Valéria Araújo dos Anjos. - 2014.  
49 p. : il. color.

Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.  
"Orientação: Profa. Ma. Wanda Izabel M. de L. Marsiglia, Departamento de Química".

1. Óleos vegetais. 2. Ácidos graxos poliinsaturados. 3 Índice de iodo. I. Título.

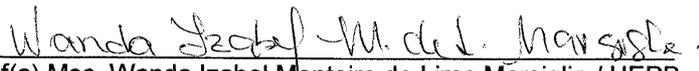
21. ed. CDD 633.89

**EDIJANE VALÉRIA ARAÚJO DOS ANJOS**

**AVALIAÇÃO DO GRAU DE INSATURAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS  
COMESTÍVEIS POLIINSATURADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado a coordenação do curso de  
Química Industrial da Universidade  
Estadual da Paraíba, em cumprimento à  
exigência para obtenção do Título de  
Bacharelado em Química Industrial.

Aprovada em 12 / 12 / 2014



Prof(a) Msc. Wanda Izabel Monteiro de Lima Marsiglia / UEPB  
Orientadora



Prof(a) Dra. Edilane Laranjeira / UEPB  
Examinadora



Prof(a) Dra. Verônica Evangelista de Lima / UEPB  
Examinadora

## Dedicatória

Aos meus queridos e amados pais,  
Severino José dos Anjos e Maria Emília  
dos Anjos (in memoriam).

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por me dar forças e iluminar sempre meu caminho, sem ele nada disto seria possível.

À minha mãe Maria Emília (in memoriam), meu pai Severino José, pela educação que me deram, por todo o esforço que fizeram para que eu pudesse chegar até aqui e pelo amor incondicional. Serei eternamente grata.

Aos meus queridos e amados irmãos, Emília, Erinaldo, Erivaldo e Erivan por sempre acreditarem em mim.

Ao meu amado noivo, Carlos Eduardo, pela paciência e compreensão.

Ao meu querido amigo Jarbas Jr., pela amizade incondicional que é recíproca.

À professora Wanda Izabel M. de L. Marsiplia, pela orientação e contribuição para meu crescimento profissional e pessoal. Muito obrigada.

A Iranilma e Joabson, amigos queridos, pelo incentivo e apoio na realização deste trabalho. Obrigada.

Aos meus queridos amigos de turma, Bráulio, Pedro, Giaconys pelo companheirismo, união e por tudo que aprendi com cada um de vocês.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser vitoriosa”

**(Albert Einstein)**

## RESUMO

Os óleos vegetais são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicos), de origem animal ou vegetal, formados principalmente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, denominados triglicerídeos. São obtidos através de processos físicos (prensa) ou químicos (solvente) e para sua utilização é necessário que estas substâncias passem por várias etapas para retirar impurezas esse processo é denominado de refino. Os óleos vegetais são constituídos, principalmente de ácidos graxos saturados e poliinsaturados. Esses últimos devem ser inseridos na dieta humana, pois, possuem substâncias, os ômega 3 e 6, essenciais a saúde e que não são produzidas pelo organismo. Neste trabalho, através do índice de iodo, foi feita uma avaliação do grau de insaturação em quatro tipos de óleos comestíveis poliinsaturados (soja, girassol, milho e canola) que foram adquiridos no comércio local. Para isto, as análises foram baseadas no método de Wijs. O resultado foi baseado na reação do iodo com as duplas ligações (carbono-carbono) dos ácidos graxos insaturados e foi obtida a quantidade de iodo por 100g de óleo. Quanto maior esse valor, maior será a quantidade de duplas ligações presentes nos ácidos graxos poliinsaturados (ácidos essenciais). Os valores obtidos foram comparados com os limites aceitáveis pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Apenas uma amostra de óleo, da espécie canola, ficou fora dos padrões estabelecidos. A causa dessa não conformidade pode ter sido provocada por vários fatores. Entre eles podemos citar um processo de refino ineficaz ou um armazenamento inadequado. Ambos podem provocar degradação oxidativa causando diminuição no seu grau de insaturação.

**Palavras Chaves:** Óleos vegetais, Ácidos graxos poliinsaturados, Índice de iodo.

## ABSTRACT

The vegetable oils are insoluble substances in water (hydrophobic) original from animal or vegetable, formed mainly of condensation products between glycerol and fatty acids, denominated triglycerides. They are obtained by physics (press) or chemistry (solvent) processes and for use this is necessary that these substances go through several steps to remove impurities this process is denominated Refine. The vegetable oils are constituted mainly of saturated fatty acids and unsaturated. Those last one, when classified needed to be introduced in the diet human, because, they possess essential fatty acids, the omega 3 and 6. In this job through the iodine index (Wijs method) it was made an evaluation of degree unsaturated in four types of edible polyunsaturated oils (soy, girasols, corn and canola) that were bought in the local market. The results are based in the reaction iodine with double connections (carbon-carbon) presents in the polyunsaturated fatty acids that it generates the amount of iodine for 100g of oil. As larger that value should be in the allowed strip, the bigger than will be the amount the double connections. The obtained values were compared with the acceptable limits by ANVISA (Agency National of Sanitary Surveillance). Just a sample of canola oil was out the established patterns. The cause of this non conformity might have been provoked by several reasons. Among them we can mention an ineffective refine process and wrong storage. Both can cause oxidative degradation causing a decrease in the degree of unsaturation.

**Keywords:** Vegetable oils, Acids fatty polyunsaturated, Iodine index.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Reação para obtenção do triglicerídeo.....	18
<b>Figura 2</b>	Estrutura geral de um triglicerídeo.....	18
<b>Figura 3</b>	Estrutura molecular dos principais ácidos graxos.....	20
<b>Figura 4</b>	Fluxograma das etapas do refino do óleo.....	22
<b>Figura 5</b>	Planta e sementes de canola.....	23
<b>Figura 6</b>	Plantação e sementes de girassol.....	25
<b>Figura 7</b>	Plantação e grãos de milho.....	26
<b>Figura 8</b>	Plantação e sementes de soja.....	28
<b>Figura 9</b>	Posições nas cadeias graxas susceptíveis à oxidação.....	30
<b>Figura 10</b>	Etapas da autoxidação em óleos vegetais.....	32
<b>Figura 11</b>	Amostras de óleo.....	37
<b>Figura 12</b>	Etapas da titulação do iodo.....	38

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Nomenclatura, grau de insaturação e ponto de fusão de alguns ácidos graxos.....	19
<b>Tabela 2</b> Algumas oleaginosas e as porcentagens de óleo presentes.....	22
<b>Tabela 3</b> Propriedades físico-químicas do óleo de canola.....	24
<b>Tabela 4</b> Composição de ácidos graxos presentes no óleo de canola.....	24
<b>Tabela 5</b> Propriedades físico-químicas do óleo de girassol.....	25
<b>Tabela 6</b> Composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol.....	26
<b>Tabela 7</b> Propriedades físico-químicas do óleo milho.....	27
<b>Tabela 8</b> Composição de ácidos graxos presentes no óleo de milho.....	27
<b>Tabela 9</b> Propriedades físico-químicas do óleo de soja.....	29
<b>Tabela 10</b> Composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	29
<b>Tabela 11</b> Resultados das análises do índice de iodo das amostras.....	39
<b>Tabela 12</b> Faixa de valores para o índice de iodo dos óleos analisados.....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

AcGS – Ácidos graxos

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemists' Society

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

IAL – Instituto Adolfo Lutz

II – Índice de iodo

$\omega$  3 – Ômega 3

$\omega$  6 – Ômega 6

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
3.1 ÓLEOS VEGETAIS.....	17
<b>3.1.1 Composição dos óleos vegetais</b> .....	17
3.1.1.1 Os não glicerídeos.....	18
3.1.1.2 Ácidos graxos.....	19
<b>3.1.2 Obtenção dos óleos vegetais</b> .....	20
<b>3.1.3 Refino dos óleos vegetais</b> .....	21
<b>3.1.4 Tipos de óleos vegetais</b> .....	22
3.1.4.1 Óleo de canola.....	23
3.1.4.2 Óleo de girassol.....	24
3.1.4.3 Óleo de milho.....	26
3.1.4.4 Óleo de soja.....	27
3.2. OXIDAÇÃO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS ÓLEOS VEGETAIS...	29
<b>3.2.1 Oxidação dos óleos vegetais</b> .....	29
3.2.1.1 Oxidação enzimática.....	30
3.2.1.2. Fotoxidação.....	30
3.2.1.3 Autoxidação.....	31
<b>3.2.2 estabilidade oxidativa dos óleos vegetais</b> .....	32
3.3 ÓLEOS VEGETAIS E A SAÚDE HUMANA.....	32
3.4 CONTROLE DE QUALIDADE NOS ÓLEOS VEGETAIS.....	33
<b>3.4.1 Parâmetros analisados</b> .....	33
<b>3.4.2 Índice de iodo</b> .....	34
<b>3.4.3 Métodos de análises</b> .....	34
<b>3.4.4 Volumetria de óxido-redução (redox)</b> .....	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	37

4.1 AMOSTRAS.....	37
4.2 MÉTODO.....	37
<b>4.2.1 Reagentes e soluções.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.2 Determinação do índice de iodo pelo método de wijs.....</b>	<b>38</b>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
6. CONCLUSÕES.....	41
7. REFERÊNCIAS.....	42
8. ANEXO.....	49

## 1. INTRODUÇÃO

Óleos vegetais são substâncias obtidas através da extração, mecânica ou por solvente, em sementes ou grãos de plantas, conhecidos como oleaginosas. Quando destinados ao consumo humano, é necessário que sejam submetidos a um processo de refino com o objetivo de melhorar seu sabor, odor, aparência e estabilidade. Para isto, são removidos vários componentes tais como: ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos (MORETTO e FEET, 1998). Os óleos e gorduras são predominantemente triésteres de ácidos graxos (AcGs) e glicerol, chamados triacilgliceróis ou triglicerídeos, formados por três AcGs iguais, ou geralmente diferentes, que podem ser saturados ou insaturados, sendo o último mais reativo devido às duplas ligações (MORENO et al, 2009).

O consumo destes alimentos vem aumentando nos últimos tempos por serem fontes de AcGs essenciais, ômega 3 ( $\omega$  3) e ômega 6 ( $\omega$  6), que não são produzidos pelo organismo e por este motivo, devem fazer parte da dieta humana (TOLENTINO, 2008). Esses ácidos possuem duas ou mais duplas ligações e são denominados de AcGs poliinsaturados.

Os AcGs poliinsaturados são vulneráveis a reações de degradação oxidativa causando alterações em suas propriedades químicas além da formação de componentes altamente tóxicos (TOLENTINO, 2008). Por isso, o controle de qualidade é de grande importância tanto do ponto de vista comercial quanto, e principalmente, para preservação da saúde humana.

Dentre algumas características físico-químicas analisadas para avaliar a qualidade de um óleo vegetal podemos citar o teor de água, os índices de acidez, peróxido, refração, saponificação e o de iodo. Este último, está relacionado diretamente com o grau de insaturação dos AcGs. Quanto maior o valor do índice de iodo (II) encontrado nas análises, maior será o número de insaturações (duplas ligações) presentes no óleo (MAIA, 2006).

Os óleos vegetais poliinsaturados mais industrializados e comercializados no Brasil são os de soja, canola, milho e girassol (NETO, 2008). Por este motivo, o presente trabalho teve como objetivo utilizá-los como matriz para avaliação do grau de insaturação através do II, uma vez que essas grandezas estão diretamente relacionadas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Avaliar o grau de insaturação em óleos vegetais comestíveis de canola, girassol, milho e soja e através do índice de iodo.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar o índice de iodo pelo método de wijs dos óleos vegetais comestíveis de canola, girassol, milho e soja
- Verificar se os resultados obtidos estão dentro das especificações dos órgãos fiscalizadores.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ÓLEOS VEGETAIS

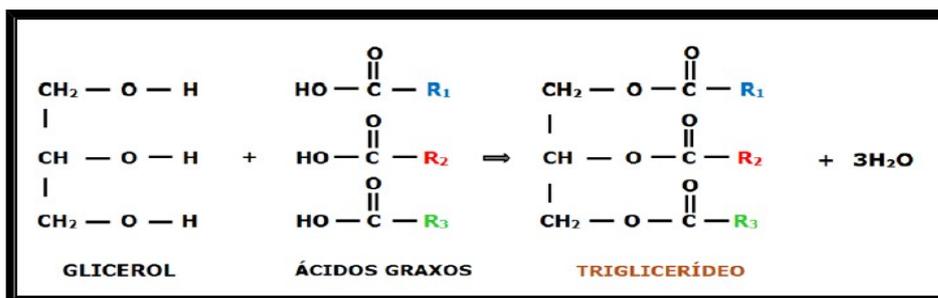
Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas, ou seja, insolúveis em água, e podem ser de origem animal, vegetal ou até mesmo microbiana, formadas principalmente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos (AcGs), denominados triglicerídeos (MORETTO e FEET, 1998). Também conhecidos como lipídios, os óleos e gorduras em conjunto com os carboidratos e as proteínas formam um grupo de alimentos importantes. Os lipídios estão entre as principais fontes de energia utilizadas, fornecendo, em peso, de duas a três vezes mais calorias que os carboidratos e as proteínas (TOFANINI, 2004).

De acordo com a resolução RDC nº 270 (ANVISA, 2014), a diferença entre óleo e gordura é que o primeiro a temperatura de 25 °C encontra-se no estado líquido, enquanto que a segunda, no estado pastoso ou sólido.

Obtidos através da extração de plantas, os óleos vegetais possuem propriedades benéficas, e por isso foram introduzidos na alimentação humana. Porém, os produtos adquiridos na forma bruta a partir das sementes ou grãos das oleaginosas, através de processos físicos (prensa) e/ou químicos (solvente), para tornarem-se apto para o consumo, precisam ser submetidos a um processo de refino, cuja finalidade é remover espécies indesejáveis que possam comprometer a qualidade e estabilidade do produto final (REDA e CARNEIRO, 2007).

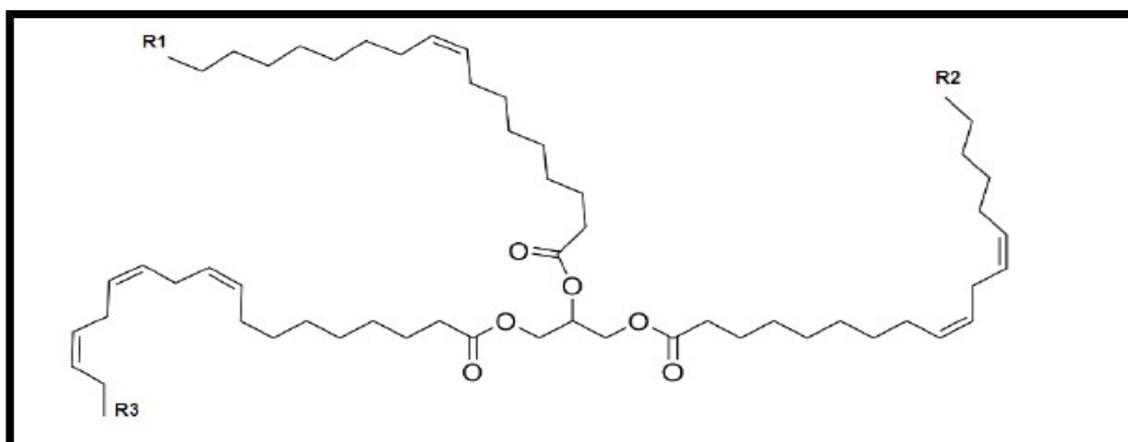
##### 3.1.1 Composição dos Óleos Vegetais

Os Triglicerídeos, produto obtido da reação de condensação entre uma molécula de glicerol e três de AcGs, são os principais constituintes dos óleos vegetais (MORETTO e FETT, 1998), como mostrado na figura 1. Se os AcGs que os originam são iguais, os triglicerídeos serão simples, ou composto, se os ácidos graxos forem diferentes (MILANEZ, 2013).



**Figura 1.** Reação para obtenção do triglicerídeo.  
Fonte: MILANEZ, 2013.

Os AcGs que esterificam com o glicerol apresentam cadeias alifáticas saturadas e insaturadas, em proporções variáveis, como mostra a figura 2. Os óleos e gorduras, dependendo do comprimento da cadeia e do grau de insaturação, podem representar o parâmetro de maior influência sobre as propriedades desses compostos (KNOTHE, 2005). Os fatores genético e ambiental podem determinar as quantidades dos AcGs saturados e insaturados presentes nos óleos vegetais (MORETTO e FETT, 1998).



**Figura 2.** Estrutura geral de um triacilglicerol (R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente).  
Fonte: MELO, 2010

#### 3.1.1.1 Os não glicerídeos

Além dos AcGs, que são essenciais nas propriedades específicas dos vários tipos de óleos vegetais, também são encontrados, em pequenas quantidades, os não glicerídeos que contribuem para oxidação dos óleos vegetais. Os mais presentes são os fosfatídeos, as ceras, os esteróis, os hidrocarbonetos livres, as resinas, os tocoferóis e os pigmentos como carotenoides, clorofila e gossipol (MORETTO e FETT, 1998; O'BRIEN, 2009).

### 3.1.1.2 Ácidos graxos

São os compostos mais importantes presentes nas moléculas dos glicerídeos e não glicerídeos representam em torno de 95% do peso total dessas moléculas (MORETTO e FEET, 1998, WEISS, 1970, KRAUSE e MAHAN, 1991).

As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos são profundamente influenciadas pela estrutura molecular dos grupos acila correspondentes aos AcGs. São classificados de acordo com a ausência ou não de duplas ligações. No primeiro caso, são denominados de saturados, e no segundo de insaturados (MORETTO e FETT, 1998).

São ácidos monocarboxílicos, possuem cadeia longa com número par de carbonos, de 4 a 30 distribuídos de forma linear. As duplas ligações apresentam-se, na maioria das vezes, separadas por um grupo metil (-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-). Essas duplas ligações fazem com que não haja movimento giratório dos átomos produzindo isômeros cis, mais habitual, e trans. A representação dos AcGs é feita pelo símbolo C<sub>x</sub>:y(z), onde C<sub>x</sub> é o número de átomos de carbono que forma a cadeia linear; y e z indicam a quantidade de ligação dupla existente na molécula e sua(s) posição(ões), respectivamente. (MORETTO e FEET, 1998, WEISS, 1970, KRAUSE e MAHAN, 1991).

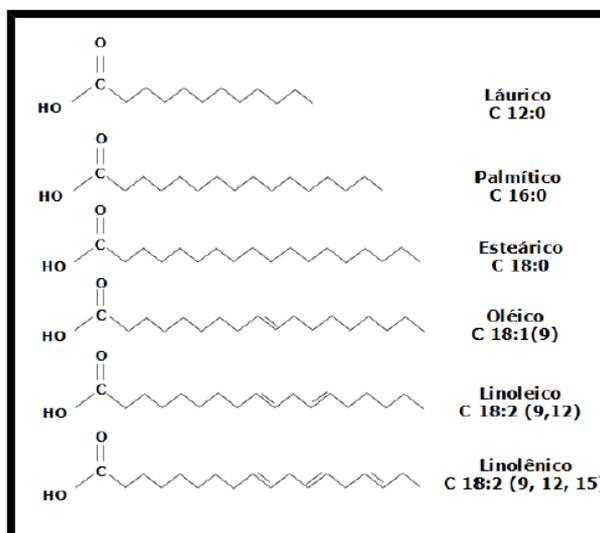
Na tabela 1 verificamos a nomenclatura, grau de insaturação e ponto de fusão de alguns ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

**Tabela 1** - Nomenclatura, grau de insaturação e ponto de fusão de alguns ácidos graxos

ACIDO GRAXO	NOME QUIMICO DO ACIDO GRAXO	PF (° C)
<b>SATURADOS</b>		
Butírico (C4:0)	Butanóico	-4,2
Capróico (C6:0)	Hexanóico	-3,4
Caprílico (C8:0)	Octanóico	16,7
Cáprico (C10:0)	Decanóico	31,6
Láurico (C12:0)	Dodecanóico	44,2
Mirístico (C14:0)	Tetradodecanóico	54,4
Palmitico (C16:0)	Hexadecanóico	62,9
Esteárico (C18:0)	Octadecanóico	69,6
Araquídico (C20:0)	Eicosanóico	75,4
Behenico (C22:0)	Docosanóico	80,0
Lignocérico (C24:0)	Tetradocosanóico	84,2
<b>INSATURADOS</b>		
Oléico (C18:1)	cis-9 - Octadecenóico	16,0 – 17,0
Linoléico (C18:2)	cis-9, cis-12 - Octadecadienóico	-5,0
Linolênico (C18:3)	cis-9, cis-12, cis-15 - Octadecatrienóico	-11,0
Erúico (C22:1)	cis-13 - Docosenóico	33,8

Fonte: MELO, 2010

Como podemos observar na tabela 1, os AcGs saturados mais comuns são o palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0), e entre os insaturados estão os oleico (C18:1(9)), linoleico (C18:2(9,12)) e linolênico (C18:3(9,12,15)). Na figura 3, podemos observar a estrutura molecular dos principais ácidos graxos.



**Figura 3** Estrutura molecular dos principais ácido graxos.

Fonte: MILANEZ, 2013

Do ponto de vista nutricional, os AcGs são reunidos em famílias denominadas ômega ( $\omega$ ). Nestas, a numeração começa do carbono que pertence ao grupamento metila terminal que será a posição número um, portanto, a posição da primeira ligação dupla caracteriza a família. Por exemplo, o ácido oleico e o linoléico pertencem às famílias  $\omega$  9 e  $\omega$  6, respectivamente, conforme figura 3 (NETO, 2008).

Os AcGs das famílias  $\omega$  6 e  $\omega$  3 são considerados essenciais por não serem produzidos pelo organismo. Os mais importantes para a saúde humana são os ácidos linoléico,  $\omega$  6, e o linolênico,  $\omega$  3 (MORETTO e FEET, 1998, KRAUSE e MAHAN, 1991).

### 3.1.2 Obtenção de óleo vegetal

A qualidade dos óleos obtidos das extrações depende de vários fatores como condições adequadas de cultivo, preparo e armazenamento das sementes ou grãos obtidos da colheita. Além disso, o rendimento do teor de óleo pode ser mais eficaz quando estes procedimentos são realizados de forma satisfatória (PEREIRA, 2007).

Há, no mercado, três técnicas utilizadas na extração de óleo que podem ser usadas isoladamente ou em conjunto: prensa hidráulica por batelada, prensa

mecânica contínua (também chamadas de expeller) e extração por solventes. A primeira está sendo substituída por prensas mecânicas (WEISS, 1983).

Quando o óleo bruto é obtido pela extração por solvente, o subproduto formado é o farelo. Caso seja utilizado o método por prensas, teremos a torta que contém um teor residual de óleo, que por este motivo, será submetida à extração por solvente para remoção do óleo restante.

### 3.1.3 Refino de Óleo Vegetal

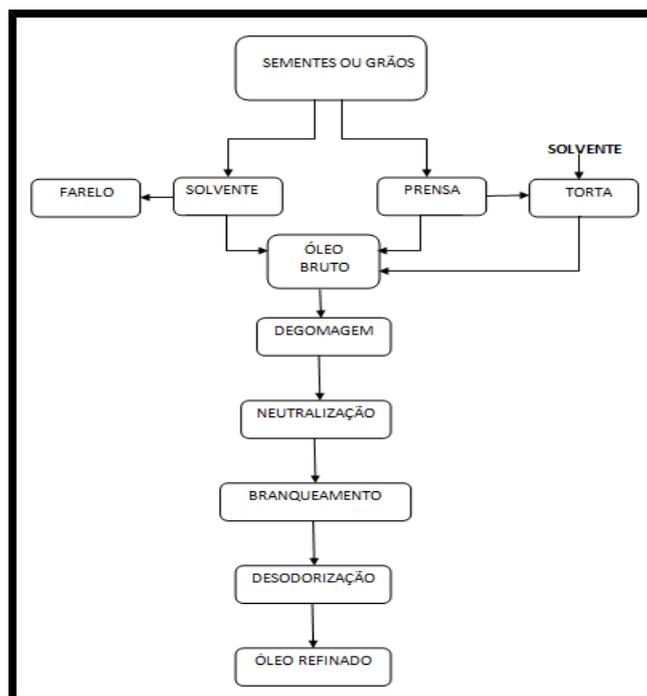
Para que os óleos vegetais adquiram qualidades que os tornem adequados para o consumo é necessário que os mesmos sejam submetidos a um processo no qual sejam removidas impurezas e substâncias indesejáveis, denominado refino, mostrado na figura 4. As etapas que compõe o refino são:

**Degomagem:** Tem o objetivo de remover as substâncias que causam escurecimento do óleo na etapa de desodorização, tais como as gomas (fosfatídeos hidratáveis), ceras, corantes (clorofila, carotenoides) e substâncias coloidais presentes nos óleos brutos;

**Neutralização:** Nesta etapa, os ácidos graxos livres são excluídos (com hidróxido de sódio (NaOH) e assim como outros produtos provenientes da decomposição dos glicerídeos, proteínas, ácidos oxidados, etc;

**Branqueamento:** A finalidade desta etapa é deixar o óleo vegetal límpido, resultando em seu total branqueamento. Para isto, são utilizadas terras clarificantes (naturais ou ativadas) ou adiciona-se a essas substâncias carvão ativado para aumentar o poder de adsorção na captura dos corantes ainda presentes;

**Desodorização:** Destina-se a eliminar os odores e sabores inconvenientes devido a presença dos peróxidos, ácidos graxos livres e substâncias formadas durante o processo de armazenagem e beneficiamento das sementes e na produção do óleo como: aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis, fosfatídeos, etc. (PEREIRA, 2007).



**Figura 4** – Fluxograma das etapas do refino do óleo

### 3.1.4 Tipos de óleos vegetais

Os óleos vegetais podem ser extraídos de várias fontes, podendo ser de sementes, grãos, germe e polpas de certos frutos e o teor de óleo obtido vai depender do tipo de oleaginosas, conforme tabela 2.

**Tabela 2.** Algumas oleaginosas e as porcentagens de óleo presentes

OLEAGINOSA	TEOR DE ÓLEO (% em massa)
Gergelim	50 - 55
Dendê (Polpa de palma)	45 – 50
Amendoim	45 – 50
Colza (Canola)	40 -45
Girassol	35 – 45
Oliva	25 – 30
Algodão	18 – 20
Soja	18 - 20
Milho	3,1 – 5,7

Fonte: MILANEZ, 2013

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2014), os óleos vegetais autorizados para comercialização são: algodão, amendoim, arroz, canola, milho, girassol, soja, oliva, azeite saborizado, coco, palma e gergelim. Dentre esses, os de canola, girassol e soja, por serem os mais produzidos e consumidos mundialmente (FAO, 2014) e milho, por ser encontrado habitualmente no comércio

local, fizeram parte deste estudo.

#### 3.1.4.1 Óleo de Canola

Desde a era cristã esse óleo era conhecido como produto obtido da extração de uma planta chamada de colza, porém, apenas a partir de modificações genéticas, realizadas por cientistas canadenses, é que esse óleo foi inserido na alimentação humana. O objetivo era reduzir os teores de ácido erúico e glucosilatos, compostos tóxicos e considerados venenosos. Em seguida, desenvolveram espécies dessa planta (*Brassica nabus* e *Brassica campestris*). A designação canola, que tem sua planta e sementes mostrado na figura 5, vem da sigla **Canadian Oil Low Acid**, e foi oficialmente aceito pela Canadian Grain Commission em 1987 e seu cultivo estendeu-se mundialmente. (MORETTO e FETT, 1998; PRZYBYLSKI et al.,2005).



**Figura 5.** Planta e sementes de canola.  
Fonte: Embrapa.

Os principais países produtores da canola são China, Canadá, Índia, Alemanha, França, Austrália e Polônia (GAZZONI, 2014). No Brasil, os grãos dessa oleaginosa contêm de 24 a 27% de proteína e teor de óleo em torno de 38%. Quando se extrai o óleo dessas plantas, que serve tanto para alimentação ou para produção de biodiesel, também se obtém farelo, que possui de 34 a 38% de proteínas que serve de complemento na elaboração de rações para bovino, suínos, ovinos e aves (EMBRAPA, 2014 a). As propriedades físico-químicas desse tipo óleo podem ser observadas na tabela 3.

Além do alto teor de gorduras insaturadas, que ajuda na prevenção de certas doenças como as circulatórias e coronárias, mantém as taxas dos colesterolis LDL e HDL dentro das faixas normais, possui baixo teor de gordura saturada. Em sua composição, mostrado na tabela 4, são encontrados ácidos graxos palmítico (4%), esteárico (3%), oleico (56%), linoleico (26%) e linolênico (10%). O óleo de canola

apresenta-se na coloração amarelada com sabor e odor característico (MORETTO e FETT, 1998; GUNSTONE, 2005).

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas do óleo de canola

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	Faixa de aceitação para consumo
Densidade Relativa	-	0,914 - 0,920 (20°C/20°C) 0,911 - 0,917 (25°C/25°C)
Índice de Refração	-	1,465 - 1,467
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> / 100g	110 - 126
Índice de Saponificação	-	182 - 193
Matéria Insaponificável	g/100g	< 2,0
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Acidez, óleo semi-refinado	g ácido oléico/100g	< 0,5
Acidez, óleo degomado	g ácido oléico/100g	< 1,0
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 2,0
Fósforo, óleo degomado	g/100 g	< 0,02
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0
Brassicasterol	g/100 g	> 5,0
Ácido erúico	g/100 g	> 2,0

Fonte: ANVISA, 2014.

**Tabela 4.** Composição de ácidos graxos presentes no óleo de canola

Ácidos graxos	Estrutura	(g / 100 g)
Mirístico	C 14:0	< 0,2
Palmitico	C 16:0	2,5 - 6,5
Palmitoléico	C 16:1	< 0,6
Esteárico	C 18:0	0,8 - 3,0
Oléico ( $\omega$ -9)	C 18:1	53,0 - 70,0
Linoléico ( $\omega$ -6)	C 18:2	15,0 - 30,0
$\alpha$ -Linolênico ( $\omega$ -3)	C 18:3	5,0 - 13,0
Araquídico	C 20:0	0,1 - 1,2
Eicosenóico	C 20:1	0,1 - 4,3
Behênico	C 22:0	< 0,6
Lignocérico	C 24:0	< 0,2
Erúico	C 22:1	< 2,0
Tetracosenóico	C 24:1	< 0,2

Fonte: ANVISA, 2014.

### 3.1.4.2 Óleo de Girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) tem origem americana e pertence à família Compositae (Asteraceae) e ao gênero *Helianthus*, sendo a oleaginosa mais antiga desta região. A plantação de girassol, mostrada na figura 6, está datada no ano de

3000 aC, verificado por arqueólogos nas áreas que foram habitadas pelos índios Hopi, no norte do Arizona (GROMPONE, 2005)



**Figura 6.** Plantação e sementes de girassol.  
Fonte: Site Portal são Francisco

Seus principais produtores são a Rússia, Argentina, Estados Unidos e China. No Brasil, a produção dessa planta ocupa a quarta colocação, perdendo apenas para a soja, palma e colza. Da extração das sementes, obtém-se um óleo de ótima qualidade nutricional, além de um rendimento de 48 a 52% de óleo. Apresenta aspecto límpido, cor amarela dourado claro com odor e sabor suave e característico (ABOISSA, 2014; CAMPESTRE, 2014a). Na tabela 5 podemos observar as propriedades físico-químicas do óleo de girassol.

O óleo de girassol possui alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, em torno de 65% e dessa porcentagem, a maior parte é de ácido linoleico, AcGs essenciais, como mostra a tabela 6, por este motivo, é ideal para dieta humana. Além disso, o subproduto resultante da extração do óleo rende uma torta altamente proteica, usada na produção de ração (EMBRAPA, 2014 b).

**Tabela 5.** Propriedades físico-químicas do óleo de girassol

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	Faixa de aceitação para consumo
Densidade Relativa	-	0,918 - 0,923 (20°C/20°C) 0,915 - 0,920 (25°C/25°C)
Índice de Refração	-	1,467 - 1,469
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> / 100g	110 - 143
Índice de Saponificação	mg KOH/g	188 - 194
Matéria Insaponificável	g/100g	< 1,5
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Acidez, óleo semi- refinado	g ácido oléico/100g	< 0,5
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 2,0
Acidez, óleo virgem	g ácido oléico/100g	< 2,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: ANVISA, 2014

**Tabela 6.** Composição de ácidos graxos presentes no óleo de girassol.

Ácidos graxos	Estrutura	(g / 100 g)
-	C<14	< 0,4
Mirístico	C 14:0	< 0,5
Palmitico	C 16:0	3,0 - 10,0
Palmitoléico	C 16:1	< 1,0
Esteárico	C 18:0	1,0 -10,0
Oléico ( $\omega$ -9)	C 18:1	14,0 - 35,0
Linoléico ( $\omega$ -6)	C 18:2	55,0 - 75,0
A-Linolênico ( $\omega$ -3)	C 18:3	< 0,3
Araquídico	C 20:0	< 1,5
Eicosenóico	C 20:1	< 0,5
Behênico	C 22:0	< 1,0
Lignocérico	C 24:0	< 0,5
Erúico	C 22:1	< 0,5
Tetracosenóico	C 24:1	< 0,5

Fonte: ANVISA, 2014

### 3.1.4.3 Óleo de Milho

Por ser de fácil cultivo, pois, resiste a diferentes ambientes, o milho, *Zea mays* L, é um dos cereais mais produzidos mundialmente (MORETTO e FETT, 1998), a plantação e os grãos de milho podem ser observados na figura 7. O óleo extraído, por possuir um elevado índice de saturação e pela maneira como os AcGs se encontram nas moléculas dos triglicerídeos (posição central do glicerol (carbono 2), cercada por duas cadeias saturadas, ou por uma cadeia saturada e uma insaturada nas extremidades (carbono 1 e 3)), possui alta estabilidade oxidativa (MORETTO e FETT, 1998; GUNSTONE, 2005; CAMPESTRE, 2014c). Sua composição pode ser observada na tabela 7.



**Figura 7.** Plantação e grãos de milho.

Fonte: Embrapa Milho e Sorgo

No óleo de milho o ácido graxo encontrado em maior quantidade é o linoleico ( $\omega$  6), como mostra a tabela 8. Este fator faz com que o consumo deste óleo beneficie o combate contra colesterol alto e auxilia na regulação da pressão arterial (RODRIGUES, 2003; REGINA, 2014). Possui um aspecto límpido, de cor amarelo-

claro e com odor e sabor típicos dessa planta (PEREIRA, 2007).

**Tabela 7.** Propriedades físico-químicas do óleo de milho

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	Faixa de aceitação para consumo
Densidade Relativa	-	0,917 - 0,925 (20°C/20°C) 0,914 - 0,922 (25°C/25°C)
Índice de Refração	-	1,465 - 1,468
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> / 100g	103 - 128
Índice de Saponificação	-	187 - 195
Matéria Insaponificável	g/100g	< 2,8
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Acidez, óleo semi- refinado	g ácido oléico/100g	< 0,5
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 6,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: ANVISA, 2014

**Tabela 8.** Composição de ácidos graxos presentes no óleo de milho

Ácidos graxos	Estrutura	(g / 100 g)
-	C<14	< 0,3
Mirístico	C 14:0	< 0,1
Palmítico	C 16:0	9,0 - 14,0
Palmitoléico	C 16:1	< 0,5
Esteárico	C 18:0	0,5 - 4,0
Oléico ( $\omega$ -9)	C 18:1	24,0 - 42,0
Linoléico ( $\omega$ -6)	C 18:2	34,0 - 62,0
$\alpha$ -Linolênico ( $\omega$ -3)	C 18:3	< 2,0
Araquídico	C 20:0	< 1,0
Eicosenóico	C 20:1	< 0,5
Behênico	C 22:0	< 0,5
Lignocérico	C 24:0	< 0,5

Fonte: ANVISA, 2014

#### 3.1.4.4 Óleo de Soja

No Brasil, a soja (*Glycine max* L.) é a oleaginosa mais produzida, por este motivo, é o segundo produtor mundial dessa cultura, na figura 8 podemos observar a plantação e os grãos de soja. O primeiro é os estados Unidos (GAZZONI, 2014). Esta oleaginosa domina o mercado mundial tanto de proteína vegetal como de óleo comestível (MORETTO e FEET, 1998).



**Figura 8.** Plantação e grãos de soja.  
Fonte: Embrapa Cerrados

Geralmente, a composição da soja é: 40% de proteínas, 20% de lipídios (óleo), 5% de minerais e 34% de carboidratos (açúcares como glicose, frutose e sacarose, fibras e os oligossacarídeos como rafinose e estaquiose) (EMBRAPA, 2014c) e suas propriedades físico-químicas podem ser observadas na tabela 9. O preço do óleo de soja no Brasil é baixo, e seu uso como material principal na produção de biodiesel vem aumentando, abrindo caminho para os demais óleos vegetais (EMBRAPA, 2014c; CAMPESTRE, 2014b).

A produção do óleo de soja pode ser bruto, refinado comestível, refinado industrial e lecitina. Dentre as variedades de óleos, é o que contém maior percentual de gorduras saturadas, possui teor satisfatório de gorduras monoinsaturadas e poliinsaturadas, sendo por isso, indicado para frituras (PEREIRA, 2007). Devido ao seu forte odor adquirido durante o processo de produção, é necessário que o óleo de soja passe pela etapa de desodorização, última fase do refino. Quando refinado, ele adquire um aspecto límpido e uma cor levemente amarelada, bem como odor e sabor característicos (CAMPESTRE, 2014c). Na tabela 10 podemos verificar a composição de ácidos graxos presente no óleo de soja.

**Tabela 9.** Propriedades físico-químicas do óleo de soja

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	Faixa de aceitação para consumo
Densidade Relativa	-	0,919 - 0,925 (20°C/20°C) 0,916 - 0,922 (25°C/25°C)
Índice de Refração	-	1,466 - 1,470
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> / 100g	120 - 143
Índice de Saponificação	-	189 - 195
Matéria Insaponificável	g/100 g	< 1,5
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 2,0
Acidez, óleo semi-refinado	g ácido oléico/100g	< 0,5
Acidez, óleo degomado	g ácido oléico/100g	< 1,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0
Fósforo (óleo degomado)	g/100g	< 0,02

Fonte: ANVISA, 2014

**Tabela 10.** Composição de ácidos graxos presente no óleo de soja

Ácidos graxos	Estrutura	(g / 100 g)
-	C<14	< 0,1
Mirístico	C 14:0 *	< 0,5
Palmitico	C 16:0	7,0 - 14,0
Palmitoléico	C 16:1	< 0,5
Esteárico	C 18:0	1,4 - 5,5
Oléico ( $\omega$ -9)	C 18:1	19,0 - 30,0
Linoléico ( $\omega$ -6)	C 18:2	44,0 - 62,0
$\alpha$ -Linolênico ( $\omega$ -3)	C 18:3	4,0 - 11,0
Araquídico	C 20:0	< 1,0
Eicosenóico	C 20:1	< 1,0
Behênico	C 22:0	< 0,5

Fonte: ANVISA, 2014

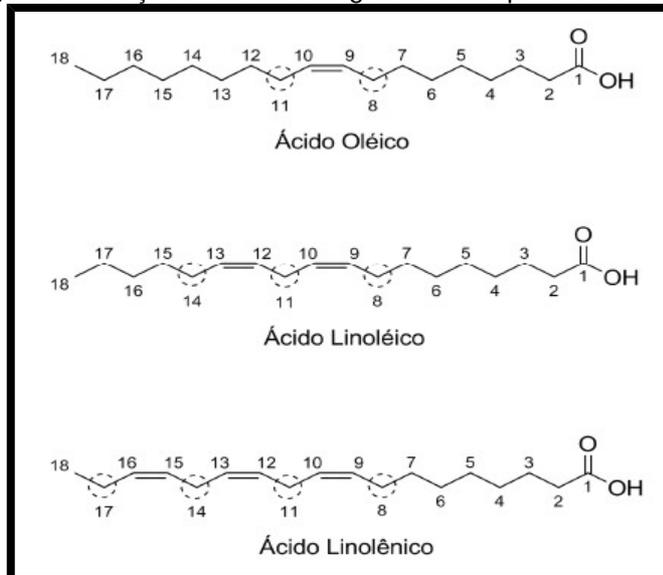
## 3.2 OXIDAÇÃO E ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS ÓLEOS VEGETAIS

### 3.2.1 Oxidação dos Óleos Vegetais

A presença do ar e de compostos insaturados assim como temperaturas impróprias são fatores que estão diretamente relacionado a oxidação dos óleos vegetais (MELO, 2010) . Esse processo de degradação nos óleos vegetais comestíveis produz modificações nutricionais e organolépticas, gerando rancidez ao produto e tornando o alimento inadequado para o consumo (MORETTO e FETT, 1998).

Os óleos vegetais poliinsaturados são mais susceptíveis a degradação oxidativa, especialmente os que apresentam proporções variáveis dos ácidos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) (KNOTHE, 2006) mostrado na figura 9.

**Figura 9.** Posições nas cadeias graxas susceptíveis à oxidação



Fonte: DANTAS, 2010

A velocidade das reações de oxidação para estas moléculas depende do número e da posição das duplas ligações e pode ocorrer de várias maneiras: oxidação enzimática, fotooxidação e autooxidação (FREEDMAN e BAGBY, 1989; RAMALHO e JORGE, 2006).

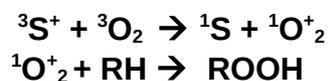
#### 3.2.1.1 Oxidação Enzimática

Na oxidação enzimática as enzimas lipoxigenase (metaloproteínas com um íon ferro no centro ativo), agem sobre os AcGs poliinsaturados catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada, resultando em peróxidos e hidroperóxidos responsáveis pela formação de produtos secundários (compostos voláteis, aldeídos e cetonas) (RAMALHO e JORGE, 2006).

#### 3.2.1.2 Fotooxidação

Baseia-se na transformação, sob influência da luz, do oxigênio comum em estado triplete ( $^3\text{O}_2$ ) em um  $\text{O}_2$  em estado singlete ( $^1\text{O}_2$ ). Nesse estado, o oxigênio é 1550 vezes mais reativo que o  $^3\text{O}_2$ . A clorofila, contida na maioria dos substratos vegetais, serve de sensibilizadores para esta mudança. As novas espécies formadas de  $\text{O}_2$  teriam mais possibilidades de reagir com os átomos de carbono insaturados,

originando um radical peróxido. Esses radicais, por sua vez, formam outros radicais livres por causa da sua estrutura de ressonância gerando aldeídos, cetonas até a fase de terminação (MORETTO e FETT, 1998; SILVA et al., 1999). As reações envolvidas são as seguintes:

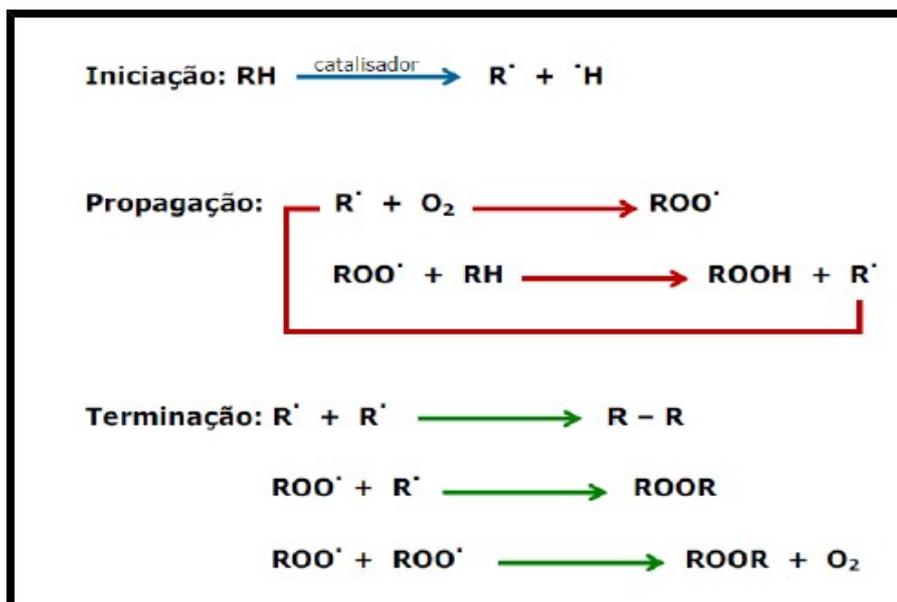


### 3.2.1.3 Autoxidação

São reações que ocorrem em três estágios, conforme figura 10, de maneiras naturais e sequenciais, entre o oxigênio da atmosfera com AcGs insaturados contidos nos óleos vegetais causando a suas oxidações. Elevadas temperaturas causam formações de radicais livres, aparecimento de espuma e principalmente, alteração na coloração (SHAHIDI e ZHONG, 2005; SILVA et al., 1999).

O processo começa com a formação de um radical livre, através da perda induzida de um hidrogênio do carbono em posição alfa em relação ao grupo acila insaturado, esta primeira fase (Indução) pode ser iniciada através da ação da luz, catálise por ação de cátions metálicos e pelo ataque direto a dupla ligação do oxigênio singleto  ${}^1\text{O}_2$  (KNOTHE e DUNN, 2003; BOBBIO e BOBBIO, 2001; MORETTO e FETT, 1998 ).

Na segunda fase, denominada de propagação, o radical livre se liga ao oxigênio do ar originando o radical peróxido, que são considerados produtos primários. Os peróxidos se ligam a um átomo de hidrogênio de outra cadeia graxa originando um hidroperóxido e outro radical graxo. No último estágio, a terminação, são obtidos os produtos secundários onde radicais formados combinam-se e formam produtos estáveis, por cisalhamento e rearranjo dos peróxidos, (RAMALHO e JORGE, 2006; SILVA et al., 1999; SOLOMONS, 2009).



**Figura 10.** Etapas da Autoxidação em óleos vegetais  
Fonte: MILANEZ, 2013.

### 3.2.2 Estabilidade oxidativa dos óleos vegetais

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra (óleos vegetais, biodiesel, etc) à oxidação. Os lipídios que não possuem duplas ligações são mais estáveis. Porém, por causa da presença de tocoferóis, antioxidantes naturais, os óleos vegetais são mais estáveis que gorduras animais (MORETTO e FETT, 1998).

Os tocoferóis envolvidos são:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -e  $\delta$ -tocoferol, e  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocotrienol. O poder antioxidante dessas substâncias se deve a capacidade que elas possuem em doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres dos óleos suspendendo a continuidade em cadeia da oxidação (BRAMLEY et al., 2000; RAMALHO e JORGE, 2006).

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS E A SAUDE HUMANA

Por serem fontes de energia, os lipídios (óleos e gorduras) auxilia no metabolismo humano, funcionando como componentes estruturais das membranas celulares (MILANEZ, 2013). Ademais, certos ácidos graxos insaturados contidos nos óleos vegetais auxiliam no combate ao colesterol do fígado e do sangue, como também, contra doenças coronárias e inflamatórias (BRANDÃO et al., 2005). A ausência desses ácidos na dieta humana pode ocasionar diversas complicações imunológicas, neurológicas, no crescimento, na pele e ainda transtornos

comportamentais, considerando-se o período perinatal (TINOCO et al., 2007).

Diferentemente, os AcGs saturados, presentes em gorduras animais e em produtos como a manteiga e a margarina, contribuem para complicações fisiológicas no organismo humano. Portanto, os óleos vegetais ricos em AcGs insaturados são mais apropriados para uma alimentação saudável (MORETTO e FEET, 1998, KRAUSE e MAHAN, 1991). Essas gorduras, benéficas para saúde, são encontradas em óleos vegetais poliinsaturados proveniente de soja, arroz, girassol, milho, girassol e muitos outros, bem como em algumas margarinas especiais (HARTMAN, 1982).

Esses óleos vegetais são ricos em ácidos graxos essenciais, o  $\alpha$ -linolênico e linoléico pertencentes às famílias  $\omega 3$  e  $\omega 6$ . O organismo humano não sintetiza esse tipo de substância, são fornecidos ao organismo através da alimentação, por esse motivo, a presença de óleos poliinsaturados na dieta humana é importante. Elas realizam funções fisiológicas indispensáveis nos organismos vivos, sendo assim indispensável a vida (BOBBIO, 1989).

Portanto, o diferencial entre esses ácidos está no efeito que podem causar quando ingeridos (MORETTO e FEET, 1998).

### 3.4 CONTROLE DE QUALIDADE NOS ÓLEOS VEGETAIS

#### 3.4.1 Parâmetros Analisados

Para garantir ao consumidor que o produto adquirido esteja dentro das normas estabelecidas pelas instituições competentes é necessário o controle de qualidade. No que se refere a alimento, esse parâmetro é medido por um conjunto de características como propriedades organolépticas, teor nutricional, isenção de contaminantes e toxinas e principalmente autenticidade do produto (KAMM et al., 2001).

Para avaliar a qualidade dos óleos vegetais comestíveis alguns parâmetros físicos e químicos são analisados. Essa etapa busca garantir que o produto final esteja apto para o consumo. As análises mais comuns são: densidade, índice de peróxido, índice de saponificação, medição de cor, índice de acidez, índice de refração e medidas de viscosidade e o que será utilizado neste trabalho, o índice de iodo (PEREIRA et al, 2007).

A metodologia de referência utilizada para determinação desses parâmetros é

a estabelecida pela AOCS, que é utilizada por diversos laboratórios de pesquisa e indústrias.

#### 3.4.2 Índice de Iodo (II)

O grau de insaturação, presente nos óleos e gorduras, pode ser determinado através do II, essa medição é feita através da capacidade que a cadeia graxa possui em absorver halogênios. Esse parâmetro pode indicar uma possível degradação do óleo (REDA, 2004).

O iodo reage com as duplas ligações (carbono-carbono) dos AcGs insaturados. Quanto maior o número de insaturações, mais alto será o valor encontrado para o II e conseqüentemente, maior será as chances desse óleo sofrer um processo de degradação oxidativa. A quantidade de iodo absorvida é expressa em número de centigramas de iodo por grama da amostra (REDA, 2004; IAL, 2008). A análise para essa determinação ocorre de maneira lenta, de 30 a 60 minutos, e deve ser conduzida sem a presença da luz e sem aquecimento para que não ocorram reações indesejadas, pois sem estas condições, pode ocorrer um maior consumo de iodo ocasionando erro no resultado. O II é uma grandeza empírica e essencial na determinação do grau de insaturação, porém está propício a erro. Na metodologia utilizada, a solução de iodo (solução de wijs) contendo iodeto de potássio (KI) e amido, como indicador, deixada em repouso após a titulação, geralmente retorna a sua coloração inicial (MORETO & FETT, 1998; REDA, 2004). A inconveniência dessa metodologia é que não é possível alcançar as estruturas dos triacilglicerol, a natureza da cadeia, a posição das insaturações e sua quantidade (ARICETTI, 2010).

#### 3.4.3 Métodos de análises

As metodologias clássicas para determinações de parâmetros no controle de qualidade em óleos vegetais são muito utilizadas, apesar de apresentar algumas limitações como informações sobre alterações moleculares adquiridas no processo, métodos pouco sensíveis, o uso de grande quantidade de reagentes e amostras assim como a dependência da sensibilidade do analista que conduz as análises (MELO, 2010).

Por estes motivos a busca por metodologias mais eficazes na caracterização e autenticação de óleos vegetais comestíveis vem aumentando. Muitas técnicas

analíticas instrumentais vêm sendo utilizadas para este fim, apesar de terem um alto custo. Entre elas podemos citar a Cromatografia (MALAVIA, 2007; CERT et al, 2000), Espectrometria de massa (LORENZO et al, 2002), Espectrometria no Infravermelho Próximo e no Médio (HENDL et al., 2001, FRANCO et al., 2006, BARTHUS e POPPI, 2001, CHRISTY e EGEBERG, 2006, WANG et al., 2006, GUILLÉN e CABO, 1997), Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  de baixo campo ( CONSTANTINO et al, 2009)

Porém, mesmo com tantas desvantagens, os métodos clássicos ainda tem sua importância no meio analítico. Um exemplo disto é a necessidade da obtenção de padrões para calibração de alguns equipamentos, como é o caso do equipamento de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). COLNAGO (1996) para fazer a curva de calibração para este equipamento submeteu as amostras de sementes à extração por solvente pelo método com soxhlet para determinar o teor de óleo e assim obter os padrões.

BARTHUS e POPPI (2011) usaram os métodos de referência da AOCS para determinar o índice de iodo em 24 amostras de óleos vegetais e compararam com os valores encontrados pela espectrometria Raman.

Como se pode verificar nos parágrafos anteriores, os métodos clássicos da química analítica, mesmo com suas desvantagens, têm sua importância no meio científico e seu uso está longe de ser descartado.

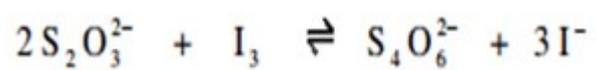
#### 3.4.4. Volumetria de Óxido-Redução (redox)

Esse método é aplicado em análises com titulações que envolvem elementos que possui vários estados de oxidação e reações com transferência de elétrons, onde quem doa o elétron é o agente redutor e quem recebe é o agente oxidante. Numa titulação dessa natureza o ponto de equivalência é caracterizado pela variação do potencial do sistema. O ponto final da titulação pode ser visualizado de três modos: visualmente, com ou sem indicador e utilizando métodos analíticos (potenciometria) (SILVA, 2014).

Há dois métodos analíticos de oxidação e redução que envolve o iodo, o primeiro utiliza solução padrão de iodo como titulante em meios ligeiramente ácidos ou básicos onde o iodo é o oxidante, denominada de a iodimetria. O segundo, a iodometria, o iodeto é utilizado como redutor e o iodo é liberado na reação. É titulado em meio neutro ou levemente ácido, geralmente o tiosulfato de sódio. O indicador

usado na iodometria é uma suspensão de amido que em presença de iodo adquire uma coloração azul intensa, por causa da adsorção de íons triiodeto ( $I_3^-$ ) pelas macromoléculas do amido (VOGEL, 1992).

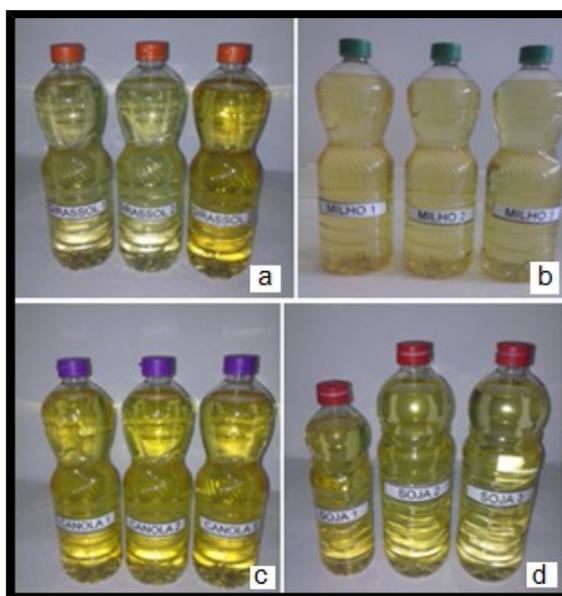
Neste trabalho utilizou-se a iodometria onde a reação envolvida é mostrada a seguir:



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAS

Doze amostras de óleos vegetais dos tipos soja, milho, girassol e canola (três de cada), de diferentes lotes e fabricantes e dentro do prazo de validade, foram adquiridas em diversos supermercados da cidade Campina Grande, Paraíba, como mostradas na figura 11. Aparentemente, as condições de armazenamento estavam adequadas e similares entre os estabelecimentos onde foram obtidas as amostras.



**Figura 11.** Amostras de óleo: a) Girassol; b) Milho; c) Canola e d) Soja.

### 4.2 MÉTODO

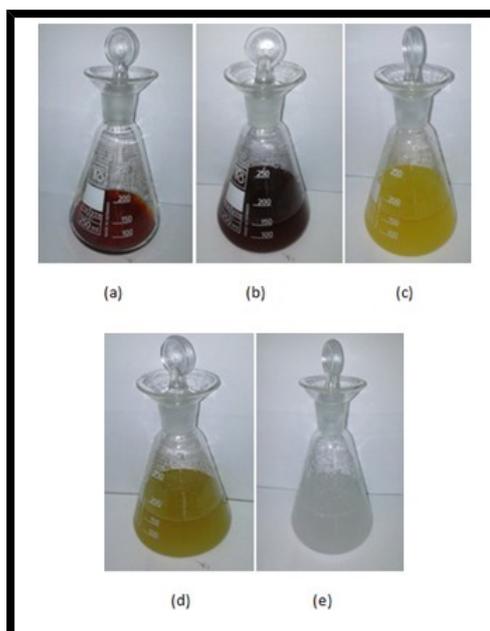
A metodologia utilizada para determinação do índice de iodo nos óleos vegetais mencionados foi baseada na Cd 1-25 da AOCS. As análises foram feitas em triplicata e realizadas no Laboratório de Química da Universidade Estadual da Paraíba.

#### 4.2.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram em grau analítico P.A. e as soluções foram elaboradas e padronizadas (ANEXO) de acordo com MORITA et al, 2007.

#### 4.2.2 Determinação do índice de iodo pelo método de Wijs

Pesou-se 0,25 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 500 mL com tampa e adicionou-se 10 mL de ciclohexano. Acrescentou-se 25 mL da solução de Wijs. A mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria e titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio 0,1N, até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Neste ponto, adicionou-se cerca de 1 a 2 mL de solução indicadora (amido 1%), prosseguiu-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul, o volume gasto da solução titulante foi anotado. Uma determinação em branco (sem amostra do óleo) foi realizada seguindo as mesmas condições anteriores. As etapas do procedimento para determinação do iodo pode ser verificada na figura 12.



**Figura 12.** Etapas da titulação do índice de iodo: (a) Adição dos reagentes ciclohexano e solução de wijs; (b) Adição, após 30 minutos, da solução do iodeto de potássio e água; (c) Ponto da titulação para adição do amido; (d) Amostra após adição do amido; (e) Ponto final da titulação.

O índice de iodo (gramas de iodo/100 g de óleo) foi calculado de acordo com a equação

$$I = \frac{(B - A) \times f \times 1,27}{m}$$

Onde: B – Volume gasto na titulação do branco  
 A – Volume gasto na titulação da amostra  
 F – fator de correção da solução titulante  
 m – massa utilizada da amostra

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 11 mostra os resultados obtidos para o índice de iodo das amostras analisadas

**Tabela 11.** Resultados do índice de iodo das amostras.

<b>Amostra de óleo</b>	<b>I.I (g de iodo/ 100g de óleo)*</b>
<b>Canola 1</b>	105,65
<b>Canola 2</b>	111,04
<b>Canola 3</b>	110,86
<b>Girassol 1</b>	126,41
<b>Girassol 2</b>	131,45
<b>Girassol 3</b>	114,28
<b>Milho 1</b>	120,93
<b>Milho 2</b>	122,31
<b>Milho 3</b>	120,86
<b>Soja 1</b>	124,35
<b>Soja 2</b>	129,39
<b>Soja 3</b>	128,69

\* média

Na literatura os valores expostos para o índice de iodo são apresentados como uma faixa de valor, uma vez que o grau de insaturação pode alterar em função do modo do processamento ou da sazonalidade da oleaginosa (MAIA, 2006). Abaixo, na tabela 12, podemos observar os limites permitidos para o índice de iodo dos óleos analisados.

**Tabela 12.** Faixa de valores para o índice de iodo dos óleos analisados.

	<b>Canola</b>	<b>Girassol</b>	<b>Milho</b>	<b>Soja</b>
<b>Índice de Iodo (Wijs)</b>	110-126	110-143	103-128	120-143

Fonte: ANVISA, 2014

Comparando a faixa dos valores permitidos com os dados obtidos, podemos verificar que, com exceção da amostra 1 do óleo de canola, as demais estão dentro dos limites recomendados.

A qualidade dos óleos vegetais comestíveis pode ser comprometida por vários motivos, entre eles a incidência da luz, elevadas temperaturas e a atividade do oxigênio. A degradação sofrida por cada amostra, mesmo em condições iguais de armazenamento, vai depender da vulnerabilidade das duplas ligações de sofrer rompimento (MILANEZ, 2013; MORETO et al, 1998).

Podemos observar que entre as amostras de canola, figura 11 c, não há diferenças visuais, uma vez que a degradação pode alterar a cor do óleo. Porém, o resultado da amostra 1 ficou abaixo do menor valor permitido, 3,95%. Apesar de ser uma diferença pequena, essa não conformidade é inaceitável visto que o prazo de validade não tinha expirado.

Em relação aos resultados dos óleos de girassol, figura 11 a, podemos visualizar que a tonalidade da cor da terceira garrafa é mais intensa que as demais e analiticamente o valor do índice de iodo encontrado, apesar de estar dentro da faixa permitida, é bem menor que os valores das outras duas garrafas. Segundo MORETTO et al (1998), a cor do óleo pode ser um critério de avaliação da sua qualidade pois, quando mais intensa, diferente do normal, pode indicar um processo de deterioração do produto.

No que diz respeito aos óleos de milho e soja, figuras 11 b e d, respectivamente, os valores encontrados estão próximos e dentro da faixa permitida e visualmente, suas colorações não apresentaram alterações. Entre as quatro classes, o óleo de soja apresentou uma maior disposição a degradação oxidativa, pois apresentou um maior índice de iodo.

## 6. CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho foi utilizar a determinação do índice de iodo como parâmetro para avaliar o grau de insaturação em quatro classes de óleos vegetais comestíveis: canola, girassol, milho e soja. Neste aspecto, os óleos de milho e soja apresentaram valores aceitáveis, este último obteve maior valor entre os óleos analisados, sendo, portanto, mais predisposto a sofrer um processo de oxidação uma vez que o índice de iodo está relacionado diretamente com o número de duplas ligações e estas estruturas favorecem tal processo.

Dos resultados obtidos podemos concluir que a metodologia proposta foi satisfatória, pois foram detectadas irregularidades em duas situações diferentes. A primeira, imperceptível visualmente e a segunda foi possível observar a alteração através da coloração da amostra que estava mais intensa que as outras. Isso é um dado importante, pois, o próprio consumidor ao adquirir o produto pode avaliar a sua qualidade comparando a coloração dos óleos ofertados, o que apresentar coloração mais clara é o mais indicado para o consumo.

Portanto, o controle de qualidade dos óleos vegetais comestíveis deve ser realizado de forma minuciosa, pois, é um alimento bastante consumido e se ingerido fora dos padrões pode ocasionar sérios problemas de saúde.

## 7. REFERÊNCIAS

ABOISSA: <http://www.aboissa.com.br/girassol/compq.htm> (acessado em 26/11/2014).

ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/eig>>. Acessado em: 11 de novembro de 2014.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5. ed. Champaign, 1998.

ARICETTI, J. A.; **Métodos titulométricos alternativos para avaliação da qualidade do biodiesel**. Campinas-SP, Instituto de Química-UNICAMP, 2010. Dissertação de Mestrado, 184p.

BARTHUS, R. C.; POPPI, R. J., **Determination of the total unsaturation in vegetable oils by Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate calibration**. *Vibrational Spectroscopy*, 26: 99, 2001.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 2ª ed., Editora e Livraria Varela LTDA, São Paulo: 1989.

BRAMLEY, P.M.; ELMADFA, I.; KAFATOS, A.; KELLY, F.J.; MANIOS, Y.; ROXBOROUGH, H.E.; SCHUCH, W.; SHEEHY, P.J.A.; WAGNER, K-H. **Review Vitamin E**, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 913, 2000.

BRANDÃO, P.A.; COSTA, F.G.P.; BARROS, L.R.; NASCIMENTO, G.A.J. **Ácidos graxos e colesterol na alimentação humana**, *Agropecuária Técnica*, 26: 5, 2005

CAMPESTRE: <http://www.campestre.com.br/oleo-de-girassol.shtml> (acessado em 15/11/2014<sup>a</sup>)

CAMPESTRE: <http://www.campestre.com.br/oleo-de-soja.shtml>. (acessado em 19/11/2014<sup>b</sup>).

CAMPESTRE:<http://www.campestre.com.br/oleo-de-milho.shtml> (acessado em 20/11/2014c).

CERT, A.; W. MOREDA; M. C. PEREZ CAMINOS. **Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils**. J. Chromatogr. A, v. 881, p.131-148, 2000.

CHRISTY, A. A.; EGEBERG, P. K., **Quantitative determination of saturated and unsaturated fatty acids in edible oils by infrared spectroscopy and chemometrics**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 82:130, 2006.

COLNAGO, I. A. **Análise do teor de óleo em sementes por RMN**. Circular n° 3, 1996. EMBRAPA.

CONSTATINO, A. F. et al; **Análise do teor de lipídeos em sementes de oleaginosas por RMN de baixo campo**. Sociedade Brasileira de Química, 2009.

EMBRAPA:[http://www.cnpso.embrapa.br/soja\\_alimentacao/index.php?pagina=23](http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php?pagina=23) (acessado em 23/11/2014c)

EMBRAPA SOJA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol>>. Acesso em: 26 novembro de 2014(b).

EMBRAPA TRIGO – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <[http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/aspectos\\_nutricionais.htm](http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/aspectos_nutricionais.htm)>. Acesso em: 19 novembro de 2014(a).

FAO. Prospects by Major Sector. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/004/y3557e/y3557e08.htm>>. Acessado em 18 de novembro de 2014.

FRANCO, D. et al., **Applicability of NIR spectroscopy to determine oil and other physicochemical parameters in Rosa mosqueta and Chilean hazelnut**. European Food Research and Technology, 222: 443, 2006.

FREEDMAN, B. E; BAGBY, M. O. **Heat of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides.** *Journal American Oil Chemists Society*, 1601-1605, 1989.

GAZZONI, D. L. **As Políticas Públicas de Biocombustíveis e o Mercado de Oleaginosas.** EMBRAPA. Disponível em em:  
em:<<http://www.iea.usp.br/iea/online/midiateca/politicaspUBLICASgazzoni.pdf>

>. Acessado em: 20/11/2014.

GROMPONE, Maria A. Sunflower Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects.** 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.2. Cap. 14, p. 655-730

GUILLÉN, M. D.; CABO, N., **Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75: 1, 1997.

GUNSTONE, F.D. **Vegetable Oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products.** 6th Edition. Six Volume. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 6, 213-267, 2005

HARTMAN L.; ESTEVES W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais.** São Paulo, 1982.

HENDL, O. et al., **A rapid and simple method for the determination of iodine values using derivative Fourier transform infrared measurements.** *Analytica Chimica Acta*, 427: 75, 2001.

IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglia - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, **2008** p. 1020.

KAMM, W.; DIONISI, F.; HISCENHUBER, C.; ENGEL, K-H. **Authenticity assessment of fats and oils,** *Food Reviews International*, **17(3): 249, 2001.**

KNOTHE, G., **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters.** *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KRAUSE, M. V.; MAHAN, L. K. **Alimentos, Nutrição e Dietoterapia – Um livro-texto do cuidado nutricional**. 7 ed., São Paulo: Roca, 1991.

LORENZO, I. M.; PAVÓN, J. L. P.; LAESPADA, M. E. F.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. **Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry**, J. Chromatogr. A, v.945, p.221-230, 2002.

MAIA, E.L. Material Didático Teórico – **Tecnologia do Pescado I**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MALAVIA, J. et al., **Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in vegetable oil samples by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, 1149: 321, 2007.

MELO; M.A.M.F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2010. Dissertação de Mestrado, 118p

MILANEZ, K.D.T.M. **Classificação de óleos vegetais comestíveis usando imagens digitais e técnicas de reconhecimento de padrões**. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2013. Dissertação de Mestrado, 86p

MORENO, L. D. M. et al. **Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (Citrus limon) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada**. Química Nova, v.32, n.4, p.946-949, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varela, 1998. 144 p.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções reagentes e solventes**. Blucher, 20017. 724 p

NETO; F. F. G. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado, 117p

O'BRIEN, R.D. **Fat and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3rd Edition. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2009.

PEREIRA; A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado, 75p

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N.A.M.; MCDONALD, B.E. Canola Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon et al. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Wiley: Hoboken, 2005. V. 2.Cap. 2, p. 61-122.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**, *Química Nova*, 29 (4): 755, 2006.

REGINA R.; SOLFERINI O. **Produção de cultivares de ingredientes de alto valor nutricional: Características e benefícios**. Disponível em: [http://www.gtconsult.com.br/ingles/artigos/producao\\_cultivares.pdf](http://www.gtconsult.com.br/ingles/artigos/producao_cultivares.pdf) (acessado em 24/11/2014).

REDA, S. Y. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico**. Dissertação (Avaliação tecnológica de matérias primas). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.153p

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P. I. B. **Óleos e gorduras: Aplicações e implicações**, *Revista Analytica*, 27:60, 2007.

RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI L. A.; ANTON C. **Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho**. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, v.23(2) p.226-233, 2003

SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A. **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**, *Química Nova*, 22 (1): 94, 1999

SILVA, R. L. G. N. P. **Química Analítica Quantitativa**. Disponível em <<http://www2.ufpi.br/quimica/rosa/intro.doc>>. Acesso em: 16 de nov. 2014.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. **Lipid Oxidation: Measurement Methods**. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6th Edition. Six Volume. Canadá: John Wiley & Sons, Inc., 8, 357-385, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**. Volume 1. Ed. GEN/LTC, 2009.

TINOCO, S.M.B.; SICHIERI, R.; MOURA, A.S.; SANTOS, F.S.; DO CARMO, M.G.T.; **Importância dos ácidos graxos essenciais e os efeitos dos ácidos graxos trans do leite materno para o desenvolvimento fetal e neonatal**, *Cad. Saúde Pública*, 23(3): 525, 2007.

TOFANINI, A. J. **Controle de qualidade de óleos comestíveis**. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 40p.

TOLETINO, M. C. **Avaliação da qualidade de óleos vegetais sob estresse fotooxidativo e termoxidativo por espectroscopia de UV e RMN de <sup>1</sup>H**. Ponta Grossa, 2008. 70 p. Dissertação. Universidade Estadual de Ponta Grossa.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Revista por G. H. Jeffery et al.; traduzido por Horacio Macedo. 5ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 1992. p. 314, 315, 316, 317, 326, 327.

WANG, L. et al., **Feasibility study of quantifying and discriminating soybean oil adulteration in camellia oils by attenuated total reflectance MIR and fiber optic diffuse reflectance NIR**. *Food Chemistry*, 95:529, 2006.

WEISS, E. A. **Oilseed crops**. 1a ed. London: Longman, 1983b. Cap. 11 – Oilseed processing and products, p. 528 – 596.

## 8. ANEXO

### **Preparação da solução de iodeto de potássio a 15% (m/v)**

Para 500 mL de solução, pesou-se 75 g de iodeto de potássio, dissolveu-se em um béquer com aproximadamente 100 ml de água destilada, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL que foi aferido com água destilada.

### **Preparação da solução de amido a 1%**

Para 100 mL, pesou-se 1 g do amido, em seguida dissolveu-se em em um béquer com aproximadamente 10 ml de água destilada, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL que foi aferido com água destilada.

### **Preparação da solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1N**

Pesou-se 24,9 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 0,2 g de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Essas substâncias foram dissolvidas e transferidas para um balão de 1000 mL que foi aferido com água destilada. A solução foi transferida para um recipiente ambar e guardada ao abrigo da luz.

### **Padronização da solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1N**

Pesou-se, analiticamente, em três erlenmeyer de 250 mL 0,1 g de iodato de potássio ( $\text{KIO}_3$ ), previamente seco a  $110^\circ\text{C}$  por 2 horas. Adicionou-se 50 mL de água destilada e agitou-se, com barra magnética, até completa dissolução. Adicionou-se 15 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N e titulou-se imediatamente com a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1N até coloração amarela e transparente. Neste ponto adicionou-se 2 mL de solução de amido a 1% e titulou-se até coloração incolor.