



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**Estudo Comparativo das Propriedades do Óleo de Coco
(*Cocos nucifera L.*) Obtido pelos Processos Industrial e
Artesanal**

JAKELINE SANTOS MARTINS

CUITÉ- PB
2015

JAKELINE SANTOS MARTINS

**Estudo Comparativo das Propriedades do Óleo de Coco
(*Cocos nucifera L.*) Obtido pelos Processos Industrial e
Artesanal**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às
exigências parciais para obtenção do
diploma de Graduação do Curso de
Licenciatura em Química do Centro de
Educação e Saúde da Universidade
Federal de Campina Grande.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

CUITÉ- PB

2015



M386e Martins, Jakeline Santos.
Estudo comparativo das propriedades do óleo de coco (Cocos nucifera L.) obtido pelos processos industrial e artesanal. / Jakeline Santos Martins. - Cuité: [s. n.], 2015.
58fl. : il. fot. graf. tab.

Orientador Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos.
Monografia do Curso de Licenciatura em Química.
Disponível em CD.

1. Análise térmica. 2. Óleo de coco. 3. Óleo de coco - propriedades. 4. Cocos nucifera L. 5. Óleos vegetais. 6. Ácidos graxos. 7. Ácido oléico. I. Santos, José Carlos Oliveira. II. Universidade Federal de Campina Grande. III. Centro de Educação e Saúde. IV. Título

CDU 543.57

JAKELINE SANTOS MARTINS

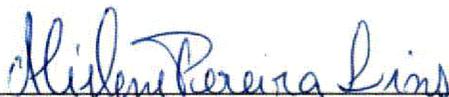
**Estudo Comparativo das Propriedades do Óleo de Coco (*Cocos nucifera L.*)
Obtido pelos Processos Industrial e Artesanal**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde (CES), em cumprimento as exigências parciais para obtenção do diploma de graduação em Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

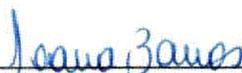
Aprovada em 25/ 11/ 2015

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos – UFCG
(Orientador)



Me. Mislene Pereira Lins – UFCG
(Examinadora)



Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros – UFCG
(Examinadora)

DEDICATÓRIA

UFCG/BIBLIOTECA

Dedico este trabalho a Deus, fonte de toda a ciência e Sabedoria, Aos meus familiares, em especial aos meus pais José e Maria da Guia Pela esperança depositada em minha vida acadêmica e Que por mim fizeram o possível do impossível, quando tudo parecia difícil e por desculparem a minha ausência em valiosos momentos de nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, pelo apoio em todas as minhas decisões e pelo grande incentivo e encorajamento nos momentos mais difíceis;

Ao Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos, pela orientação, incentivo e imensurável colaboração na realização deste trabalho e ainda por contribuir para ao meu crescimento profissional e pessoal;

Aos amigos Taíse Araújo, Verônica Salles, Yago Macedo, Adione Soares, Antônia Amorim, Junielly, Aline Araújo, Aline, Milena Faccio, Ana Paula Costa, Rodrigo Matias, Rayane Oliveira, Danielly Santos, Marileide Freire, Cristiane, Analice Costa Castro Regia Taline, Priscila, Nábila Oliveira, Akeline Cunha, Jadson Farias, Cláudia Laís, Neto Silva, Jéssica Renally e Renata Diniz. Pela convivência agradável, companheirismo e incentivo nos momentos difíceis;

Aos meus professores pelas inúmeras contribuições, pelas proveitosas discussões, por ter partilhado seu conhecimento e por contribuir imensamente na elaboração deste trabalho.

Ao Programas de Bolsas de Iniciação a Pesquisa/Docência (PIVIC, PIBIC e PIBID) pela contribuição na formação como docente.

UFCG/BIBLIOTECA

Talvez eu não seja exatamente quem gostaria de ser.
Mas passarei a admirar quem sou.
Porque, no final, saberei que, mesmo com incontáveis dúvidas, eu sou capaz de construir uma vida
melhor.
E se ainda não me convenci disso, é porque, como diz aquele ditado: “ainda não cheguei ao fim”.
No final, não haverá nenhum “talvez” e sim a certeza ...
... de que a minha vida valeu a pena e eu fiz o melhor que podia”.
Aristóteles Onassis

RESUMO

A valorização econômica de alguns óleos vegetais extraídos de frutos passa pelo melhoramento tecnológico de uma cadeia produtiva que envolve: o cultivo, a extração dos óleos e a caracterização de suas propriedades que favoreçam aos interesses das indústrias que trabalham com estes produtos. O óleo de coco (*Cocos nucifera L.*), muito utilizado pela indústria alimentícia e farmacêutica, tem exigido métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem. Neste trabalho comparou-se a composição química e as propriedades físico-químicas do óleo de coco extra virgem produzido por indústria brasileira e do óleo de coco obtido de forma artesanal (comercializado na feira livre de Cuité – PB). Os resultados obtidos confirmaram o alto teor de ácidos graxos saturados do óleo de coco, em razão, principalmente, do alto conteúdo de ácido láurico (aproximadamente 2% para o óleo extra virgem e 3% para o óleo obtido artesanalmente), responsável por aumentar a estabilidade oxidante, além de alterar o perfil de fusão do óleo, contribuindo para o aumento da utilização da gordura deste óleo em produtos específicos das indústrias farmacêutica e alimentícia. Pode-se avaliar que na maioria dos casos, os resultados obtidos para as amostras de óleo de coco industrial e artesanal foram mais elevados do que os padrões estabelecidos pela Resolução Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA, onde pode ter efeitos negativos sobre a qualidade do óleo, a ponto de ser impróprio para alimentação humana. O método de extração artesanal pouco interferiu nas propriedades físico-químicas, pois independentes da metodologia adotada estes parâmetros permanecem dentro dos limites estipulados pela legislação vigente para óleos prensados a frio e não refinados. Mas, as análises feitas do óleo de coco foram de extrema importância para podermos referenciar este óleo que seus estudos estão ainda escassos e controversos na literatura. Considerando que o óleo de coco está sendo bastante divulgado pelos meios de comunicação, no que diz respeito às suas propriedades terapêuticas, a análise comparativa da composição química e das características físico-químicas dos óleos estudados pode contribuir de forma significativa para fornecer esclarecimentos sobre a diferença entre os óleos, quando obtidos através dos processos industrial e artesanal, objetivando conscientizar as pessoas na obtenção de um produto de qualidade.

Palavras-chave: Óleo de coco, degradação, análise térmica.

ABSTRACT

The economic value of some fruits of extracted vegetable oils through the technological improvement of a supply chain that involves: cultivation, extraction of oil and characterization of its properties that favor the interests of industries that work with these products. Coconut oil (*Cocos nucifera* L.), widely used by the food and pharmaceutical industries, has required analytical methods to assess the conditions of processing and storage. This paper compared the chemical composition and physicochemical properties of extra virgin coconut oil produced by Brazilian industry and coconut oil obtained by hand (marketed in the free fair Cuité - PB). The results confirmed the high content of saturated fatty acids of coconut oil, due mainly to the high content of lauric acid (approximately 2% for the extra virgin oil and 3% for oil obtained by hand), responsible for increasing the oxidative stability, as well as change the profile oil merger, contributing to the increased use of fat of this oil in specific products of the pharmaceutical and food industries. It may be appreciated that in most cases, the results for the industrial and artisanal coconut oil samples were higher than the standard established by Resolution No. 482 of 09.23.1999, the National Health Surveillance Agency - ANVISA where you can have negative effects on oil quality as to be unfit for human consumption. The artisanal extraction method slightly interfered with physicochemical properties as independent of the methodology used these parameters remain within the limits stipulated by law for cold pressed oils and unrefined. But the analyzes of coconut oil were extremely important for us to refer to the oil that his studies are still scarce and controversial in the literature. Considering that coconut oil is being widely publicized by the media, with regard to their therapeutic properties, the comparative analysis of the chemical composition and physical and chemical characteristics of the studied oils can contribute significantly to provide clarification on the difference between oils when obtained through the industrial and artisanal processes, aiming to raise awareness in getting a quality product.

Keywords: Coconut oil, degradation, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de um triacilglicerídeo.

Figura 2. (a) Ácido esteárico; (b) Ácido oléico; (c) Ácido linoléico; (d) Ácido linolênico.

Figura 3. Amostras de óleo de coco.

Figura 4. Solubilidade dos óleos de cocos em água, etanol e éter etílico.

Figura 5. Curvas TG/DTG do óleo de coco artesanal sob atmosfera de ar sintético.

Figura 6. Curvas TG/DTG do óleo de coco artesanal sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 7. Curvas TG/DTG do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de ar sintético.

Figura 8. Curvas TG/DTG do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 9. Curva DTA do óleo de coco artesanal sob atmosfera de ar sintético.

Figura 10. Curvas DTA do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de ar sintético.

Figura 11. Curva DTA do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 12. Curvas DTA do óleo de coco artesanal sob atmosfera de nitrogênio.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das técnicas termoanalíticas.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos (% 100g) do óleo de coco.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos das amostras de óleo de coco.

Tabela 4. Solubilidade das amostras de óleo de coco.

LISTA DE SIGLAS

CNNPA: Conselho Nacional de Normas de Padrões para Alimentos

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AGL: Ácidos graxos livres

TAG: Triacilglicerídeos

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

ROOH: peróxidos

IODETO: (I⁻)

ICTAC: Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas

DTA: Análise Térmica Diferencial

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

TG: Termogravimetria

DTG: Termogravimetria Derivada

DTA: Análise Térmica Diferencial

LDL: Lipoproteínas de baixa densidade

HDL: Lipoproteínas de alta densidade

Z: Configuração cis

E: Configuração trans

TCM: Triglicerídios de cadeia média

C₁₂: Ácido láurico

C₁₄: Ácido mirístico

C₁₆: Ácido palmítico

C₁₈: Ácido esteárico

γ: Gama

USDA:

g: Grama

mg: Miligrama

m: Massa

v: Volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1. Óleos Vegetais e Gorduras: Uma Visão Geral	17
2.2. Composição e estrutura dos óleos e gorduras.....	17
2.2.1. Ácidos graxos	18
2.2.1.1. Ácidos graxos saturados	19
2.2.1.2. Ácidos graxos insaturados	21
2.2.1.2.1. Ácido graxos monoinsaturados.....	21
2.2.1.2.2. Ácido oléico.....	21
2.2.1.2.3. Ácidos graxos insaturados ω -6	22
2.2.1.2.4. Ácidos graxos ω -3	23
2.3 Óleo de coco	23
2.4. Propriedades Físico-Química de Óleos e Gorduras.....	26
2.4.1 Índice de Refração	26
2.4.2 Índice de Acidez	26
2.4.3 Índice de Peróxidos.....	27
2.4.4 Viscosidade.....	28
2.4.5 Índice de Saponificação	29
2.4.6 Índice de Iodo	30
2.4.7 Teor de ácidos graxos livres	30
2.4.8 Densidade	31
2.4.9 Cinzas	31
2.4.10 Umidade.....	31
2.4.11 Análise térmica.....	32
3. METODOLOGIA.....	34
3.1. Materiais	34
3.2 Obtenção do óleo de Coco artesanal.....	34
3.3 Composição Química.....	35
3.4 Caracterização Físico-Química.....	35
3.4.1 Análise de pH	36
3.4.2 Solubilidade	36
3.4.3 Umidade.....	36
3.4.4 Índice de Acidez	37
3.4.5 Determinação do Índice de Saponificação	37
3.4.6 Aparência.....	38

3.3.7 Índice de Iodo	38
3.4.8 Teor de Cinzas	38
3.4.9 Densidade	39
3.4.10 Teor de Ácidos Graxos Livres	39
3.4.11 Índice de Peróxidos.....	39
3.5 Caracterização Térmica	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5. CONCLUSÕES	53
6. REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

A valorização econômica de alguns óleos vegetais extraídos de frutos passa pelo melhoramento tecnológico de uma cadeia produtiva que envolve: o cultivo, a extração dos óleos e a caracterização de suas propriedades que favoreçam aos interesses das indústrias que trabalham com estes produtos. O óleo de coco, obtido a partir da polpa do coco fresco maduro (espécie *Cocos nucifera L.*), é composto por ácidos graxos saturados (mais de 80%) e ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos saturados presentes no óleo de coco são: capróico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico e os insaturados são: oléico e linoléico. O óleo de coco é rico em ácido láurico, com concentração acima de 40%. As gorduras láuricas, caso do óleo de coco, são resistentes a oxidação não enzimática e ao contrário de outros óleos e gorduras apresentam temperatura de fusão baixa e bem definida (24,4-25,6°C). As gorduras láuricas são muito usadas na indústria cosmética e alimentícia onde em virtude de suas propriedades físicas e resistência à oxidação são muito empregadas no preparo de gorduras especiais para confeitaria, sorvetes, margarinas e substitutos de manteiga de cacau (MACHADO, 2006).

Nos últimos anos, alguns estudos têm mostrado que a gordura de coco é capaz de gerar calor e queimar calorias, favorecendo a perda de peso. O óleo de coco também tem sido indicado para diminuir os triglicérides e o mau colesterol (LDL), aumentar o bom colesterol (HDL) e por sua característica anti-inflamatória. Além disso, a gordura do coco leva à normalização dos lipídeos, protege o fígado dos efeitos do álcool e aumenta a resposta imunológica contra diversos microorganismos, sendo também benéfica no combate aos fatores de risco para doenças cardiovasculares. Quando submetido a altas temperaturas, o óleo de coco virgem não perde suas características nutricionais, sendo considerado um óleo estável. É também considerado o mais saudável para cozinhar, não apresentando gordura trans gerada pelo processo de hidrogenação, que está presente em todos os óleos de origem vegetal, como os de soja, canola, milho e até o de oliva, que é considerado o óleo mais saudável (FONSECA *et al.* 2010; DAYRIT *et al.*, 2011).

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Estes métodos são largamente usados no controle de qualidade de óleos vegetais, pois fornecem, com rapidez, dados sobre a estabilidade do óleo, perante seu comportamento

térmico (SANTOS et al., 2007). Encontram-se na literatura investigações sobre o ponto de fusão, cristalização e a oxidação de óleos e gorduras vegetais comestíveis por análise térmica (OCHOCKA et al., 1990; KAISERSBERGER, 1989).

As proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados nos óleos e gorduras vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas, sendo que também dentro de uma espécie existem variações determinadas pelas condições climáticas e tipo do solo em que são cultivados. Muitos medicamentos e alimentos contêm ácidos graxos, e eles estão frequentemente sujeitos a um tratamento térmico durante o processamento, estocagem e preparação. A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química, sendo que os óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito apreciados na culinária e na indústria, têm exigido de pesquisadores e técnicos especializados novos métodos analíticos, capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, portanto é de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para um rigoroso controle da qualidade (SANTOS, 2007).

Neste trabalho comparou-se a composição química e as propriedades físico-químicas do óleo de coco extra virgem produzido por indústria brasileira e do óleo de coco obtido de forma artesanal.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Óleos Vegetais e Gorduras: Uma Visão Geral

Os óleos vegetais são extraídos de diferentes plantas oleaginosas e utilizados principalmente como fonte de alimento e na produção de cosméticos, lubrificantes, tintas, fármacos e biodiesel, entre outros. Óleos e gorduras são reconhecidos como um nutriente essencial para a dieta animal, constituindo a fonte mais concentrada de energia do gênero alimentício. Os lipídios, biomoléculas que possuem elevada solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água, são suplemento essenciais de ácidos graxos, precursores de hormônios importantes como as prostaglandinas. Os ácidos graxos são considerados os blocos construtores dos lipídios e constituem cerca de 90% das gorduras nos alimentos (SARTORI, 2007).

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana (MORETTO e FETT, 1986).

Atualmente, a procura por óleos mais ricos em ácidos graxos insaturados tem aumentado, em detrimento às gorduras saturadas. Embora seja conveniente classificar os óleos por sua composição em ácidos graxos, é importante lembrar que este não é o único indicador de seu valor nutricional e estabilidade oxidativa, sendo importantes também os componentes minoritários do óleo bruto e os compostos remanescentes após o refino (GUNSTONE, 2005).

2.2. Composição e estrutura dos óleos e gorduras

Óleos e gorduras são misturas complexas de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, mono-, di- e triglicerídeos e componentes minoritários, tais como vitaminas, esteróis, fosfolipídeos, pigmentos e hidrocarbonetos. Os componentes lipídicos minoritários constituem a fração insaponificável, que é determinada por métodos baseados na extração do resíduo de saponificação de óleos e gorduras (GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG e TEMELLI, 2004).

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: GLICERÍOS e NÃO-GLICERÍDEOS. Os ácidos graxos livres, componentes naturais das gorduras, ocorrem em quantidades geralmente pequenas. No entanto, eles têm uma participação tão importante na constituição das

moléculas dos glicerídeos e de certos não-glicerídeos, que chegaram a representar até 96% do peso total dessas moléculas e, assim, contribuem nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras (MORETTO e FETT, 1998).

2.2.1. Ácidos graxos

Os ácidos graxos são os blocos construtores de várias classes de lipídeos, incluindo acilgliceróis, fosfogliceróis, glicolipídios, esteróis e algumas ceras. Todos os ácidos graxos consistem em uma cadeia hidrocarbônica e um grupo terminal carboxílico. Eles variam no comprimento da cadeia e no número, posição e configuração de suas duplas ligações (HUI, 1996).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, geralmente monocarboxílicos, que podem ser representados pela forma RCOOH. Na maioria das vezes, o grupamento R é uma cadeia carbônica longa, não ramificada, com número par de átomos de carbono, podendo ser saturada ou conter uma ou mais insaturações. O grupo carboxila constitui a região polar e a cadeia R, a região apolar da molécula. Ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas. A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada como o glicerol (1,2,3-triidroxiopropano), formando triglicerídeos ou triacilgliceróis componente dos óleos e gorduras comestíveis. As unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% do peso molecular. As dos triacilgliceróis as propriedades física, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis (GRAZIOLA *et al.*, 2002).

Com poucas exceções, os ácidos graxos livres ou esterificados nos lipídeos dos alimentos são monocarboxílicos e possuem um número par de átomos de carbono dispostos numa cadeia linear, em decorrência da bioprodução a partir de unidade de acetato (CH_3COSCoA = acetil coenzima A combinada com CO_2 malonil coenzima A). Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples (ligação σ) e simples e duplas (ligação π) nos ácidos graxos insaturados. Com base no número de ligações duplas presentes na cadeia, os ácidos graxos são denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados.

Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico),

frequentemente separados por grupos metilênico (α -CH₂). As duas unidades da molécula encontra-se frequentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis* = Z. Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* = E no processo da rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas (SCRIMGEOUR, 2005).

Como a ligação dupla impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, ela determina a formação de dois segmentos na cadeia hidrocarbonada os quais, como no caso do ácido oléico, podem situar-se no mesmo lado (configuração *cis*), gerando uma cadeia fortemente dobrada. No caso do ácido elaídico, esses dois segmentos situam-se em lado opostos (configuração *trans*) e isso, mantém a cadeia hidrocarbonada praticamente linear. Nos exemplos citados, podemos constatar a decisiva influência do comprimento da cadeia hidrocarbonada, das insaturações e da configuração *cis* ou *trans* no ponto de fusão dos ácidos graxos (CHRISTIE, 2003).

Os ácidos graxos que ocorrem com mais frequência na natureza são conhecidos pelo seus nomes comuns, como no caso dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behênico, entre os saturados, oléico, linoléico, araquidônico e erúico que pertencem ao grupo de ácidos graxos insaturados.

A estrutura de um ácido graxo pode também ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois de um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. O ácido linoléico (C₁₈), nesse caso, seria representado por 18:2 ou C_{18:2}. Também o símbolo D é encontrado na literatura, para denotar a presença de ligações duplas, sendo a posição desta função definida pelo número correspondente indicado como potência. A forma simplificada de nomenclatura tem como inconvenientes principais a indefinição da posição e da isomeria geométrica (*cis* = Z ou *trans* = E) das ligações duplas. (MORETTO e FETT, 1986)

2.2.1.1. Ácidos graxos saturados

A ausência de ligação dupla na cadeia de grupos acila, contribui para que os óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autoxidativa. Os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos à temperatura

ambiente e aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo do ponto de fusão com o aumento no comprimento da cadeia carbônica. Ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono, raramente ocorre, em óleos comestíveis, porém são encontrados nas ceras.

Os triacilgliceróis que contêm grupos acila de ácidos graxos saturados de cadeia média (C_8 e C_{10}), também conhecidos por TCM (triglicerídios de cadeia média), são utilizados por pessoas que têm deficiência da enzima lipase, produzida no pâncreas. Os TCM, após serem absorvidos sob forma de triacilgliceróis, são hidrolisados e os ácidos caprílico e cáprico liberados e transportados rapidamente para fígado via sistema nervoso, ao invés do sistema linfático como ocorre com os outros ácidos graxos. (MORETTO e FETT, 1986).

- **Ácido láurico (C_{12}):** As fontes naturais que fornecem ácido láurico em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácido graxos dos triacilgliceróis dos óleos e gorduras são provenientes dos frutos de certas palmeiras. Dentre elas destacam-se as espécies de *Coco nucifera* (coco), *Orbygnia martiana* (babaçu), *Astrocaryum tucuna* (tucum) e o caroço dos frutos da espécie *Elaeis guineensis*, que produz a gordura denominada de palmiste. Embora este lipídios provenham de espécies diferentes, os seus triacilgliceróis são conhecidos indistintamente por óleos e gorduras de coco. Por isso, torna-se preferível denominá-los olés ou gordura do grupo que fornecem ácido láurico (MORETTO e FETT, 1986). O ácido láurico possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriada para o uso industrial de detergentes. Os óleos ou gorduras do grupo contendo unidades acila do ácido láurico se caracterizam também por apresentarem índice de saponificação (IS) superior a 200 ($IS = 240$ a 250), já que os valores destes índices são inversamente proporcionais aos pesos moleculares médio dos triacilgliceróis.
- **Ácido mirístico (C_{14}):** Pode ser obtido em quantidades que variam entre 15 a 30% nos triacilgliceróis da gordura de coco, 8 a 12% na gordura de leite e inferior a 5% na maioria dos outros óleos e gorduras de origem animal e vegetal (MORETTO e FETT, 1986).
- **Ácido palmítico (C_{16}):** O grupo acila saturado do ácido palmítico aparece com o mais amplamente distribuído na natureza. Ocorre praticamente em todos os óleos e gorduras de plantas de animais terrestres e aquáticos, alcançando pelo menos 5% da composição em ácidos graxos dos seus triacilgliceróis. As fontes mais expressivas são o óleo de dendê (25-30%), banha de sebo (20-30%) gordura de cacau (25%) e

gordura de leite (25-40%). Ácido palmítico funciona como percursos dos ácidos graxos naturais saturados e insaturados de cadeia longa (MORETTO e FETT, 1998).

- **Ácido esteárico** (C_{18}): É um ácido graxo saturado amplamente distribuído na natureza. A maioria dos óleos vegetais fornece este ácido em proporções que variam entre 1 a 5%. As fontes mais importantes desse ácido são banha (10%), gordura do leite (12%), sebo (20%) e manteiga de cacau (35%).

Os ácidos araquídico (C_{20}), behênico (C_{22}) e lignocérico (C_{24}) não estão representados em quantidades apreciáveis em óleos e gorduras comestíveis. (MORETTO e FETT, 1986).

2.2.1.2. Ácidos graxos insaturados

Os ácidos graxos insaturados predominam, sobre os saturados, particularmente nas plantas superiores e em animais que vivem a baixas temperaturas.

2.2.1.2.1. Ácidos graxos monoinsaturados

A dupla ligação na maioria das vezes localiza-se entre os átomos de carbono 9 e 10, isto é, na primeira posição. Os principais ácidos graxos monoinsaturados pertencentes a família ω -9.

2.2.1.2.2. Ácido oléico

Destaca-se como um dos ácidos mais amplamente distribuído na natureza. Encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras. Ele é o componente dominante no óleo de oliva, no qual alcança níveis de até 75% nas gorduras animais excede a 40%. Poucos lipídeos simples, provenientes de plantas ou animais, produzem menos de 10% desse ácido. Na ausência dos ácidos essenciais família (ω -6 e ω -3), o metabolismo dos animais, incluindo o homem, introduz uma ligação dupla localizada entre os átomos de carbono 9-10 do ácido esteárico para formar o ácido oleico. O ácido oleico, através de eliminação de hidrogênio e aumento da cadeia carbônica, funciona como precursor para os ácidos da família ω -9 com 18, 20 e 22 átomos de carbono contendo duas e três ligações duplas, o ácido linolênico para os ácidos da família ω -9 com quatro, cinco, seis ligações duplas.

As fontes mais importantes de ácido configuração *trans* são os produtos alimentícios semi-sólidos preparados de óleos comestíveis por hidrogenação catalítica parcial, como os “*shortening*” e a maioria das margarinas. Estes produtos podem fornecer quantidades de ácidos *trans* = E que alcança até cerca de 30% do total de sua composição em ácidos graxos. Pequenas quantidades de ácidos *trans* contribuem de forma expressiva para aumentar o ponto de fusão dos produtos alimentícios que os contêm. Eles apresentam um ponto de fusão bem superior em comparação com os seus correspondentes isômeros *cis*.

Os ácidos arábico e gordoíco podem ser obtidos em quantidades maiores em óleos provenientes de sementes de plantas pertencentes a família *Cruciferae*, especialmente do gênero *Brassica*. (MORETTO e FETT, 1986)

2.2.1.2.3. Ácidos graxos insaturados ω -6

Os ácidos insaturados mais importantes desta família são linoleico, γ -linolênico e araquidônico. O metabolismo humano pode biossintetizar ácidos graxos saturados e insaturados de família ω -9, porém é incapaz de produzir os ácidos graxos insaturados das famílias ω -6 e ω -3. Ácido linoleico do ponto de vista nutricional, é considerado “ácido graxo essencial”.

Ácido γ -linolênico: As fontes mais expressivas até agora de ácidos γ -linolênico são as microalgas verde-azulada da espécie *Spirulita platensis*, contém cerca de 10%. A *Clarella kessleri*, outra espécie de alga, apresenta valores da ordem de 4% de ácido γ -linolênico na sua composição em ácidos graxos. (MORETTO e FETT, 1986). Entre outras fontes que apresentam grupo acila do ácido γ -linolênico nos seus triacilgliceróis aparecem nos óleos de fígado de bacalhau e de prímula.

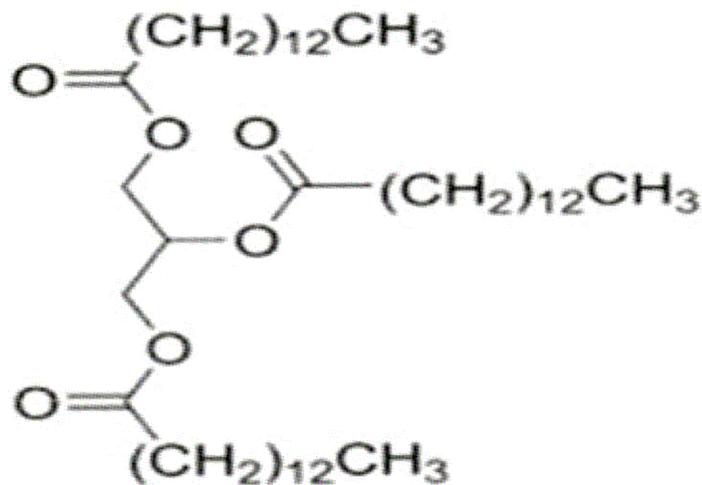
O ácido araquidônico ocorre principalmente em fonte animais, geralmente em níveis não excedentes a 1%. Este ácido encontra-se também presente nos fosfolípidos do sangue, membrana celular, fígado, cérebro e como componentes predominantes na composição em ácidos graxos das glândulas supra-renais. Sua importância reside no fato de ser à semelhança do ácido linoléico considerado essencial. (MORETTO e FETT, 1998)

2.2.1.2.4. Ácidos graxos ω -3

As gorduras de animais constituem as principais fontes dos ácidos graxos saturados, gorduras e óleos vegetais dos poliinsaturados ω -9, óleos vegetais dos poliinsaturados ω -6, óleos de soja, colza, canola e de peixes de água doce do ácido α -linolênico ω -3. Atualmente os únicos alimentos que aparecem como fontes expressivas de ácidos graxos da família ω -3 com maior número de insaturações [EPA e DHA] são os peixes e crustáceos (ALBURQUERQUE et al., 2005). Entre os óleos vegetais comestíveis produzidos em grande escala, os de soja e canola apresentam um conteúdo de ácido α -linolênico que, de acordo com variedade, clima, solo e outros fatores, pode variar entre 5 a 10% do total de suas composições em ácidos graxos. Estes óleos aparecem praticamente como únicas fontes de óleos vegetais comestíveis que contêm α -linolênico em maiores quantidades.

Entre os lipídios destacam-se os triacilglicerídeos (TAG), que possuem longas cadeias carbônicas ligadas a moléculas de glicerina, Figura 1. A hidrólise ácida dos triacilglicerídeos forma os ácidos graxos correspondentes e o álcool original, o glicerol. (MORETTO e FETT, 1986)

Figura 1. Molécula de um triacilglicerídeo.



Fonte: Moretto e Fett, 1986

2.3 Óleo de coco

O Coqueiro (*Cocos Nucifera L.*), originário do Sudeste asiático, foi introduzido no Brasil em 1553, onde se apresenta naturalizado em longas áreas da costa nordestina,

proporcionando abundante matéria-prima tanto para as agroindústrias regionais quanto para uso alimentício (MORETTO e FETT, 1986).

O coqueiro é uma das árvores de palma mais importantes encontradas nos trópicos. Esta árvore tem um importante papel na colheita de subsistência devido ao seu óleo comercial. Os componentes principais do óleo são os triacilgliceróis, que possuem uma composição diferente de ácidos graxos, são caracterizados por uma abundância do ácido láurico (ácido dodecanóico). Os triacilgliceróis do óleo do coco que tem um baixo grau de insaturação e consistem em dois ácidos graxos majoritários, o ácido láurico e o mirístico. Notavelmente o óleo do coco tem uma proporção considerável de ácidos graxos com C-6, C-8 e C-10. Estudos farmacológicos anteriores informam que cadeias médias de triacilgliceróis do óleo de coco reduzem o acúmulo de gorduras e colesterol em ratos, quando esses óleos são inseridos na sua alimentação (LAURELES et al., 2002; PHAM et al., 1998).

O litoral nordestino se destaca por ser uma das principais regiões do Brasil que apresentam condições climáticas favoráveis ao cultivo do coco. Sabe-se que a cocoicultura brasileira tem grande importância para a economia, pois, além de gerar emprego e renda para as pessoas envolvidas no processo, contribui também para o desenvolvimento dos setores secundários e terciários. O Brasil vem aumentando a sua produção, sendo que o Estado da Bahia, Sergipe e Ceará são os maiores produtores de coco. A região Nordeste representa 82,28 % do total da área plantada de coco e, 69,25% da produção de coco no Brasil. O Estado do Rio Grande do Norte tem uma área plantada de aproximadamente 22.000 hectares e uma produção média de coco de aproximadamente 2,78 mil frutos/hectares (CLEMENT *et al.*, 2005). Durante o processo de industrialização, obtém-se o leite de coco e coco ralado como principais produtos, e o óleo e a torta de coco como subprodutos.

O consumo de óleos vegetais tem aumentado no mundo todo, substituindo parte do consumo de gorduras animais. Embora tenham algumas especificidades no que se refere às características químicas, os óleos vegetais, mas também as gorduras animais, concorrem entre si. A maioria desses óleos é utilizada em processos industriais e na alimentação humana e animal (REMÉDIOS *et al.*, 2006). Em função do aumento do consumo, a produção, que pode ser obtida através de várias espécies vegetais, também tem se elevado. Em algumas espécies, como no dendê/palma e na mamona, o óleo é o principal produto comercial. Em outras, como no amendoim e na soja, o óleo é um subproduto, pois não é o que tem o maior valor comercial atualmente. Esse é um

aspecto a se considerar quando se trata da possibilidade de aumento da produção de uma ou outra espécie, por interferir na viabilidade econômica do cultivo. A partir de dados do USDA, principalmente, a evolução da produção e do consumo de óleos vegetais no Brasil, além dos fluxos comerciais brasileiros (importações e exportações) desse produto. Trata também da produção mundial de acordo com as principais espécies produtoras de óleo, além da produtividade média das principais espécies cultivadas no Brasil especiais para confeitaria, sorvetes, margarinas e substitutos de manteiga de cacau (RODRIGUEZ-AMAYA, 2006).

Pesquisas revelaram que muitos dos componentes encontrados naturalmente nos óleos vegetais têm propriedades benéficas para a saúde. Está provado que, uma vez isolados e concentrados, alguns destes ingredientes ativos podem ser utilizados para tratar uma série de doenças, desde a síndrome do cólon irritável até a doença hepática crônica. Da mesma forma, há muito tempo se sabe que as propriedades de muitos ácidos graxos e outros componentes dos óleos vegetais aportam benefícios para a saúde. O número de ingredientes ativos identificados, até então, nas sementes de oleaginosas é impressionante. Muitos desses componentes encontram-se nos produtos finais os óleos, enquanto outros podem ser parcial ou totalmente eliminados durante o processo de refinação. A vitamina E é um poderoso antioxidante, sendo que os óleos vegetais são uma importante fonte alimentar desta vitamina. Cada ácido graxo também apresenta propriedades específicas. O ácido linoléico é o ácido graxo poliinsaturado com propriedades hipocolesterolêmicas, sendo que o ácido α -linoléico também se encontra relacionado com a saúde cardíaca. O ácido ricinoléico é um ingrediente ativo do óleo de rícino, sendo um poderoso estimulante laxativo, enquanto que o ácido gamalinoléico é responsável pelos principais benefícios atribuídos ao óleo de onagra, utilizado para tratar dores no peito e eczemas atópicos. Os fitoesteróis são encontrados nos óleos vegetais, nomeadamente a partir dos óleos de gérmen. Atualmente, os níveis de fitoesteróis naturalmente encontrados em muitos óleos vegetais (óleo de milho: 968mg/100g, óleo de gérmen de trigo: 553mg/100g, e azeite: 221mg/100g) podem também contribuir significativamente para a diminuição dos níveis de colesterol sanguíneo. Existem muitos outros ingredientes benéficos que podem ser extraídos e concentrados a partir do processo de refinação de subprodutos, tais como os betacarotenos, vitamina K, fosfatidilcolina, utilizada no tratamento de doenças hepáticas (MARIATH et al., 1989; KITTS, 1996; KAUR e KAPOOR, 2001; HU et al., 2004).

2.4. Propriedades Físico-Química de Óleos e Gorduras

A qualidade de um óleo vegetal é ditada por uma série de parâmetros físicos e químicos e depende tanto da espécie que lhe deu origem, como das condições climáticas e de cultivo (SHAHIDI, 2005). Somente a partir de um óleo vegetal bruto de boa qualidade é possível a obtenção de um bom óleo refinado.

2.4.1 Índice de Refração

O índice de refração é uma propriedade física útil na caracterização e identificação de líquidos, ou para indicar a sua pureza. É definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo e na substância analisada (índice de refração absoluto: $n = c/v$). Este é um dos parâmetros que devem ser seguidos para a fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, segundo Resolução nº 482 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA (ANVISA, 1999; WAN, 1991).

2.4.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é utilizado para determinar os ácidos graxos livres (AGL) presentes em óleos e gorduras, o qual é um indicativo da deterioração dos triacilglicerídeos (TAG). Com estocagem prolongada os TAG sofrem hidrólise e formam AGL. Esta hidrólise é ocasionada pela presença de umidade no óleo, temperatura elevada e o mais importante, lipases oriundas da fonte ou de contaminações por microorganismos. O resultado da reação de hidrólise é uma mistura de TAG, diglicerídeos, monoglicerídeos, AGL e glicero (WAN, 1991). Alguns óleos e gorduras são reativamente estáveis mais que outros, como o óleo de farelo de arroz, são mais susceptíveis à hidrólise. Qualquer que seja o óleo, a presença de AGL é um indicador para o estado natural do óleo.

A acidez é geralmente expressa como índice de acidez ou conteúdo de AGL. O índice de acidez é definido como a quantidade em miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo. O conteúdo de AGL é definido como a porcentagem em massa desses ácidos. Quando assumidos como ácido oléico, a massa molecular relativa é de 282 e o resultado é expresso como % em massa de ácido oléico. A presença de AGL em excesso é indesejável Principalmente por

causar alteração nas características organolépticas (escurecimento, aparecimento de odor e sabor desagradáveis, entre outras) do óleo.

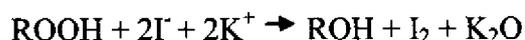
O índice de acidez, é expresso como número de miligramas de hidróxido de potássio para neutralizar os ácidos livres de 1 grama de amostrar. Os ácidos graxos livres são determinados em uma solução de óleo ou gordura em etanol, por titulação com solução de hidróxido de sódio e utilizando-se fenolftaleína como indicador. Para amostras de difícil dissolução em etanol, recomenda-se o uso de mistura de éter etílico: etanol (1:1), de acordo com o método oficial da IUPAC (WAN, 1991).

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são freqüentemente expressos em termos de índice de acidez, podendo ser também em mL de solução normal por cento ou em g do componente ácido principal, geralmente o ácido oléico (LUTZ, 1985).

2.4.3 Índice de Peróxidos

O índice de peróxido é um indicador dos estágios iniciais de deterioração oxidativa de óleos e gorduras, sendo expresso em miliequivalente de peróxido por quilograma de amostra. Os procedimentos analíticos para avaliar o índice de peróxido são empíricos e a precisão depende das condições experimentais.

Os peróxidos (ROOH) podem ser medidos por métodos titulométricos baseados no seu potencial de oxidação para oxidar o iodeto (I⁻) a iodo (I₂), o qual é titulado com solução padrão de tiosulfato. Os métodos para determinação do índice de peróxido são baseados na medida do iodo liberado a partir do excesso de KI:



As duas principais fontes de erros dos métodos da titulação iodométrica são absorção do iodo nas ligações insaturadas e liberação do iodo a partir do iodeto de potássio pelo oxigênio presente na solução a ser titulada. Uma alternativa para

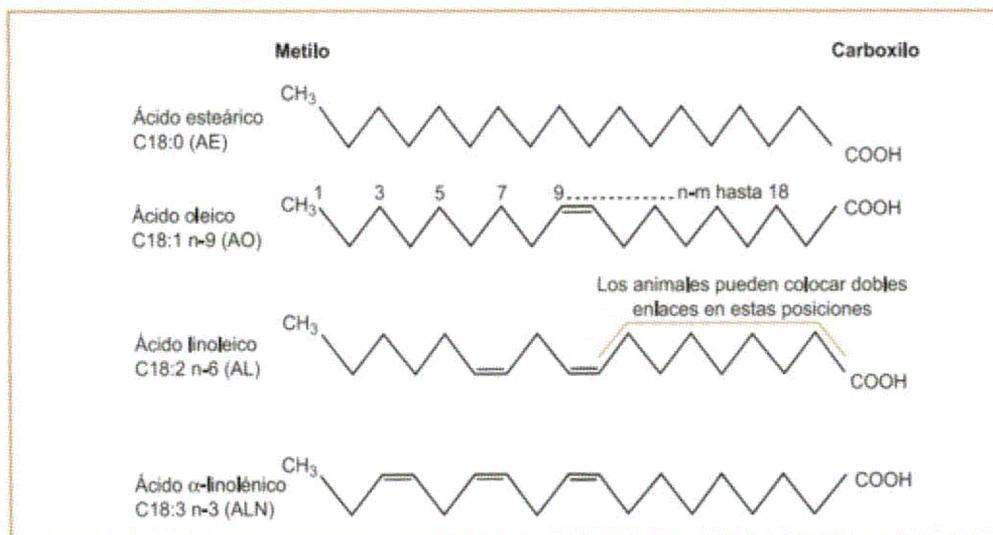
determinar o índice de peróxido são os métodos colorimétricos baseados no potencial de oxidação dos peróxidos para oxidar ferro(II) a ferro(III), o qual reage com tiocianato formando complexo colorido (PEGG, 2001).

O Índice de peróxido, expresso como o número de mili-equivalentes de oxigênio ativo (ou peróxido) por 1000 gramas de gorduras, será determinado de acordo com o método Cd 8-53 da AOCS (WAN, 1991; AOCS, 1993).

2.4.4 Viscosidade

A viscosidade de um material pode ser definida como a propriedade física dos fluidos que caracteriza a sua resistência ao escoamento (PEGG, 2001). Esta propriedade é variável nos óleos vegetais e dependente, do grau de insaturação e tamanho das cadeias graxas que os compõem, podendo também ser influenciada pela presença de ramificações e posicionamento das insaturações (Figura 2).

Figura 2. (a) Ácido esteárico; (b) Ácido oléico; (c) Ácido linoléico; (d) Ácido linolênico



Fonte: CURI et al, 2002

A presença dessas insaturações na molécula torna as interações moleculares menos eficientes (desfavorecimento estérico) e a viscosidade menor (CURI et al, 2002). Quando comparados, os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível em estado de menor energia, possibilitando uma interação molecular mais efetiva, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica, para cada dupla ligação presente.

No óleo a tensão de cisalhamento não tem muito efeito na viscosidade, mas esta é afetada pela temperatura (SIDDIQUE *et al.*, 2010). Óleos são misturas de TAG, sendo a viscosidade dependente da natureza dos TAG presentes no óleo. A viscosidade pode mudar devido aos diferentes arranjos dos ácidos graxos na molécula de glicerol. Portanto, a viscosidade está relacionada às propriedades químicas dos óleos tais como comprimento da cadeia e grau de saturação/insaturação. Por exemplo, o óleo de palma apresenta maior viscosidade que os óleos de soja, girassol e canola. Um recurso para obter um óleo com viscosidade adequada é misturá-lo com outros óleos, permitindo que este permaneça sem aditivos para correção da viscosidade (SIDDIQUE *et al.*, 2010). A literatura relata que óleos vegetais apresentando composição variada de ácidos graxos mostraram valores de viscosidade característicos. Dentre as amostras analisadas, o maior valor de viscosidade foi do óleo de avelã, seguido dos óleos de oliva, canola, milho, soja, girassol e sementes de uva. O comportamento de fluxo dos óleos vegetais foi governado por seus componentes majoritários (C18:1 e C18:2). Óleos com mais ligações duplas mostraram mudanças mais rápidas na viscosidade com a temperatura (CURI *et al.*, 2002).

Para ilustrar este comportamento, estudos correlacionando viscosidade do azeite de oliva virgem de quatro cultivares em função da composição do TAG mostraram pouca diferença nos valores de viscosidade. O uso do modelo de Arrhenius para descrever o efeito da temperatura na viscosidade mostrou que a energia de ativação foi correlacionada com a trioleína, principal componente no óleo de oliva (BONNET, 2011). O aumento no tamanho das cadeias graxas favorece o aumento da área superficial, traduzindo-se em maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas. Devido à presença de insaturações pode ocorrer isomeria na configuração *cis* ou *trans* da cadeia graxa. A ocorrência da configuração *trans* promove um incremento na linearidade da cadeia carbônica, o que pode favorecer interações intermoleculares, fazendo com que as propriedades físicas destes compostos se assemelhem ao seu correspondente saturado, apresentando maior viscosidade.

2.4.5 Índice de Saponificação

O índice de saponificação de um óleo/gordura é útil para determinar sua adulteração, sendo expresso em mg de KOH por grama de óleo. Este método é aplicável a todos os óleos/gorduras e expressa a massa molecular média dos ácidos graxos. A

hidrólise é limitada aos TAG, ceras e fosfatídios. Os esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos e outros, apesar de serem lipídios não reagem com hidróxido de potássio e contribuem para matéria insaponificável. O óleo de uma determinada fonte tem um valor de saponificação característico e qualquer desvio encontrado no teste é um indicativo de adulteração. Alguns exemplos de óleos comestíveis com índices de saponificação (mg KOH/g) são canola (189); algodão (196); palma (198); soja (192); coco (248) e milho (190) (HAMILTON, 1997).

2.4.6 Índice de Iodo

O índice de iodo é a quantidade em gramas de iodo absorvido por 100 g de óleo ou gordura, quando usada a solução de Wijs (cloreto de iodo). O teste é uma medida do Teor de insaturação do óleo, pois o iodo adiciona quantitativamente às ligações duplas não conjugadas e quando o óleo está oxidado, pode ocorrer alguma reação de adição. Os valores de iodo devem ser interpretados com cautela, mas pode ser usado para monitorar o grau de hidrogenação e verificar adulteração por outros tipos de óleos. Os halogênios adicionam na ligação dupla dos ácidos graxos insaturados para formar produtos de adição. Na ausência da luz o monocloreto de iodo (ICl) reage com o óleo. A quantidade de iodo consumido é então determinada pela titulação do iodo liberado (após adição de KI) com padrão tiosulfato de sódio e comparado com branco (isento de óleo) (KNOTHE e DUNN, 2003).

2.4.7 Teor de ácidos graxos livres

Os ácidos graxos constituem as unidades básicas dos lipídeos e sua determinação é fundamental para o conhecimento da qualidade dos óleos, para a verificação do efeito de processamentos, adequação nutricional do lipídio ou do alimento que o contêm. Os ácidos graxos saturados presentes no óleo de coco são: capróico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico e os insaturados são: oléico e linoléico. O óleo de coco é rico em ácido láurico, com concentração acima de 40%. A composição em ácidos graxos, em esteróis e em triacilglicerídeos são as principais análises utilizadas da determinação das análises mais usuais são os índices de peróxido e de acidez, na avaliação da qualidade (KNOTHE e DUNN, 2003).

2.4.8 Densidade

A densidade de uma amostra é definida como razão entre sua massa e seu volume, $\rho = m/v$. As unidades de medida comuns para densidade são g/cm^3 . Ao contrário de grandezas como massa e comprimento, que são grandezas fundamentais, a densidade é uma grandeza derivada, pois é definida através de outras grandezas. É a relação existente entre o peso de um determinado volume de matéria e o peso de igual volume de água medido a mesma temperatura. Na prática os métodos mais comumente utilizados para determinar a densidade utilizam hidrômetros ou picnômetros.

2.4.9 Cinzas

Normalmente a quantidade de cinzas presente nos óleos pode ser resultante da presença de compostos metálicos solúveis em água, assim como de outros metais tais como poeira e ferrugem ou até partículas carbonáceas. O resultado é expresso em porcentagem. A determinação da quantidade de cinzas resultante da queima completa de uma amostra indica a quantidade de matéria inorgânica presente. Em óleos acabados, esse valor é representado principalmente pela parte mineral dos aditivos e permite avaliar, até certo ponto, o grau de detergência dos óleos é preciso lembrar, entretanto, a possibilidade de existir no óleo aditivos detergentes que não deixam cinzas (KNOTHE e DUNN, 2003).

2.4.10 Umidade

O método determina teor de umidade e matéria volátil em óleo e gordura, através do aquecimento da porção teste a $103\text{ }^\circ\text{C}$, por várias etapas até que a substância volátil seja completamente eliminada. A umidade é responsável pela diminuição da energia, por causa do aumento da concentração de ácidos graxos livres, e é recomendável que seja menor do que 1% o conteúdo de umidade. A umidade da amostra é calculada por pesagem, aquecimento perda de peso e é determinado através da seguinte Equação:

$$\text{H}_2\text{O}(\%) = \frac{(m-m_1) \times 100}{m}$$

onde: $H_2O\%$ é o percentual de umidade e matéria volátil; m é a massa da amostra inicial; m_1 é a massa da amostra final.

2.4.11 Análise térmica

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTAC), o termo “análises térmicas” abrange um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A análise térmica, também denominada de técnicas termoanalíticas, abrange técnicas utilizadas para monitorar uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus produtos de reação em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera específica (SANTOS *et al.*, 2004).

A estabilidade térmica de óleos vegetais é um fator determinante na sua qualidade e depende da estrutura química, sendo mais estáveis os óleos que apresentam uma composição maior de ácidos graxos saturados (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

As técnicas termoanalíticas mostram-se de grande valia contribuindo nas áreas de conhecimento na química básica e aplicada. A aplicabilidade da análise térmica ocorre em diversas áreas: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, combustíveis, polímeros, vidros e outras. Dentre as vantagens dessa técnica destacam-se o uso de pequenas quantidades de amostra, variedade de resultados em um único gráfico e não requer preparo prévio da amostra para o ensaio a ser realizado (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; EYCHENNE *et al.*, 1998). A utilização de diferentes técnicas termoanalíticas combinadas permite melhorar a caracterização das substâncias. As técnicas que utilizam instrumentação controlada por microprocessadores são capazes de fornecer informações precisas sobre o comportamento térmico de substâncias em um tempo relativamente curto. Dentre elas se destacam as técnicas: Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) (WENDLANDT, 1986; KNOTHE, 2007) e Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC). Na Tabela 1 é

mostrada uma classificação das técnicas termoanalíticas, de acordo com a propriedade física medida e técnicas derivadas.

Tabela 1. Classificação das técnicas termoanalíticas.

Propriedade física	Técnica(s) derivada(s)	Abreviatura
MASSA	Termogravimetria	TG
	Determinação isobárica de variação de massa	
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGD
	Análise térmica por emissão	
TEMPERATURA	Determinação da curva de aquecimento	
	Análise térmica diferencial	DTA
ENTALPIA	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
DIMENSÕES	Termodilatometria	
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS	Medição termomecânica	
	Medição termomecânica dinâmica	
CARACTERÍSTICAS ACÚSTICAS	Termossonimetria	
	Termoacustimetria	
CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	Termoptometria	
CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	Termoeletrometria	
CARACTERÍSTICAS ELETROMAGNÉTICAS	Termomagnetometria	

Fonte: IONASHIRO, 2005.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Foram analisadas, em duplicata, amostras de 200 gramas de óleos de coco, sendo uma amostra extra virgem (Marca Copra) contida em recipientes apropriados, produzidos por indústria brasileira e disponível no mercado, e outra amostra adquirida na feira-livre de Cuité produzida por meio artesanal, para comparação dos efeitos dos processos de produção sobre a composição em ácidos graxos e características físicas e químicas dos óleos.

Figura 3. Amostras de óleo de coco



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

3.2 Obtenção do óleo de Coco artesanal

O óleo de coco artesanal foi obtido a partir do coco maduro. Uma vez partido, retirou-se a castanha e bateu-se no liquidificador com um pouco de água quente, onde a película escura foi retirada antes. Uma vez batido, espremeu-se a massa num pano até extrair o máximo do leite, colocando-se mais um pouco de água, quando necessário. Deixou-se o leite descansar de um dia para o outro. Descartou-se o soro. Colocou-se a

massa branca em uma panela e levou-a ao fogo baixo, conforme foi fritando, o óleo foi se separando. Guardou-se num recipiente plástico. De uma unidade de coco foi possível para extrair aproximadamente 10 ml.

3.3 Composição Química

As análises de composição em ácidos graxos foram realizadas por cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos, conforme o método Ce 1-91 da AOCS (1993). A determinação da composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa foi realizada sob as seguintes condições:

- Cromatógrafo: HP 5890 série II, com detector de ionização de chama.
- Coluna capilar de sílica fundida de FFAP: 25 m x 0,2 mm x 0,33 μ m i.d.
- Gás de arraste: Hidrogênio analítico 5,0.
- Fluxo do gás de arraste: 1,00 mL / min.
- Temperatura da coluna: 120 °C a 210 °C, com programação de 2 °C / minuto.
- Temperatura do injetor: 250 °C.
- Temperatura do detector: 280 °C.
- Tempo inicial: 1 minuto.
- Tempo final: 32 minutos.
- Pressão na cabeça da coluna: 65 KPa
- Taxa de *split*: 1/100.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras testes com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos. A quantificação foi feita pela conversão das porcentagens de áreas dos picos em porcentagem de massa (OLIVER e PALOU, 2000).

3.4 Caracterização Físico-Química

As análises físico-químicas das amostras do óleo de coco extra virgem e artesanal foram realizadas no Laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental do CES/UFCG e no Laboratório de Combustíveis do CCEN/UFPB. As propriedades físico-químicas analisadas foram índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos, índice de saponificação, teor de ácidos graxos livres, umidade, cinzas, solubilidade, densidade,

aparência, pH. As metodologias oficiais utilizadas foram as Normas do Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 1985) e as normas estabelecidas pela American Oil Chemists Society (AOCS, 1993). Todos os testes foram realizados em duplicatas.

3.4.1 Análise de pH

O pH das amostras de óleo de coco foi medido em temperatura ambiente, em um pHmêtro da marca HANNA - Modelo pH 21 pH/mv.

3.4.2 Solubilidade

As solubilidades das amostras de óleo de coco foram analisadas, em meio aquoso, alcoólico (etanol) e em éter etílico, a 25 °C. As amostras foram colocadas em béquer de 50 mL, onde foram adicionados os respectivos reagentes para que fosse observada a dissolução das amostras.

3.4.3 Umidade

A determinação da umidade foi realizada por método gravimétrico. O procedimento experimental é descrito a seguir: Foram pesados, aproximadamente, 25g de areia grossa e colocados em uma cápsula de porcelana de fundo plano contendo um bastão de vidro. Este conjunto de materiais foi seco em estufa a de 105 °C durante 1 hora e em seguida, resfriado em dessecador, até atingir a temperatura ambiente e poder ser pesado. Logo após a pesagem, colocou-se sobre a areia seca, 10 mL do óleo de coco de cada amostra a ser analisada e pesou-se novamente, para obtenção da massa da cápsula contendo a amostra úmida.

Com auxílio do bastão de vidro, a amostra do óleo foi misturada com a areia. Esse material foi seco em estufa a 105 °C durante 2 horas e, em seguida, resfriado em dessecador, até atingir a temperatura ambiente e poder ser pesado, para obtenção da massa da cápsula contendo a amostra seca.

$$\%H_2O = \frac{[\text{Cápsula + amostra úmida}] - [\text{Cápsula + amostra seca}] \times 100}{[\text{Cápsula + amostra úmida}] - [\text{tara da cápsula}]}$$

3.4.4 Índice de Acidez

No procedimento para determinação do índice de acidez, em um erlenmeyer de 250 ml previamente tarado, adicionou-se 2,01g de óleo de coco. Em seguida adicionou-se à mistura de 16,6 ml de éter etílico e 8,3 ml de álcool etílico (2+1) e agitou-se até completa dissolução da amostra. Logo após adicionou 2 gotas de fenolftaleína e 1 gota de hidróxido de potássio (KOH) e titulou-se com solução previamente padronizada de KOH 0,1 mol/l, até o aparecimento de uma coloração levemente rósea. Para calcular o índice de acidez, expressando o resultado em mg KOH/g de óleo, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)} = \frac{V \times M \times 56,1}{P}$$

em que: V = volume da solução de KOH gastos na titulação em mL; M = Molaridade da solução de KOH; P = número de gramas da amostra.

3.4.5 Determinação do Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado, colocando-se 2 g de óleo de coco em um balão de fundo chato de 250 mL, previamente tarado. Em seguida, adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) agitando para a completa dissolução da amostra. Em outro balão de fundo chato de 250 mL colocou-se 25 mL de KOH para fazer a prova em branco. Em seguida, os balões foram adaptados aos condensadores de refluxo e aquecidos em banho-maria durante 30 minutos. A cada 5 minutos agitou-se a solução para que houvesse uma melhor dissolução da amostra. Ao retirar do banho-maria, titulou-se com ácido clorídrico 1 mol/l (HCl) até descoramento da fenolftaleína. Para calcular o índice de saponificação, expressando o resultado em mg de KOH/g de óleo, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de saponificação (mg } \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \text{ de óleo)} = \frac{V \times N \times F \times 56,1}{P}$$

em que: V = diferença entre o volume de HCl em mL, gasto na titulação com a amostra e o volume de HCl em mL, gasto na titulação do branco; F = fator de correção na padronização do ácido clorídrico; P = massa da amostra em gramas; N = normalidade da solução; 56,1 = peso molecular do KOH.

3.4.6 Aparência

A aparência dos óleos de coco foi analisada visualmente, com o intuito de observar a presença de impurezas.

3.3.7 Índice de Iodo

Na determinação do índice de iodo, em um erlenmeyer de 250 mL previamente tarado, colocou-se 0,30 mL do óleo de coco e pesou-se. Em seguida, adicionou-se 15 mL de clorofórmio e agitou-se até a completa dissolução da amostra. Depois adicionou-se 25 mL do Reativo de Rubl. Deixou-se a amostra em um local escuro por 4 horas. Depois adicionou-se 15 mL de iodeto de potássio (KI a 10%) e 100 mL de água destilada. Em seguida, titulou-se o excesso de iodo com tiosulfato de sódio em presença de amido. Anotou-se o volume gasto e calculou-se o índice de iodo do óleo de coco expressando o resultado em g de iodo/100g do óleo. Fez paralelamente uma prova em branco. Para determinar o índice de iodo do óleo de coco usou-se a seguinte equação:

$$\text{índice de iodo} \left(g \frac{\text{iodo}}{100g} \text{óleo} \right) = \frac{V \times F. \text{equivalente} \times 100}{P}$$

em que: V = diferença entre os números de mL de solução de tiosulfato de sódio 2,5% gastos nas titulações; F = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,5% e P = número de g da amostra.

3.4.8 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado colocando-se uma cápsula de porcelana em uma mufla marca QUIMIS, a uma temperatura de 600°C, por 20 minutos, colocando-se em seguida para esfriar. Quando foi atingida a temperatura ambiente, adicionou-se 2,0 g de óleo de coco e pesou-se. Logo após colocou-se o conjunto na mufla, a 600°C, por um período de 4 h. Após a amostra esfriar, pesou-se novamente. Para a determinação de cinzas do óleo dos óleos de coco, usou-se a seguinte equação:

$$\text{Cinzas \%} = \frac{(\text{Peso cápsula com amostra seca}) - (\text{Peso da cápsula}) \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

3.4.9 Densidade

Para obtenção da densidade, em uma proveta de 25 ml previamente tarada, colocou-se 10 ml de óleo na proveta previamente tarado e pesou-se em uma balança marca DIGMED, modelo DG-2000 e anotou-se o peso. Para a determinação das densidades das amostras de óleo de coco usou-se a seguinte equação:

$$D = \frac{\text{Peso da amostra (g)}}{\text{Volume da amostra (ml)}}$$

3.4.10 Teor de Ácidos Graxos Livres

O teor de ácidos graxos livres, expresso em percentagem de ácido láurico, foi determinado adicionando-se 2,01g de óleo de coco em um erlenmeyer de 250 ml previamente tarado. Em seguida adicionou-se a mistura de 16,6 ml de éter e 8,3 ml de álcool (2+1) e agitou-se até completar dissolução da amostra. Logo após adicionou duas gotas de fenolftaleína e um gota de KOH e titulou-se com hidróxido de potássio (KOH 0,1 mol, padrão) até o aparecimento de uma coloração rósea transparente. Para calcular o índice de ácido láurico utilizou-se a seguinte equação:

$$\% \text{ ácido láurico} = \frac{V \times N \times 200}{P}$$

em que V= Número de mL de solução de KOH gasto na titulação; N = Normalidade da solução de KOH; P = Número de gramas de amostra e 200 = Fator de ácido láurico.

3.4.11 Índice de Peróxidos

Na determinação do índice de peróxido, em um erlenmeyer de 250 mL previamente tarado, colocou-se 1 g da amostra de óleo de coco. Logo após adicionou-se 20 mL da solução de ácido acético-clorofórmio 3:2, agitando-os até dissolver completamente a amostra. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de KI e intercala três agitações em 1 min de repouso, ao final do procedimento, imediatamente, colocou-se 10 mL de água destilada. Depois, titula-se lentamente a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sob constante agitação magnética, até que a cor amarela desapareça quase totalmente, e adicionam-se 2 mL da solução de amido para continuar a titulação, sob agitação, até que a cor azul

desapareça, liberando todo iodo da camada do solvente. Para determinar o índice de peróxido das amostras de óleo de coco usou-se a seguinte equação:

$$\text{I.P.} = \frac{(\text{Vb} - \text{Va}) \times \text{C} \times \text{F} \times 1000}{\text{m}}$$

onde: I.P. = índice de peróxido (mEq de peróxido/1.000 g de amostra); Va = volume (mL) da solução de Na₂S₂O₃ 0,01 mol/L gasto na titulação da amostra; Vb = volume (mL) da solução de Na₂S₂O₃ 0,01 mol/L gasto na titulação da prova em branco; C = concentração molar da solução de Na₂S₂O₃ igual a 0,01 mol/L; F = fator de correção da solução de Na₂S₂O₃ 0,01 mol/L; m = massa da amostra (g).

3.5 Caracterização Térmica

A termogravimetria foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica e a estabilidade térmica do processo de degradação térmica do óleo de coco, sob condições não-isotérmicas. As análises térmicas utilizadas foram Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), cujas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis da UFCG.

As curvas TG/DTG serão obtidas a partir da termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu), empregando cadinho de alumina contendo cerca de 35 mg de amostra, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) e nitrogênio (50 mL/min), razão de aquecimento de 5 e 10°C/min e faixa de temperatura de 25 a 900°C.

A DTA foi usada com objetivo de estudar as transições entálpicas referentes à decomposição térmica dos constituintes e dos compostos primários e secundários, formados na degradação do óleo de coco, além de sua estabilidade oxidativa.

Na obtenção das curvas DTA foi empregada uma célula DTA-51 (Shimadzu), cápsula de alumínio parcialmente fechada contendo cerca de 2,0 mg de amostra, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min) e ar sintético (100 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e faixa de temperatura de 25 a 550°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de coco é considerado uma exceção quando comparado com outros óleos vegetais, pois apesar de ser altamente saturado, é líquido, devido à predominância de ácidos graxos de cadeia média (AGCM), que correspondem a 70-80% de sua composição. O fato do óleo de coco possuir maior quantidade de AGCM, diferentemente de outras gorduras saturadas, faz com que tenha um comportamento metabólico distinto em virtude de suas características estruturais.

A composição em ácidos graxos dos óleos analisados encontra-se listada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição em ácidos graxos (% 100g) do óleo de coco.

Ácidos graxos	Teor de ácidos graxos (%)	
	Óleo de coco extra virgem	Óleo de coco artesanal
Ácido capróico	0,38	0,30
Ácido caprílico	5,56	6,64
Ácido cáprico	4,99	6,00
Ácido láurico	45,78	47,13
Ácido mirístico	18,56	18,60
Ácido palmítico	8,85	8,70
Ácido esteárico	3,39	2,59
Ácido oléico	5,65	7,70
Ácido linoléico	0,94	1,34

Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Os resultados confirmam o alto teor de ácidos graxos saturados do óleo de coco, em razão, principalmente, do alto conteúdo de ácido láurico, que aliada à hidrogenação pode aumentar a estabilidade oxidativa do produto, além de alterar o ponto de fusão, aumentando a gama de utilização destas gorduras em produtos específicos. Os óleos vegetais ao serem submetidos à hidrogenação para adquirir as características de fusão e estabilidade necessárias para elaboração de sorvetes estão sujeitos ao aparecimento de novos tipos de compostos, entre eles os isômeros trans. A formação de isômeros trans durante a hidrogenação parcial dos óleos vegetais é proporcional à formação de condições drásticas de processamento, como altas temperaturas. Em termos nutricionais os isômeros trans são digeridos, absorvidos e incorporados pelo organismo de modo

similar aos isômeros *cis*, porém, não apresentam atividade como ácidos graxos essenciais. Há alguns aspectos ainda não totalmente elucidados quanto à influência dos isômeros *trans* em alguns tipos de câncer, aterosclerose e outros problemas de saúde (KAWASHIMA e SOARES, 1993).

No estabelecimento dos parâmetros de qualidade para aceitabilidade de óleos vegetais é importante que os valores para o índice de acidez sejam os menores possíveis, uma vez que elevados valores são indicativos de alterações pronunciadas, comprometendo a capacidade de utilização dos mesmos, sejam para fins alimentícios ou carburantes. Os parâmetros físico-químicos avaliados para as amostras de óleos de coco analisadas neste trabalho estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos das amostras de óleo de coco.

Análises	Amostra de óleo de coco extra virgem	Amostra de óleo de coco artesanal	Padrão para o óleo de coco
Aspecto	Límpido, sem impurezas	Límpido, sem impurezas	Límpido, sem impurezas
Cinzas (%)	0,005	0,005	-
Densidade	0,897	0,896	0,903 - 0,924
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	0,558	0,837	0,5 < (bruto); 0,3 < (refinado)
% ácido láurico	1,990	2,985	0,5% <
Índice de Iodo	15	21	14 - 23
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	222	233	247 - 255
Umidade (%H ₂ O)	0,263	0,382	-
pH	3,33	3,50	-
Índice de peróxido	0,959	2,158	-

Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Em relação ao aspecto visual, mudanças na coloração do óleo podem indicar alterações, podendo estar relacionadas com contaminações e degradações por estocagem prolongada ou até mesmo com problemas relacionados ao processo de produção.

O monitoramento da acidez dos óleos vegetais também é usado como método auxiliar durante as fases de processamento, estocagem e controle de qualidade dos mesmos (SANTOS, 2007). O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo,

expresso como número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra. O índice de acidez elevado indica, portanto, que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos livres. O cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração do óleo que são fornecidos para consumo. Por meio desse método, pode-se determinar se o óleo sofreu rancificação hidrolítica ou oxidativa.

Os valores médios de acidez determinados nas amostras encontraram-se abaixo do valor máximo estabelecido para óleos brutos (4,0 mg KOH/g de óleo). Esses resultados demonstram que não ocorreram hidrólise e oxidação dos lipídeos durante a produção e armazenamento do óleo e que, provavelmente, a temperatura ambiente e as condições de armazenamento nas quais as amostras se encontravam não afetaram sobremaneira os ácidos graxos constituintes, sendo comprovada pela acidez dos óleos dentro dos padrões de conformidade. O índice de acidez da amostra do óleo de coco extraído artesanalmente, entretanto, se mostrou superior em relação a amostra do óleo de coco industrial, conforme se verifica na Tabela 3. Comumente, o índice de acidez pode revelar formas incorretas de colheita dos frutos, amadurecimento e armazenamento impróprios, além de processos insatisfatórios de extração. Além disso, a decomposição das gorduras pela enzima lipase é acelerada pela luz e calor, com formação de ácidos graxos livres (AGL) que aumentam a acidez e causam sabor e odor desagradáveis (LIMA *et al.*, 2008). Portanto, o valor da acidez mais elevado numa amostra pode ser um indicativo de início de desenvolvimento de reações hidrolíticas. Aliado a isso, o armazenamento do óleo, feito em embalagens PET sem a proteção adequada contra a passagem de luz, contribui para a diminuição da sua estabilidade, pois a amostra de óleo de coco extraído artesanalmente pode ter permanecido, durante o período de seu armazenamento, mais exposta à luz e, portanto, ter sofrido maior alteração no teor ácidos graxos em relação à outra amostra. Diante do exposto, pode-se observar que, de modo geral, os índices de acidez do óleo de coco apresentaram resultados positivos, indicando bom estado inicial de conservação, e que, apesar das condições adversas de armazenamento, essas não foram suficientemente agressivas para a deterioração dos óleos segundo os limites de aceitabilidade explicitados na legislação.

O índice de iodo é um parâmetro usado para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais. Os valores descritos na literatura para o índice de iodo são em geral

apresentados como uma faixa de valor, ao invés de um número fixo, porque o grau de insaturação pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo.

A determinação do índice de peróxido em óleos vegetais, pois servirá como estimativa do grau de degradabilidade da matéria-prima. A presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. Mesmo assim, a Resolução ANVISA nº 482/1999, estabelece valores limites para alguns óleos comestíveis, sendo considerados bons para o consumo aqueles que apresentem um valor máximo de 10 meq/Kg de óleo ou gordura, a exemplo dos óleos de amendoim, linhaça, babaçu, dendê, semente de uva, dentre outros. Alterações nas características sensoriais dos óleos vegetais são em geral atribuídas à presença de peróxidos na matéria graxa. Também podem promover alteração da viscosidade, uma vez que participam das reações de oxidação, que terminam por formar compostos relacionados ao aumento deste parâmetro, a exemplo dos polímeros (MORETTO e FETT, 1989).

Índice de saponificação é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e/ou gordura. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra. O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular e não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes (188-196).

Os valores dos índices de saponificação obtidos nas amostras analisadas se apresentaram abaixo dos limites determinados pela ANVISA (1999) para o óleo de coco, como apresentado na Tabela 3. Esses resultados demonstram a elevada proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, mas comprovam a semelhança entre diferentes óleos analisados em relação à composição de ácidos graxos.

Os resultados encontrados podem ser explicados considerando a ocorrência de uma variação na natureza dos seus ácidos graxos constituintes ou mesmo de possíveis adulterações com a adição de outros tipos de óleos vegetais com índices de saponificação diferentes. As variações entre os resultados do índice de saponificação podem ser atribuídas também, às características particulares de cada óleo, como a forma de cultivar e a região de cultivo. Outro fator que deve ser levado em consideração é a dificuldade encontrada em saponificar algumas amostras, por necessitarem de mais tempo para o processo.

O teor de cinzas em alimentos refere-se ao resíduo inorgânico, ou resíduo mineral fixo (sódio, potássio, magnésio, cálcio, ferro, fósforo, cobre, cloreto, alumínio, zinco, manganês e outros compostos minerais) remanescente da queima da matéria orgânica em mufla a altas temperaturas (500-600°C) (SANTOS *et al.*, 2004). Nem sempre este resíduo representa toda a substância inorgânica presente na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização quando aquecidos em temperaturas altas (SANTOS *et al.*, 2007). A Tabela 3 mostra os resultados da quantidade de cinza nessas amostras de óleos. Pode-se concluir que as matérias consideradas insolúveis totais obtidas nas determinações de insolúveis no éter são de origem orgânica, uma vez que, após a queima em mufla a 550°C, não foi obtido teor de cinzas nas amostras de óleo de coco investigadas. Não foram encontrados na literatura valores para os limites mínimos para a determinação do teor de cinzas em óleo de coco.

Durante o processo de refino de óleos comestíveis têm-se a preocupação de eliminar ao máximo a umidade adquirida em algumas fases do processo, com a finalidade de preservar as características do produto final por um longo período de tempo. A presença da umidade nos óleos e o calor favorecem a ativação de enzimas que hidrolisam rapidamente o óleo, produzindo um aumento considerável da acidez livre gerando um odor e sabor desagradável de ranço. Além destas condições também perdem componentes alimentícios valiosos como vitaminas e antioxidantes (SANTOS *et al.*, 2007).

O índice de iodo é a medida de insaturações em óleos e gorduras e é utilizado como controle de alguns processamentos. Esse índice é baseado no fato de que o iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos e expresso em número de gramas de iodo absorvido por 100 g da amostra.

A Tabela 4 mostra a solubilidade do óleo de coco em diferentes solventes.

Tabela 4. Solubilidade das amostras de óleo de coco.

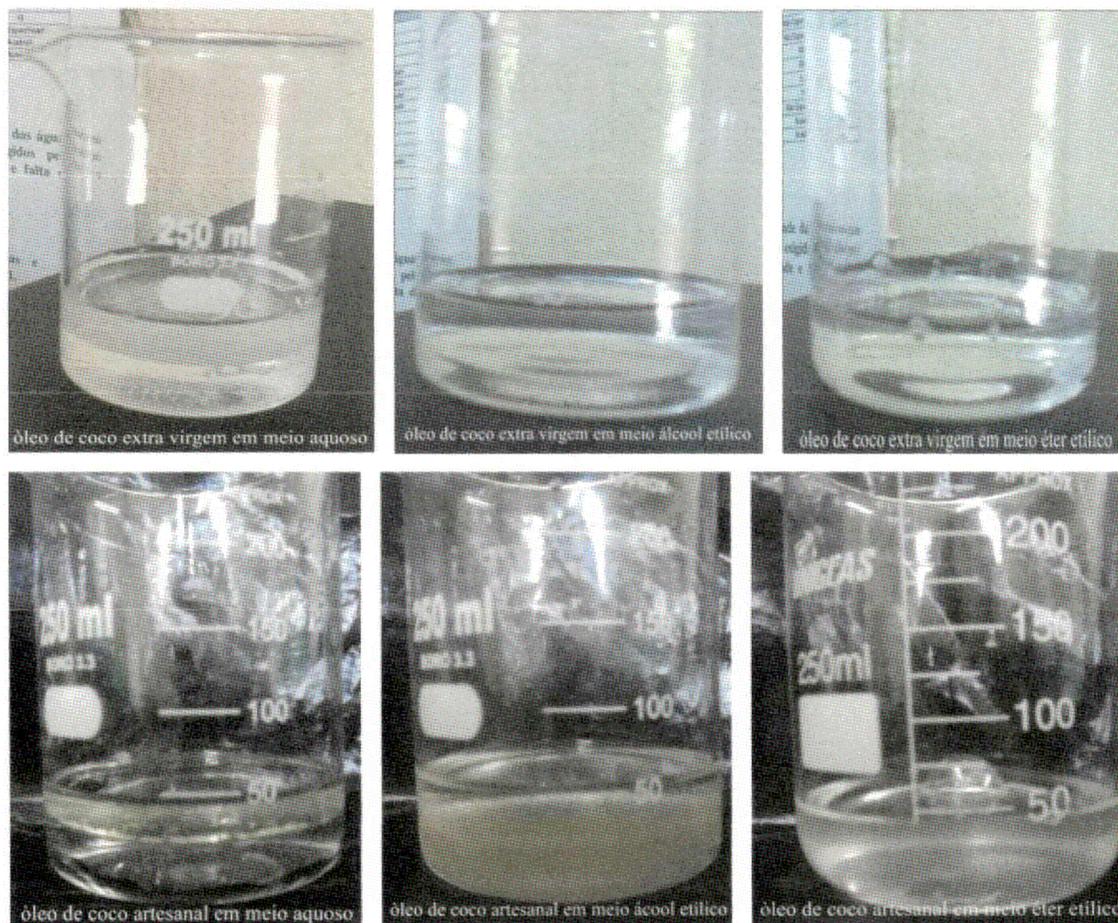
Amostras de óleo de coco	Água	Álcool Etílico	Éter Etílico
Extra virgem	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel
Feira Livre	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel

Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Na Figura 4, é possível observar o teste da solubilidade das amostras de óleo de coco utilizando os três tipos de solventes: água, álcool etílico e éter etílico, nas

proporções de 1:1 (amostra/solvente). Em meio aquoso, como já era de se esperar, as amostras de óleo de coco não se misturaram com a água, mesmo com agitação constante, pois os óleos e as gorduras são substâncias apolares e a água é polar. Em meio alcoólico as amostras de óleo de coco não se misturaram com o álcool. As amostras de óleo de coco apresentaram solubilidade total em meio com éter etílico.

Figura 4. Solubilidade dos óleos de cocos em água, etanol e éter etílico.



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Os alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termooxidativa. Isso também pode ser observado durante as fases de refino dos óleos vegetais (SANTOS *et al.*, 2006).

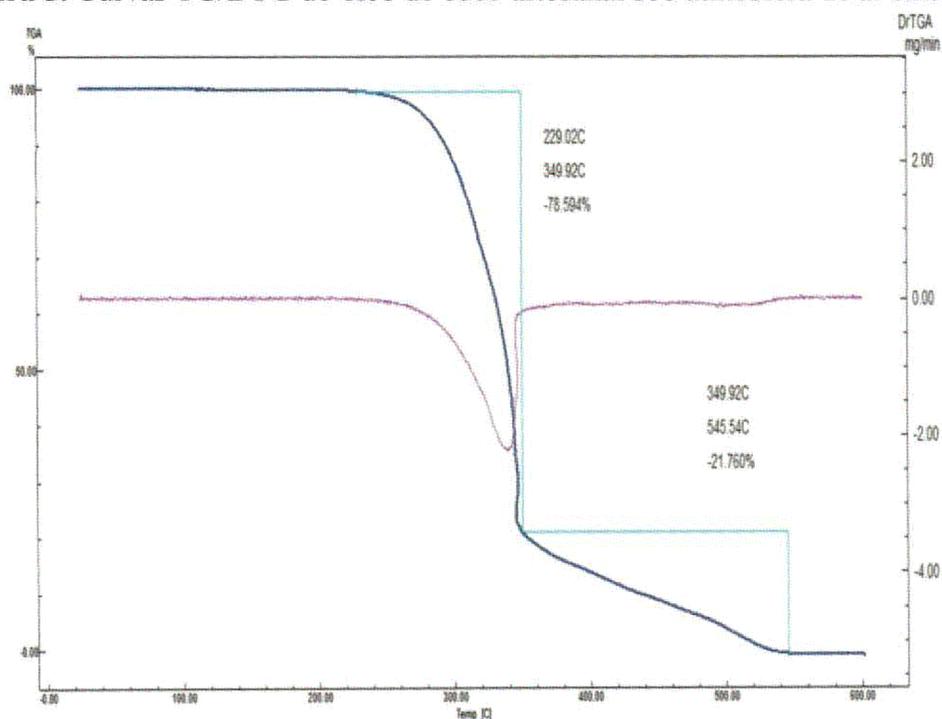
A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito utilizados na culinária e na indústria, tem-se exigido de pesquisadores e técnicos

especializados, novos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, sendo, portanto, de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para um rigoroso controle de qualidade (CONI e CATONE, 2004).

Dentre os fatores que influenciam as alterações que surgem nos óleos durante a fritura, alguns têm maior influência em temperaturas superiores a 200°C onde começa a ocorrer a decomposição máxima dos óleos.

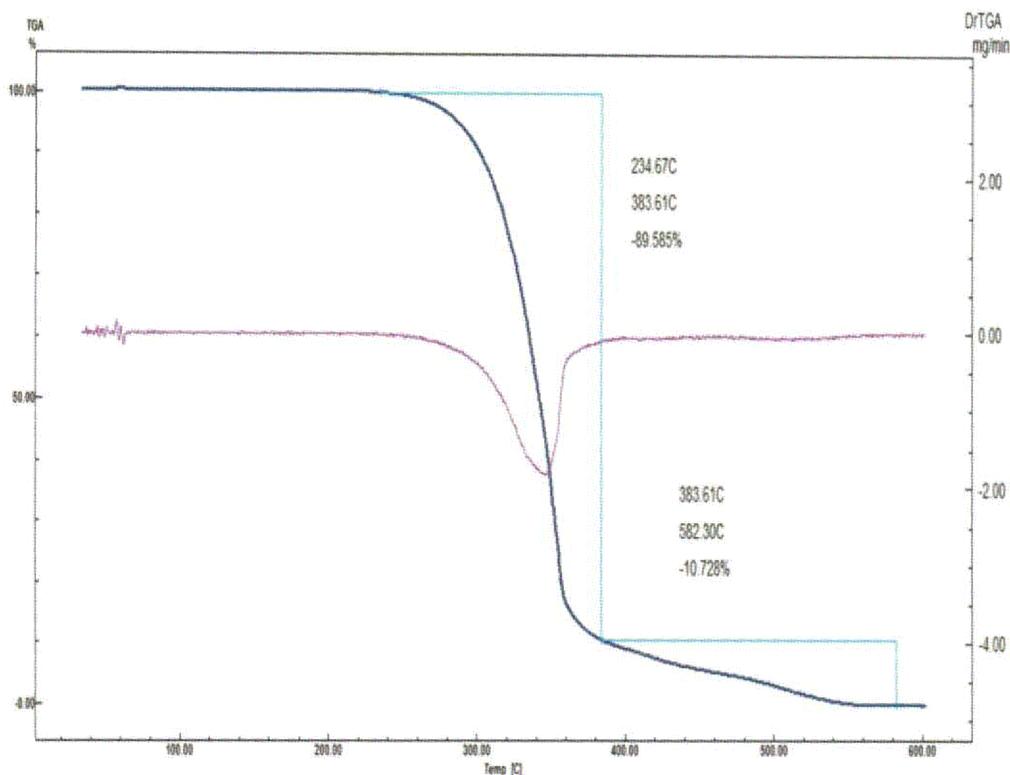
De acordo com as curvas TG/DTG (Figuras 5 e 6), pode-se observar que para o óleo de coco obtido de modo artesanal, a estabilidade térmica está em torno de 234°C e a estabilidade oxidativa em torno de 229°C. Sob atmosfera de ar sintético, o primeiro evento de decomposição ocorreu na faixa 229–350 °C com perda de massa de 78 %, atribuído à decomposição de ácidos graxos insaturados. O segundo evento (350–545 °C) com 21 % de perda de massa, provavelmente se refere a decomposição dos ácidos graxos saturados e dos compostos oxidativos formados na primeira etapa pela ação do ar. Sob atmosfera de nitrogênio, o primeiro evento de decomposição ocorreu na faixa 234–383 °C com perda de massa de 89 %, atribuído à decomposição de ácidos graxos insaturados. O segundo evento (383–582 °C) com aproximadamente 11 % de perda de massa, provavelmente se refere a decomposição dos ácidos graxos saturados.

Figura 5. Curvas TG/DTG do óleo de coco artesanal sob atmosfera de ar sintético



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

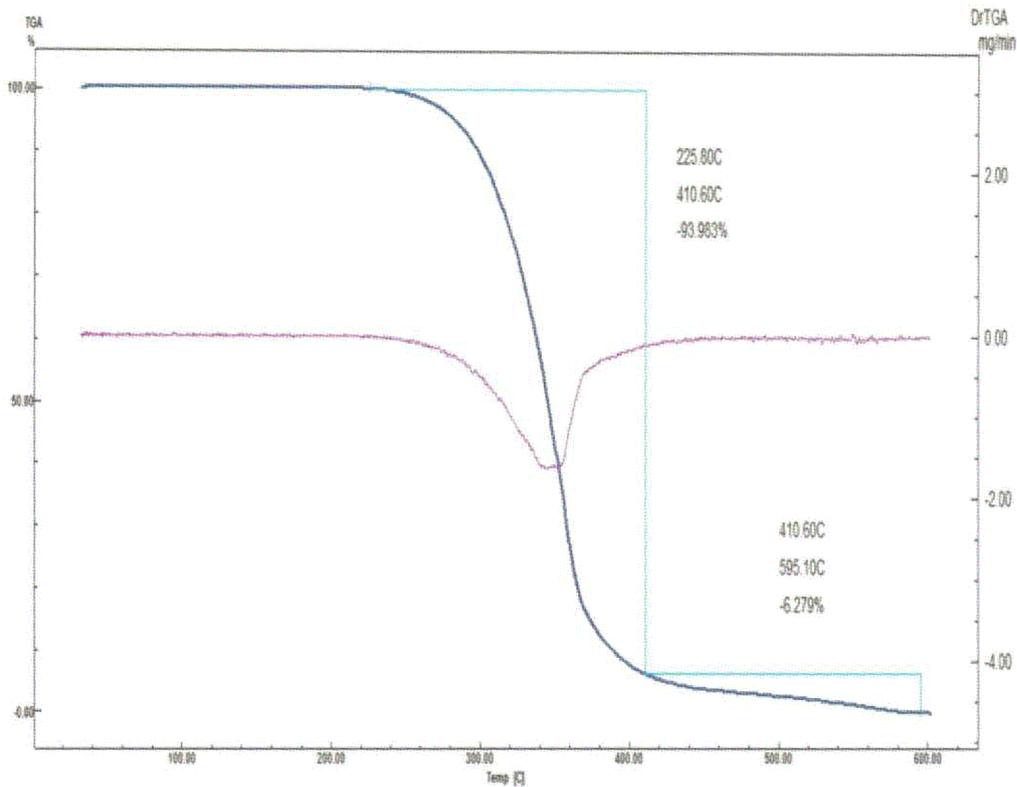
Figura 6. Curvas TG/DTG do óleo de coco artesanal sob atmosfera de nitrogênio



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

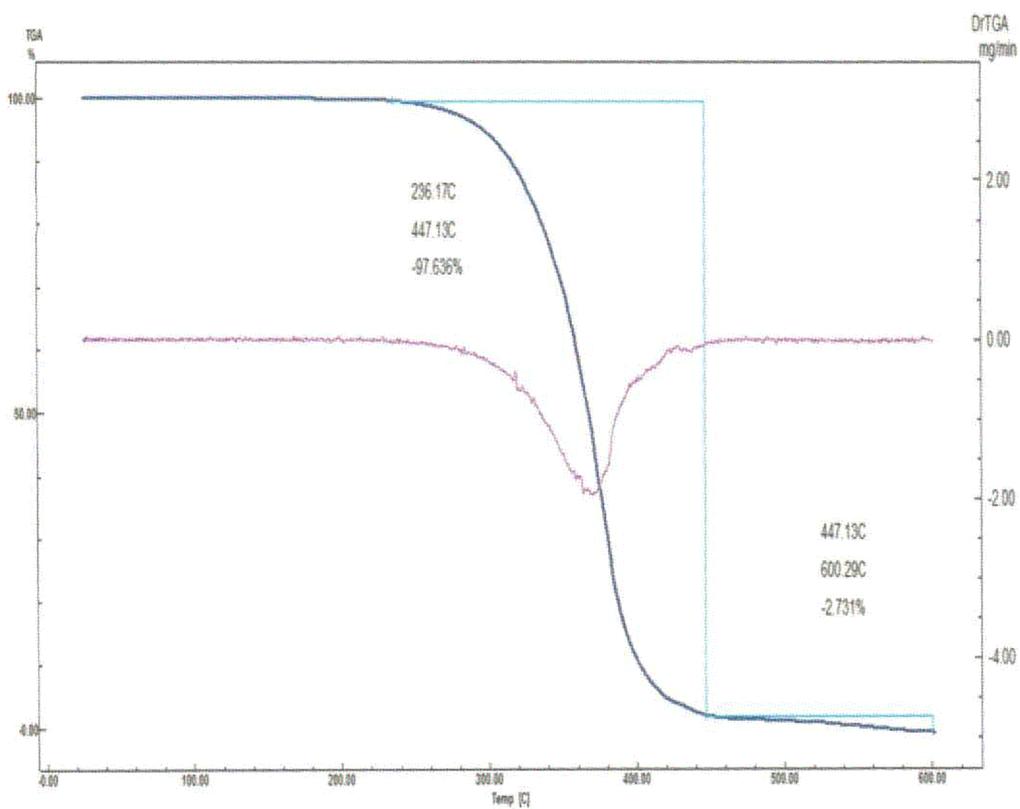
Em relação ao óleo de coco obtido de forma industrial, extra virgem, pode-se observar que a estabilidade térmica está em torno de 236 °C e a estabilidade oxidativa em torno de 226 °C, de acordo com as curvas TG/DTG (Figuras 7 e 8). Sob atmosfera de ar sintético, o primeiro evento de decomposição ocorreu na faixa 225–410 °C com perda de massa de 94 %, atribuído à decomposição de ácidos graxos insaturados e saturados. O segundo evento (410–595 °C) com 6 % de perda de massa, provavelmente se refere a decomposição dos ácidos graxos saturados remanescentes e dos compostos oxidativos formados na primeira etapa pela ação do ar. Sob atmosfera de nitrogênio, o primeiro evento de decomposição ocorreu na faixa 236–447 °C com perda de massa de 97 %, atribuído à decomposição de ácidos graxos insaturados e saturados. O segundo evento (447–595 °C) com aproximadamente 3 % de perda de massa, provavelmente se refere a decomposição dos ácidos graxos saturados remanescentes.

Figura 7. Curvas TG/DTG do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de ar sintético



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Figura 8. Curvas TG/DTG do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de nitrogênio

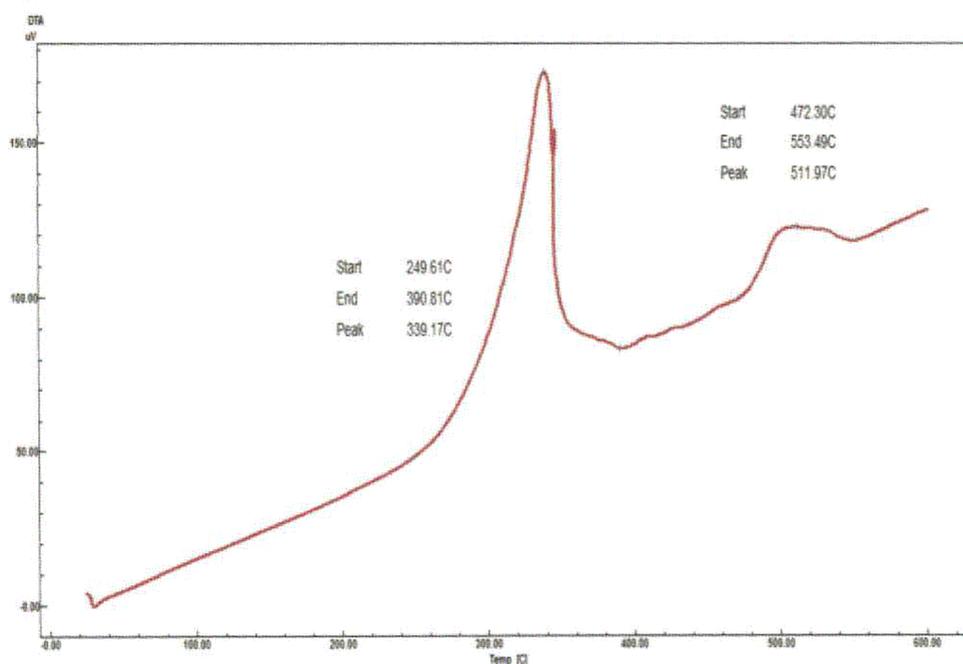


Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Através das curvas termogravimétricas (TG/DTG) do óleo de coco obtido de forma industrial (extra virgem) e o obtido de forma artesanal pode-se observar, em relação a decomposição térmica, que tanto no que se refere a estabilidade térmica (atmosfera de nitrogênio) quanto a estabilidade oxidativa (atmosfera de ar sintético) ocorre pouca variação nas temperaturas de início destes processos em relação aos dois óleos. Entretanto, o óleo extra virgem apresenta maior estabilidade térmica em relação ao óleo artesanal. Este resultado sugere que o teor mais elevado de ácidos saturados em relação ao óleo artesanal seja o responsável pela melhor estabilidade térmica do óleo extra virgem, enquanto que o artesanal apresenta maior estabilidade oxidativa.

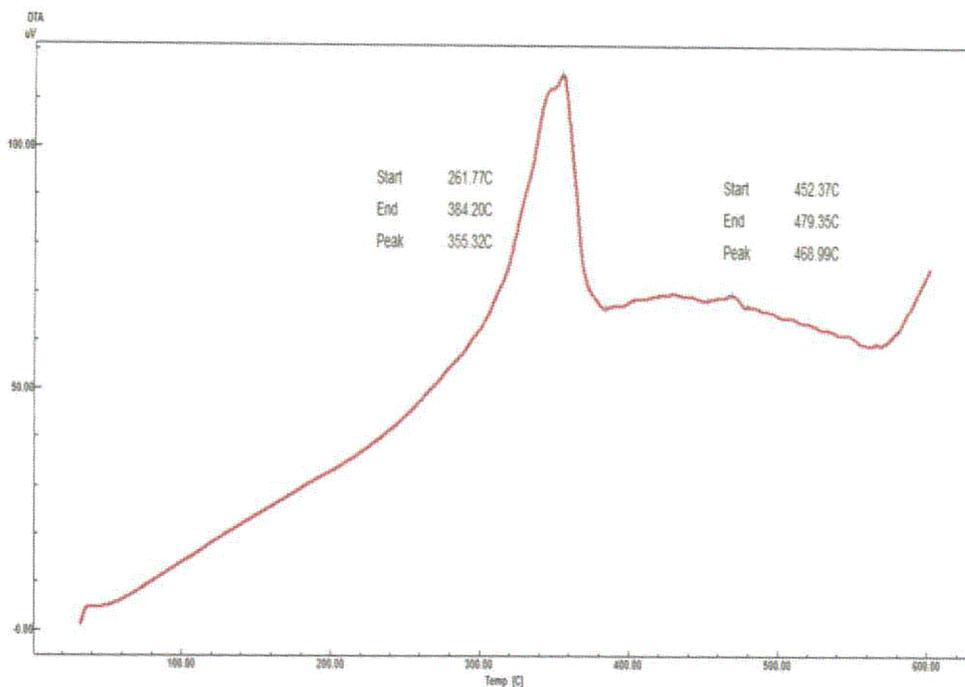
Os eventos verificados nas curvas de TG foram transições exotérmicas, conforme evidenciado nas curvas de DTA, Figuras 9 a 12. Estes eventos são característicos de decomposição/combustão, além da possível polimerização do material. Em todos os casos, o primeiro evento exotérmico ocorreu com maior liberação de energia com temperatura máxima variando de acordo com a atmosfera e o óleo analisado. O pico máximo da decomposição oxidativa foi de 339°C para o óleo de coco artesanal e 355°C para o óleo de coco extra virgem. Já para a decomposição térmica, o pico máximo foi de 350°C para o óleo de coco artesanal e 372°C para o óleo de coco extra virgem.

Figura 9. Curva DTA do óleo de coco artesanal sob atmosfera de ar sintético



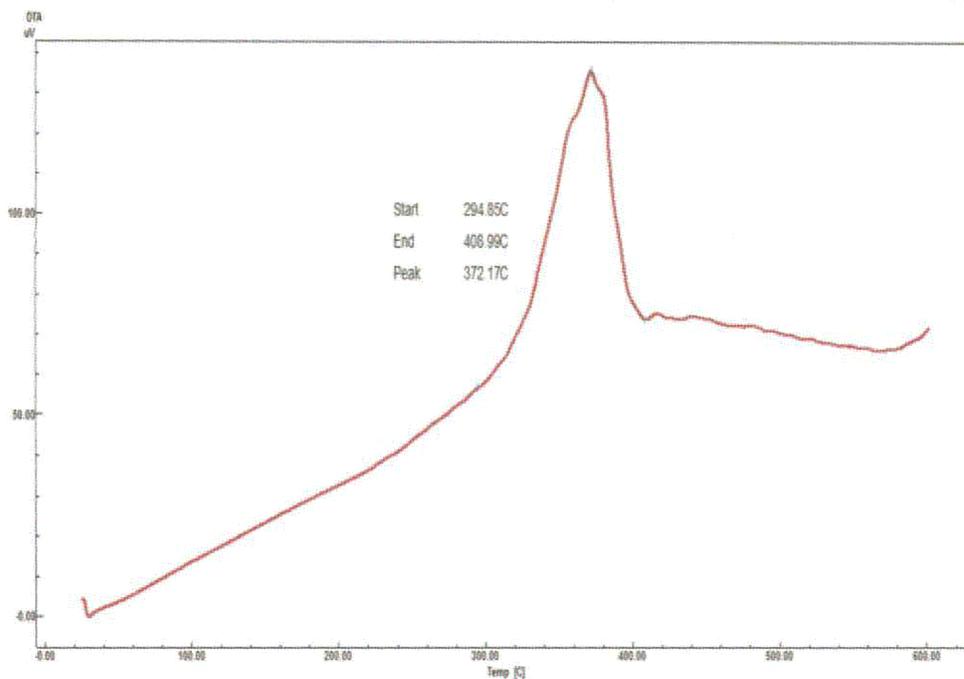
Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Figura 10. Curvas DTA do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de ar sintético



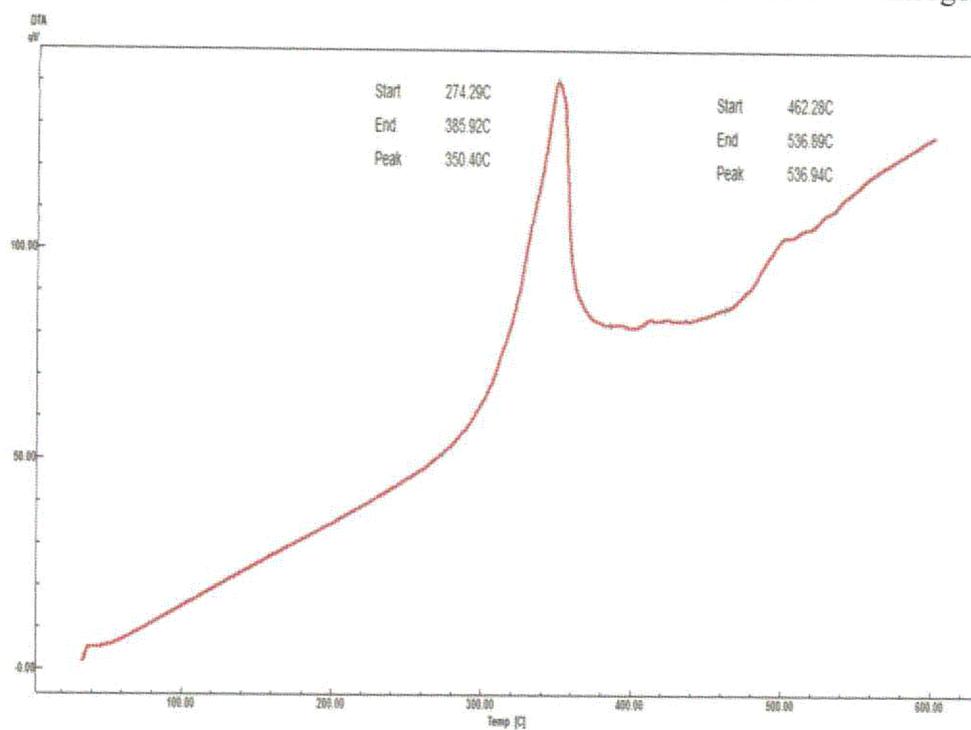
Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Figura 11. Curva DTA do óleo de coco extra virgem sob atmosfera de nitrogênio



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

Figura 12. Curvas DTA do óleo de coco artesanal sob atmosfera de nitrogênio



Fonte: Dados da Pesquisa, 2015.

5. CONCLUSÕES

Pode se avaliar que na maioria dos casos, os resultados obtidos para as amostras de óleo de coco industrial e artesanal estão dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA, onde pode ter efeitos positivos sobre a qualidade do óleo, a ponto de ser consumido para alimentação humana.

O método de extração artesanal pouco interfere nas propriedades físico-químicas, pois independentes da metodologia adotada estes parâmetros permanecem dentro dos limites estipulados pela legislação vigente para óleos prensados a frio e não refinados. Mas, as análises feitas do óleo de coco foram de extrema importância para podermos referenciar este óleo que seus estudos estão ainda escassos e controversos na literatura.

É importante salientar que o óleo de coco é denominado como extra virgem pelo fato de possuir um índice de acidez muito pequeno. Além disso, o teor de gordura saturada do óleo de coco é semelhante ao do leite humano, o que significa que ela é de fácil digestão, gerando energia rapidamente e efeito benéfico sobre o sistema imunológico.

De acordo com as análises das amostras do óleo de coco extra virgem e artesanal as curvas termogravimétricas (TG/DTG) do óleo de coco obtido de forma industrial (extra virgem) e o obtido de forma artesanal, em relação a decomposição térmica, que tanto no que se refere a estabilidade térmica (atmosfera de nitrogênio) quanto a estabilidade oxidativa (atmosfera de ar sintético) ocorre pouca variação nas temperaturas de início destes processos em relação aos dois óleos. Entretanto, o óleo extra virgem apresenta maior estabilidade térmica em relação ao óleo artesanal. Este resultado sugere que o teor mais elevado de ácidos saturados em relação ao óleo artesanal seja o responsável pela melhor estabilidade térmica do óleo extra virgem, enquanto que o artesanal apresenta maior estabilidade oxidativa.

6. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; JÚNIOR, P. A.; MORIERA, S. G. C.; NETO, N. M. B.; CORREIA, D. S.; ZÍLIO, S. C. Characterization of buriti (*Mauritia flexuosa* L) oil by absorption and emission spectroscopies. **J. Braz. Chem. Soc.** 16, 6, 2005.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais.** Resolução RDC 482, de 22 de setembro de 1999. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 1999.
- AOCS (American Oil Chemists' Society) **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** Champaign: AOCS, 1993.
- BONNET, J. P.; DEVESVRE, L.; ARTAUD, J.; MOULIN, P. Dynamic Viscosity of olive Oil as a Function of Composition and Temperature: A First Approach. **European J. Lipid Sci. Technol.**, 113, 2011.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.** Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, Editora da UNICAMP, 2003. 207p.
- CHRISTIE, W.W. **Lipid Analysis - Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids.** 3rd edition. The Oily Press, 2003.
- CLEMENT, C. R.; LLERAS, E.; VAN LEEUWEN, J.. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociencia.** Vol 9, Nº 1-2, 2005.
- CONI, E. P; CATONE E.T. Oxidizability of Different Vegetables Oils Evaluated by Thermogravimetric Analysis. **Thermochimica Acta**, n.418, 2004.
- CURI, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K; Procopio, J. **Entendendo a Gordura: Os Ácidos Graxos.** Barueri-SP: Editora Manole, 2002.
- DAYRIT, F. M.; DINZOM, I. K. D.; SANTOS, J. E. R.; VILLARINO, B. J. Quality characteristics of virgin coconut oil: Comparisons with refined coconut oil. **Pure Appl. Chem.**, Vol. 83, Nº 9, 2011.
- EYCHENNE, V.; MOULOUGUI, Z.; GASET, A. Thermal Behavior of Neopentylpolyol Esters - Comparison between Determination by TGA-DTA and Flash Point. **Thermochimica Acta**, 320: 201, 1998.
- FONSECA, A. M.; COLARES, R. P.; MARQUES, D. D.; MONTE, F. J. Q.; BIZERRA, A. M. C.; LEMOS, T. L.G. Composição dos ácidos graxos do óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) em diferentes fases de maturação. In: **Anais da 33ª Reunião da SBQ.** Águas de Lindóia, 2010.
- GRAZIOLA, F.; SOLIS, V. S.; CURI, R. **Estrutura e classificação dos ácidos graxos.** In: CURI, R.; POMPÉIA, C. MIYASAKA, C. K.; PROCOPIO, S. Entendendo a gordura: os ácidos graxos. Barueri, SP: Manole, 2002. 580 p.

- GÜÇLÜ-ÜSTÜNDAG, Ö; TEMELLI, F. Correlating the solubility behavior of minor components insupercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, n. 31, 2004.
- GUNSTONE, F.D. Vegetable Oils In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 6ª ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p. 213-268, 2005.
- HAMILTON, R. J. **Lipid Analysis in Oils and Fats**. 1 ed. Springer, 1997.
- HU, S. H.; WANG, J. C.; KUNG, H. F.; WANG, J. T.; LEE, W. L.; YANG, Y. H. Antimicrobial effect of extracts of cruciferous vegetables. **Kaohsiung Journal of Medical Science**. v.12, 2004.
- HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- KAISERSBERGER, E. DSC Investigations of the thermal characterization of edible Fats and oils. **Termochimica Acta**, v.151, 1989.
- KAUR, C.; KAPOOR, H.C. Antioxidants in fruits and vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**. n. 36, 2001.
- KAWASHIMA, L. M; SOARES, L. M. V. Gordura em sorvetes nacionais: conteúdo, composição de ácidos graxos e teor de trans-isômeros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 13, 2, 1993.
- KITTS, D. **Toxicity and Safety of Fats and Oils** In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** 5ªed., New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.
- KNOTHE, G., Some Aspects of Biodiesel Oxidative Stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88. 2007.
- KNOTHE, G.; DUNN R. O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on their Structure and Concentration and Presence of Metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 80, 10, 2003.
- LAURELES L. R., RODRIGUEZ F. M., REANO C.E., SANTOS G.A., LAURENA A.C., MENDOZA E.M.T. **J. Agric. Food Chem.** 2002, 50(6): 1581-1586.
- LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N.; SANTOS, J. C. O. Caracterização Térmica e Oxidativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão. **Química no Brasil**, V. 2, 2008.
- LUTZ, I. A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos**. 3.ed. São Paulo: IMESP, v.1. 533p, 1985.
- MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, 53, 308, 2006.

MARIATH, J. G. R.; LIMA, M. C. C.; SANTOS, L. M. P. Vitamin A activity of Buriti (*Mauritia vinifera Mart*) and its effectiveness in the treatment and prevention of Xerophthalmia. **American Journal of. Clinical Nutrition**, v.49, n°5, 1989.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. UFSC, Florianópolis, 1986.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. Editora i@ditora, São Paulo, 2002.

OCHOCKA, R. J., WESOŁOWSKI, M., LAMPARCZYK, H. Thermal analysis supported by principal component analysis of essential oil samples. **Termochim. Acta**, v.173, 1990.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determinations of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography**, n. 881, 2000.

PEGG, R. B. **Measurement of primary lipid oxidation current protocols in food analytical chemistry**. John Wiley & Sons, 2001.

PHAM L. J., GREGORIO, M.A., CASA E.P. **Tropical Oils**, N.Y. Acad. Sci., 1998.

REMÉDIOS, C. M. R.; NUNES, E. C. D. B.; CABRAL, A. Jr. D. F.; NERO, J. D.; ALCANTARA Jr., P.; MOREIRA, S. G. C. Estudo espectroscópico de óleos derivados de frutos da palma. In **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**. Foz do Iguaçu, 2006.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Assessment of The provitamina A contents of. Foods - the Brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.9, 1996.

SANTOS, J. C. O. Thermal Characterization of the Favelone Oil (*Cnidocolus phyllacanthus*). **Journal of Food Technology** (Faisalabad), v. 5, 2007.

SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Thermal Stability of Edible Oils by Thermal Analysis. **Journal of Food Technology** (Faisalabad), v. 5, 2007.

SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S. Influence of Artificial Antioxidants on Thermal and Oxidative Stability of the Rice Bran Oils using Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry. **Chemical Technology - An Indian Journal**, v. 1, 2006.

SANTOS, J. C. O.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 75, 2, 2004.

SARTORI, M. A. **Análise de Cenários de Extração de Óleo Vegetal para a Produção de Biodiesel na Região do Norte de Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 2007.

SCRIMGEOUR, C. **Chemistry of Fatty Acids** In: SHAHIDI, F. (Org.) Bailey's Industrial Oil & Fat Products 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York, 2005.

SHAHIDI, F. **Quality Assurance of Fats and Oils** In: SHAHIDI, F (Org.) Bailey's Industrial Oil & Fat Products. 6^a ed. v.1. John Wiley & Son. New York, 2005.

SIDDIQUE, B. M.; AHMAD, A.; IBRAHIM, M. H.; HENA, S.; RAFATULLAHB, M.; MOHD OMAR, A. K. Physico-chemical Properties of Blends of Palm Olein with Other Vegetable Oils. **Grasas y Aceites**. 61, 2010.

WAN, P. J. **Introduction to fats and oils technology**. Champaign, Illinois: American il Chemists' Society, 1991.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**, Third Edition, Jonh Wiley & Sons, New York, 1986.