

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DANIELY VIEIRA ROQUE**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA, CICLOS DE  
AQUECIMENTO E ADIÇÃO DE METAIS NA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DE ÓLEOS VEGETAIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2017**

**DANIELY VIEIRA ROQUE**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA, CICLOS DE  
AQUECIMENTO E ADIÇÃO DE METAIS NA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DE ÓLEOS VEGETAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo S. Chaves

**PONTA GROSSA**

**2017**



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

Avaliação do efeito da temperatura, ciclos de aquecimento e adição de metais na estabilidade oxidativa de óleos vegetais

por

Daniely Vieira Roque

Monografia apresentada no dia 31 de outubro de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

---

Prof. Dr. Luciano Fernandes  
(UTFPR)

---

Prof. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Eduardo S. Chaves  
(UTFPR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

**“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha jornada universitária, e estiveram presentes no meu dia a dia, partilhando minhas conquistas e alegrias, e apoiando em momentos de dificuldade.

Sou grata aos meus pais, pelo apoio incondicional, pela confiança e por sempre acreditarem na minha capacidade e me motivarem a alcançar meus objetivos, por mais intangíveis que parecessem.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo S. Chaves, pela oportunidade de desenvolver um projeto de pesquisa durante minha graduação, pela paciência e suporte durante o desenvolvimento.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela disponibilidade dos laboratórios e de materiais para as análises.

Aos amigos, em especial Paula Laísa Javornik que tornou o dia-a-dia durante o desenvolvimento dessa pesquisa muito mais agradável, e Ciro Italiano Monteiro, que me auxiliou nos momentos mais importante.

“Não tente ser uma pessoa de sucesso.  
Em vez disso, seja uma pessoa de valor”  
(Albert Einstein)

## RESUMO

ROQUE, Daniely Vieira. **Avaliação do efeito da temperatura, ciclos de aquecimento e adição de metais na estabilidade oxidativa de óleos vegetais.** 2017. Número total de folhas: 36. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Os óleos vegetais têm grande destaque econômico por suas diversas aplicações, principalmente na indústria alimentícia. Dessa forma é importante garantir a qualidade do produto, para evitar deterioração, que causa alterações em seu odor, sabor e aparência, além do surgimento de composto tóxicos à saúde. O início da deterioração acontece já no processamento do óleo quando esse é exposto a extração, porém a sua qualidade é principalmente afetada durante seu aquecimento em processos de fritura. Esse aquecimento, seja intermitente ou contínuo, traz grandes prejuízos ao óleo. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da temperatura, ciclos de aquecimento e presença de elementos metálicos nas propriedades físico-químicas de óleos vegetais. Foram realizadas análises que podem avaliar a deterioração nos óleos, como o índice de acidez, índice de iodo e índice de refração em amostras que sofreram aquecimento em situações que simulam a aplicação industrial – fritadeira industrial à 250°C, em ciclos intermitentes; e caseira – aquecimento contínuo à 180°C. Os resultados indicaram que o aquecimento, seja intermitente ou contínuo tem influência no aumento da degradação nos óleos vegetais e que os metais tem efeito catalisador na oxidação.

**Palavras-chave:** Óleos vegetais. Degradação de óleos vegetais. Processos oxidativos. Influência de metais na estabilidade oxidativa.

## ABSTRACT

Roque, Daniely Vieira. **Evaluation of the effect of temperature, heating cycles and addition of metals on the oxidative stability of vegetable oils**. 2017. Total number of sheets: 36. Course Completion Work (Bachelor of Chemical Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Vegetable oils have a great economic importance due to their diverse applications, especially in the food industry. It is important to guarantee the quality of the product, to avoid deterioration, which causes changes in its odor, taste and appearance, in addition to the appearance of compound toxic to health. The beginning of deterioration occurs when the oil is exposed to several stages for its extraction, but its quality is mainly affected during its heating in frying processes. This heating, whether intermittent or continuous, causes great damage to the oil. In this sense, this work has emerge to determine the influence of temperature, heating cycles and the presence of metallic elements in the physicochemical properties of vegetable oils. Analyzes were carried out to determine the deterioration of vegetable oils, such as acidity index, iodine index and refractive index in samples that were heated in situations that simulate industrial application - industrial fryer at 250°C in intermittent cycles; and home cooking - continuous heating at 180°C. The results indicated that heating, whether intermittent or continuous, has an influence on the increase of degradation in vegetable oils and those metals have a catalytic effect on oxidation.

Key words: Vegetable oils. Deterioration of vegetable oils. Oxidative processes. Influence of metals on oxidative stability.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural do glicerol.....	13
Figura 2 – Fórmula estrutural do triglicerídeo.....	14
Figura 3 – Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.....	15
Figura 4 – Mecanismo de reação da oxidação nos óleos.....	18
Figura 5 – Módulo para determinação da estabilidade oxidativa.....	24
Figura 6 – Índice de acidez em óleo de soja submetido a 17 ciclos de aquecimento (250°C) e com resfriamento natural. Os resultados representam a média de três replicatas.....	26
Figura 7 – Índice de refração em óleo de soja submetido a 17 Ciclos de aquecimento (250°C) e com resfriamento natural.....	28
Figura 8 – Índice de iodo em óleo de soja submetido a 17 ciclos de aquecimento (250°C) e com resfriamento natural. Os resultados representam a média de três replicatas.....	29
Figura 9 – Índice e acidez em óleo de soja na ausência e na presença de metais submetidos a 7 horas de aquecimento a 180°C. Resultados representam a média de três replicatas.....	30
Figura 10 – Curvas de condutividade <i>Versus</i> tempo de aquecimento (110°C) para as amostras de óleo de soja na presença e na ausência de Al, Cu, Fe, e Zn.....	31

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>13</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	13
3.2	AS PRINCIPAIS FONTES DE ÓLEOS E GORDURAS E SUA IMPORTÂNCIA	16
3.3	DETERIORAÇÕES DE ÓLEOS VEGETAIS	17
3.4	ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS ÓLEOS	20
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>22</b>
4.1	AMOSTRAS	22
4.2	MÉTODOS	22
4.3	REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS	22
4.4	PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ	23
4.5	PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO PELO MÉTODO DE WIJS	23
4.6	PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	24
4.7	PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA	24
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>26</b>
5.1	INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE AQUECIMENTO	26
5.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESENÇA DE METAIS	29
5.3	INFLUÊNCIA DOS METAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA	31
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>33</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>34</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras podem ser caracterizados como substâncias hidrofóbicas, ou seja, insolúveis em água, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. Eles são parte integrante de um grupo de compostos químicos orgânicos, os lipídios. Sua formação, majoritariamente, é de produtos da condensação do glicerol com ácidos graxos, os chamados triglicerídeos ou triacilglicerol (ARAÚJO, 2011; MORRETO; FETT, 1998).

De grande importância histórica para o desenvolvimento da humanidade, os óleos e gorduras foram os primeiros insumos naturais usados para fins não alimentícios, há registros da utilização destes produtos como combustível líquido desde as civilizações egípcias para fins de iluminação, e quando quimicamente modificado, seu uso era empregado na produção de sabões e tintas (RAMALHO; SUAREZ, 2012).

Quanto aos seus fins alimentícios, os lipídios são nutrientes essenciais para os animais, por ser uma fonte de energia muito rica, e por conterem ácidos graxos essenciais às funções metabólicas. Eles ainda transportam vitaminas lipossolúveis e tornam os alimentos mais saborosos. Cerca de 90% dos alimentos possuem alguma quantidade de lipídios (ZILLER, 1996).

A deterioração dos lipídios tem sido bastante estudada, porque está relacionada com muitas alterações nos alimentos, as quais contribuem negativamente com sua qualidade, alterando as características organolépticas e até mesmo produzindo compostos tóxicos. A degradação nos lipídios pode ser acelerada por fatores como temperatura, luz, pH, presença de metais, enzimas (CHOE; MIN, 2006).

As principais formas de degradação do óleo são a hidrólise, polimerização e oxidação. A hidrólise ocorre devido à presença de água no aquecimento do óleo, ela envolve rompimento de ligações ésteres no glicerídeo, formando ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol, que são produtos bastante reativos. A polimerização é a fusão de duas ou mais moléculas de ácidos graxos devido às altas temperaturas de aquecimento ou a oxidação, que causa mudança na viscosidade do óleo, podendo formar compostos cíclicos que são indesejáveis. A oxidação ocorre pelo contato do óleo com o oxigênio presente no ar e esse reage com os ácidos graxos

insaturados presentes no óleo, por meio de reações complexas. Além disso a oxidação é catalisada na presença de alguns metais como cobre e ferro (MORRETO; FETT, 1998).

A deterioração dos óleos e gorduras traz inúmeros prejuízos quanto às suas propriedades, sua qualidade e conseqüentemente perdas financeiras. Existem diversas análises que podem ser realizadas para avaliar as propriedades físico-químicas de óleos e gorduras, as principais são: o índice de acidez, índice de iodo e viscosidade. Essas análises permitem conhecer algumas características importantes que determinam a qualidade do óleo. Quando realizados esses testes antes e após o aquecimento do óleo é possível comparar suas propriedades e verificar se houve alguma alteração do produto causadas por hidrólise, que aumenta a acidez do óleo; oxidação que modifica os níveis do índice de iodo; e polimerização que aumenta a viscosidade do óleo. Desta forma é importante realizar o monitoramento da qualidade de óleos vegetais submetidos a ciclos de aquecimento e resfriamento ou mesmo em contato com materiais metálicos que possam acelerar a degradação deste produto.

Algumas condições adversas estão presentes no processo de beneficiamento do óleo, que podem alterar seus parâmetros sensoriais ou físico químicos, prejudicando a qualidade desse produto e podendo até inviabilizar sua comercialização.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da temperatura, ciclos de aquecimento e da presença de elementos metálicos nas propriedades físico-químicas de óleos vegetais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência de ciclos de aquecimento e resfriamento no índice de acidez, índice de iodo e no índice de refração de óleos vegetais;

Avaliar o efeito da presença de metais como Al, Cu, Fe e Zn em amostras submetidas ao aquecimento por longos períodos de tempo;

Estudar o efeito da presença de Al, Cu, Fe e Zn na estabilidade oxidativa das amostras de óleo, por meio da análise das curvas de condutividade *versus* tempo.

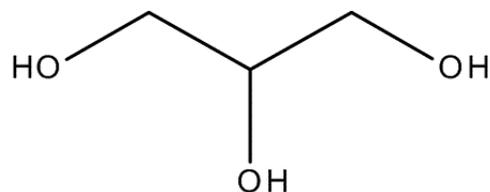
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água), podem ser de origem vegetal, animal e até mesmo microbiana. São formados principalmente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados triglicerídeos (MORRETO; FETT, 1998). Os triglicerídeos, ou ainda triacilglicerídeos, são compostos que à temperatura ambiente variam seu estado físico entre líquido e sólido; quando no estado líquido são chamados de óleo, enquanto no estado sólido são gorduras. Os óleos e gorduras contêm ainda vários outros componentes além dos triglicerídeos em sua composição, porém esses em quantidades pequenas, são eles, monoglicerídeos e diglicerídeos (emulsificantes), ácidos graxos livres, tocofenóis (antioxidantes), proteínas, esteróis e vitaminas (ADITIVOS E INGREDIENTES, 2010).

O glicerol, também chamado de glicerina, é um composto orgânico com função álcool, trata-se de um poliálcool, com três hidroxilas em sua fórmula estrutural, como representado na Figura 1. É uma substância incolor, viscosa, higroscópica (que absorve umidade), oleosa, de sabor doce, solúvel em água e álcool, pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (BARROS, 2016).

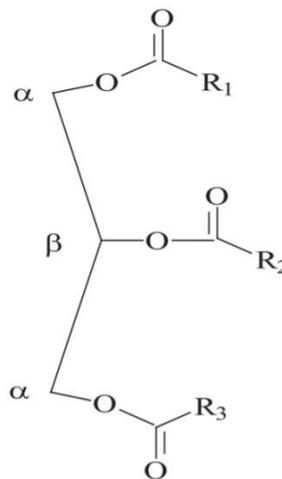
**Figura 1** Fórmula estrutural do Glicerol



Fonte: Reda; Carneiro, 2016.

Na fórmula estrutural do triglicerídeo representada na Figura 2, tem-se  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  que representam os ácidos graxos condensados à molécula de glicerol, os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, em sua maioria de cadeia alquílica longa (C16, C18, C20), sendo unidades fundamentais nos óleos e gorduras. Sua massa molecular pode representar até 96% do total da molécula de óleo, dessa forma tem grande influência nas suas propriedades e características. Em sua ocorrência natural os ácidos graxos não apresentam ramificação e geralmente apresentam números pares de carbonos, devido à bioquímica de sua síntese. A diferença entre os ácidos graxos está relacionada ao número de carbonos que cada um apresenta e quanto ao número de insaturações, de acordo com essas diferenças eles proporcionam características distintas às moléculas de óleo.

**Figura 2 Fórmula estrutural do Triglicerídeo**



**Fonte: Reda; Carneiro, 2016.**

Uma das influências que os ácidos graxos promovem nos óleos e gorduras é quanto ao seu estado físico à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Nos triacilglicerídeos contendo ácidos graxos poliinsaturados, tem-se o estado líquido a temperatura ambiente, também chamado de óleo. Entretanto, quando sua estrutura contém ácidos graxos saturados, a temperatura ambiente o seu estado físico é sólido, também conhecido por gordura. Portanto, a diferença entre óleos e gorduras é referente apenas ao seu estado físico, que é consequência da sua estrutura molecular. Na Tabela 1, estão apresentados alguns dos óleos mais consumidos e a quantidade

percentual de ácidos graxos com relação à saturação que cada um tem (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

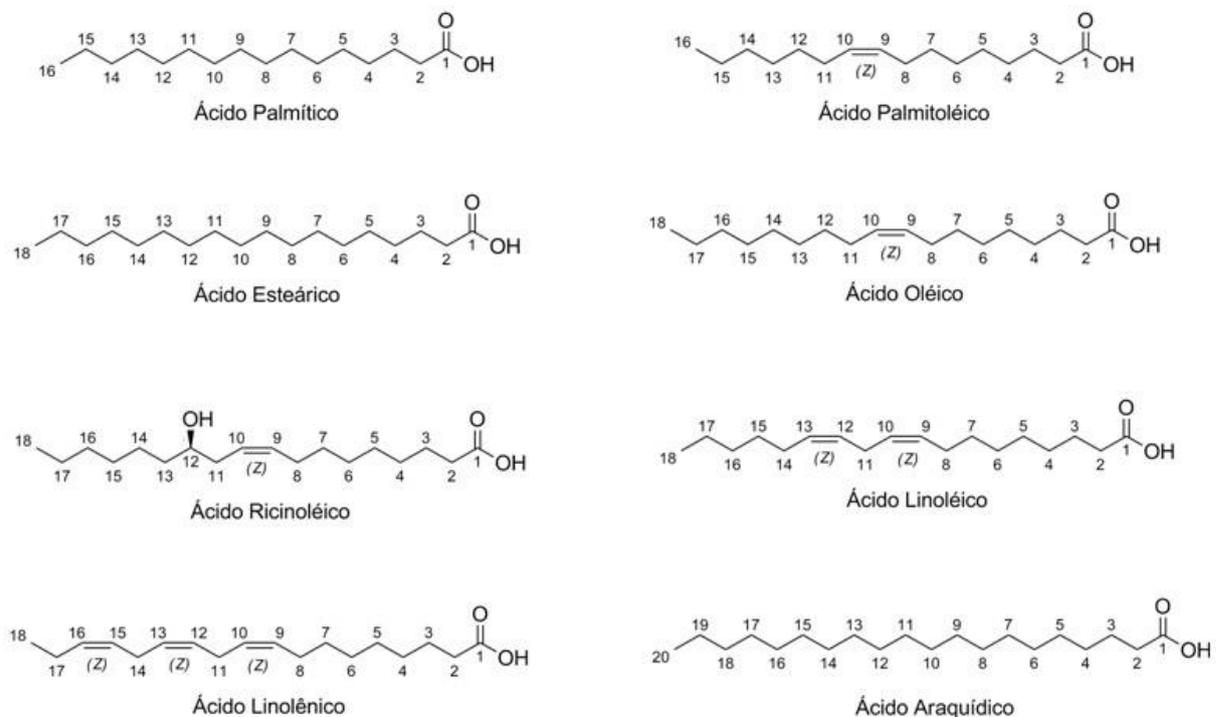
**Tabela 1: Composição de ácidos graxos em alguns óleos**

Produto	Monoinsaturados (%)	Poliinsaturados (%)	Saturados (%)
Óleo de canola	61	33	6
Óleo de soja	24	58	18
Óleo de milho	25	62	13
Óleo de girassol	24	59	17
Óleo de algodão	20	51	29
Azeite de oliva	74	8	18
Azeite de dendê	37	15	48

Fonte: ARAÚJO et al., 2014.

Os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais apresentam de 16 a 18 carbonos em suas cadeias, podendo ser saturados ou insaturados, e apresentam um único grupo carboxila (ZAMBIAZI et al., 2007), conforme ilustrado na Figura 3:

**Figura 3: Principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais**



Fonte: Souza, 2015.

### 3.2 AS PRINCIPAIS FONTES DE ÓLEOS E GORDURAS E SUA IMPORTÂNCIA

Usados pela humanidade há milênios, puros ou alterados por reações químicas, os óleos e gorduras são aplicados em diferentes áreas, como iluminação, tintas, sabões, alimentação, fármacos, etc. Houve uma queda na utilização dos óleos vegetais durante o século 20, onde os derivados de petróleo ocupavam lugar de destaque, porém, a óleoquímica vem crescendo como alternativa aos petroquímicos nas áreas de polímeros, combustíveis, tintas, impressão lubrificantes, entre outros, como uma alternativa na maioria das vezes mais barata e limpa (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Óleos vegetais são um dos principais produtos extraídos das plantas, e cerca de 2/3 de todo óleo extraído é destinado para alimentação humana. Dois tipos de óleo vegetal se destacam como principais na indústria de alimentos o óleo de soja e o óleo de palma. Outros óleos como o de girassol, milho, algodão, amendoim e coco, também são amplamente utilizados pela indústria (ABOISSA, 2014).

O óleo mais utilizado no mundo, tanto industrialmente como de uso doméstico, é o óleo de soja, devido às suas características, este tem uma cor levemente amarelada cristalino, com sabor e odor suaves. Já o óleo de palma, também conhecido por dendê, possui características diferentes, ele é rico em carotenoides, possuindo cor amarelo avermelhada. Suas principais aplicações alimentícias são a produção de margarinas, bolachas, sorvetes e também a produção do azeite de dendê; 80% de sua produção é destinada às indústrias de alimentos (ABOISSA, 2014).

No Brasil, o óleo de soja é o mais consumido. O crescimento no consumo deste óleo, no cenário nacional, começou na década de 60 quando o Brasil também iniciava um esforço na criação de suínos e aves, o que demandava farelo de soja como ração. Na década de 70, a explosão no preço da soja consolidou o agronegócio. O Brasil ocupa atualmente o segundo lugar mundial na produção de soja, onde o primeiro é os EUA. A safra de 2015/2016 ocupou uma área de 33,17 milhões de hectares, e teve uma produtividade média de 2.882 kg por hectare, totalizando, portanto, uma produção de 95,63 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2016).

Outra importante aplicação dos óleos e gorduras é na produção de biodiesel, uma matriz energética sustentável dos pontos de vista ambiental,

econômico e social. Uma das vantagens do biodiesel é a possibilidade de aproveitamento da biodiversidade, podendo ser oriundo de diversas fontes de onde possa ser extraído óleo. Posteriormente passará por um processo de transesterificação, para lhe conferir propriedades semelhantes às do diesel (combustível fóssil). No Brasil, a soja se destaca como matéria-prima na produção do biodiesel, devido à abundância de suas culturas; a nível mundial, o destaque na produção de biodiesel é a canola (ALMEIDA, et al, 2011).

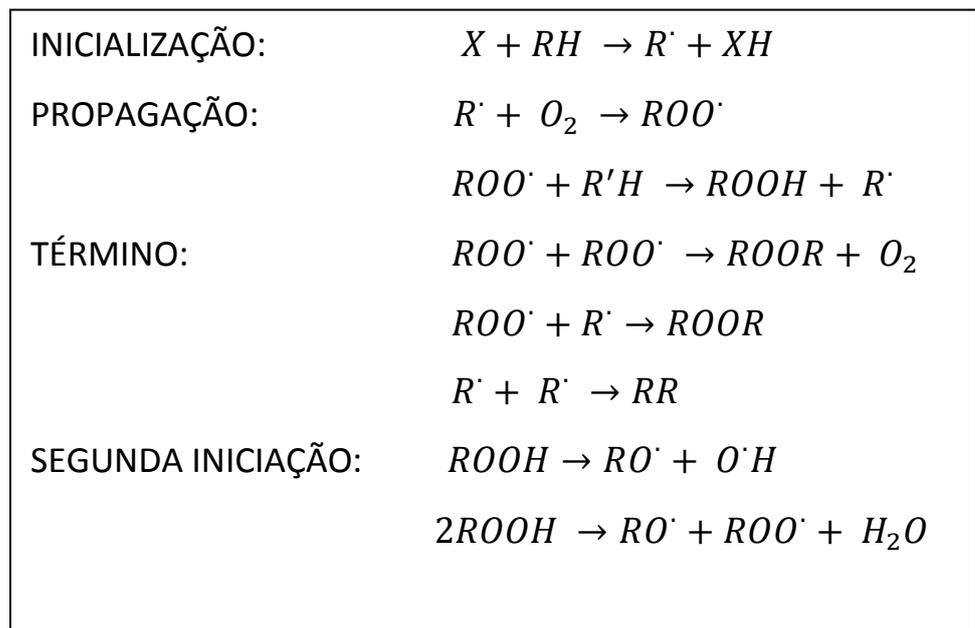
### 3.3 DETERIORAÇÕES DE ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais estão constantemente sujeitos a influências externas, como a exposição a luz, oxigênio, temperatura e tipo de armazenamento, que podem resultar na degradação deste produto, podendo ocorrer desde o processamento das matérias-primas até o armazenamento e utilização. Entretanto, as principais aplicações de óleos vegetais são em processos que envolvem altas temperaturas, como no processo de fritura, potencializando reações químicas que aceleram a degradação deste produto. Geralmente, temperaturas elevadas promovem aceleração das reações químicas que levam a hidrólise, oxidação e polimerização das moléculas do óleo, sendo estas as principais causas de deterioração nos lipídios (SANIBAL; FILHO, 2002). A hidrólise ocorre por causa da presença de água, que implica no rompimento de ligações éster no glicerídeo, formando ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol, produtos bastante reativos. O processo de oxidação, mais comum forma de deterioração, é gradativo e acontece quando os ácidos graxos insaturados presentes no óleo reagem com o oxigênio presente no ar atmosférico ou dissolvido no próprio óleo. Estas reações de oxidação são bastante complexas e geram produtos indesejáveis que provocam alteração do sabor e odor do produto. O processo de oxidação é catalisado por metais, tais como ferro (Fe), cobre (Cu), etc, os quais mesmo em baixas concentrações podem acelerar os processos oxidativos. A polimerização é definida como, quando moléculas de ácidos graxos reagem, se fundindo, dando origem à polímeros, essa junção ocorre devido a mudanças causadas pelo processo de oxidação ou exposição à altas temperaturas. Esses polímeros formados aumentam a viscosidade do óleo, e podem também formar

compostos cíclicos, que são indesejáveis do ponto de vista nutricional (MORRETO; FETT, 1998).

O mecanismo reacional da oxidação ocorre em três etapas distintas, conforme ilustrado no esquema da Figura 4.

**Figura 4: Mecanismo de reação da oxidação nos óleos**



Fonte: Aditivos e Ingredientes, 2010

A inicialização da oxidação pode acontecer após a hidrólise, porque necessita da separação de um átomo de hidrogênio, como um radical hidroxila. Ainda existe a possibilidade do óleo conter hidroperóxidos, formados pela ação de lipoxigenase – enzima que confere *off flavor* (sabor indesejado) ao óleo – no momento da extração do óleo, ou antes. Na propagação as reações geralmente envolvem eliminação de átomos de hidrogênio da molécula lipídica ou adição de oxigênio em um radical alquila, dessa forma se converte um radical lipídico em outro diferente. Como a entalpia da reação de propagação é mais baixa que a da inicialização, essa etapa ocorre mais rapidamente. No término, apesar da reação ser de baixa energia (radicais livres se combinando para ganhar estabilidade) ela é limitada pela baixa concentração de radicais (ADITIVOS E INGREDIENTES, 2010).

A avaliação do grau de deterioração de óleos vegetais pode ser realizada por meio de diferentes análises químicas, como o índice de acidez, índice de iodo e estabilidade oxidativa, sendo esta por meio do período de indução. O índice de acidez, ou acidez titulável, consiste no peso de hidróxido de sódio que foi necessário para neutralizar a amostra, e o resultado pode ser expresso em porcentagem de ácido oleico. Por meio desse teste, é possível verificar a hidrólise sofrida pelo óleo. Outro parâmetro utilizado para avaliar a qualidade do óleo é o índice de iodo, que pelo número de gramas de iodo absorvido por grama de amostra, quantifica o grau de instauração dos ácidos graxos presentes no óleo. Portanto, quando mais duplas ligações essa amostra tiver, mais iodo ela absorverá, enquanto, quando suas insaturações forem rompidas por reações de oxidação, menor a quantidade de iodo absorvida (MENDONÇA et al, 2008). A definição de qualidade do óleo tem relação ao quão aceitável ele está no momento atual. Já a estabilidade do óleo diz respeito a sua resistência a futuras alterações. É importante o estudo da deterioração oxidativa dos lipídios, porque essas causam redução na vida de prateleira do produto e a produção de compostos indesejáveis. A estabilidade oxidativa que é um parâmetro global para avaliar a qualidade dos óleos, depende da composição química dos mesmos e também considera as condições de estocagem e da qualidade da matéria-prima, já que essas afetam diretamente a estabilidade (ANTONIASSI, 2001).

A oxidação lipídica ocorre de forma espontânea, e é a principal forma de degradação dos óleos, que tem impacto direto no valor comercial do óleo e dos produtos feitos a partir dele. Na tentativa de reparar esse problema, medidas foram adotadas para minimizar esses inconvenientes decorrentes da oxidação durante as fases de processamento e armazenagem. Algumas das medidas são, preferir processos com menor tratamento térmico e limitação do arejamento, uso de matérias-primas refinadas apresentando baixo teor de umidade e livres de substâncias que influenciem numa maior oxidação, redução das temperaturas na armazenagem, atmosfera inerte, aditivos antioxidantes entre outros (SILVA, et al, 1999). Para manter a qualidade do óleo, deve-se levar em consideração que assim como numa grande gama de reações químicas, a oxidação em óleos e gorduras aumenta com o aumento da temperatura (calor). A indução térmica é válida para gorduras saturadas e insaturadas. Diferentes tipos de óleos e gorduras deterioram-se em diferentes velocidades quando passam por processo de aquecimento (ARAÚJO, 2011).

### 3.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS ÓLEOS

Além da temperatura, outros fatores podem influenciar ou catalisar a oxidação lipídica, entre eles a exposição à luz (foto-oxidação), presença de ligações insaturadas nos ácidos graxos componentes da molécula de óleo, existência de componentes antioxidantes ou pró-oxidantes (substâncias que quando presentes no óleo catalisam a oxidação, como metais e clorofila), enzimas, microrganismos e as condições que o produto é armazenado (ANTONIASSI, 2001).

Silva, et al (1999), afirmam que diversos mecanismos complexos estão envolvidos no fenômeno da oxidação lipídica, que estão relacionados com o tipo de estrutura do lipídio, como o número e natureza das insaturações presentes em seus ácidos graxos. Os lipídios de ocorrência natural são compostos pela mistura de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, ácidos graxos, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis, entre outros componentes, que variam de fonte para fonte. Os triglicerídeos são considerados os principais responsáveis pelo desenvolvimento de ranço e também são os principais componentes das gorduras naturais que comemos.

Os óleos vegetais alimentares mais consumidos como óleo de soja, de amendoim, de milho, de canola, de cártamo, de trigo e arroz tem um elevado nível de ésteres de ácidos graxos insaturados, são eles ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico. Portanto é esperado que esses tenham maior tendência a oxidação, já que a velocidade de oxidação depende do número de duplas ligações presentes na molécula. Quando comparados às gorduras animais, que contêm níveis mais elevados de glicerídeos de ácidos graxos saturados como o ácido palmítico, e ácido esteárico, os óleos vegetais deveriam ter uma tendência maior à oxidação mas isso não acontece, porque os óleos vegetais têm em sua composição tocofenóis, que os proporciona uma oxidação um pouco mais lenta (SILVA, et al, 1999).

Na tentativa de aumentar a vida de prateleira dos óleos e gorduras surgiram os métodos para a determinação da estabilidade oxidativa. A oxidação é a causa majoritária da deterioração de óleos e gorduras, implicando na perda de qualidade e valores nutricionais. As deteriorações sofridas nas condições de armazenamento são muito lentas, portanto para avaliar a estabilidade oxidativa, o lipídio é submetido a testes de oxidação acelerada. Para isso a temperatura é elevada, são adicionados metais, aumenta-se a pressão de oxigênio, estoca-se sob luz e agitação. Essas são

condições mantidas em um padrão, até encontrar um ponto final onde as características de deterioração são evidenciadas. Após esse procedimento, as amostras são submetidas a diversas análises para obter-se o período de indução do óleo. O índice de estabilidade oxidativa ou período de indução é o período de tempo até chegar ao ponto de oxidação, esse é um parâmetro de qualidade comparativo, referente à matéria prima e ao processo, que avalia diferentes tipos de óleos, verificando alterações na composição, ácidos graxos, eficiência de antioxidantes, entre outros aspectos (ANTONIASSI, 2001; VELASCO et al, 2004).

Segundo Antoniassi (2001), os métodos mais utilizados para avaliar a estabilidade oxidativa são o método da estufa e o *Active Oxygen Method* (AOM) que apresentam o inconveniente de despender muito reagente e tempo de análise. Por isso foram criados os métodos automatizados baseados no consumo de oxigênio, como o *FIRA-Astell* e o *Oxidograph*. Para a quantificação da formação de voláteis utiliza-se os métodos baseados no aumento de condutividade elétrica, como o *Rancimat* e o *Oil Stability Instrument (OSI)*.

O método que originalmente foi desenvolvido por Hadorn e Zurcher, para determinação de estabilidade oxidativa, verificando o aumento da condutividade elétrica, utilizava um aparelho que injetava um fluxo de ar no óleo aquecido (entre 100°C e 140°C), e os voláteis liberados na oxidação do óleo eram captados e depois borbulhados na água deionizada, esse arrastava os ácidos carboxílico voláteis (como principal o ácido fórmico) que se solubilizavam na água e aumentava, portanto, a condutividade elétrica. Esse equipamento foi chamado de *Rancimat 617* (ANTONIASSI, 2001).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram de óleo de soja refinado, adquirida em supermercados do município de Ponta Grossa-PR.

### 4.2 MÉTODOS

As amostras foram pesadas em balança analítica modelo Mark 205 A (BEL Engineering). A determinação da acidez em óleos e gorduras foi realizada conforme método 325/IV do Instituto Adolfo Lutz. A titulação foi realizada com bureta automática da marca Jencons Digitrate Pro 50 mL, auxiliada por um agitador magnético marca Equilam, modelo EAM 301 e barra magnética. A determinação do índice de iodo pelo método de Wijs foi realizada conforme método 329/IV do Instituto Adolfo Lutz.

Para a determinação do índice de refração, conforme método 327/IV do Instituto Adolfo Lutz utilizou-se refratômetro Abbé acoplado em banho ultratermostático marca Solab, modelo SL 152/10 a 40°C

A estabilidade oxidativa foi realizada pelo método *Rancimat* segundo a norma EN 14112, com sistema utilizando bloco digestor e condutivímetros conforme proposto por Oliveira (2016).

### 4.3 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados no experimento foram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura com resistividade de 18 MΩ cm (Master System MS 2000, GEHAKA). Para a determinação da acidez em óleos vegetais utilizou-se uma solução éter-álcool 2:1 (v/v), solução de NaOH 0,0098 mol/L e indicador de fenolftaleína. Para a análise de índice de iodo foram utilizadas solução

de ciclohexano (marca Neon Comercial LTDA.), solução de Wijs (marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA.), solução de iodeto de potássio 15%, e solução de tiosulfato de Sódio 0,1 mol/L.

As amostras submetidas à ciclos de aquecimento intermitente, tiveram sua temperatura elevada até 250°C e depois resfriada naturalmente até temperatura ambiente. Cada elevação de temperatura e resfriamento corresponde a um ciclo de aquecimento, e em cada ciclo foi retirada uma alíquota para análise. Foram realizados 17 ciclos de aquecimento.

As amostras submetidas a aquecimento contínuo tiveram sua temperatura elevada até 180°C e mantida nessa temperatura por um período de 7 horas. A cada hora foi retirada uma alíquota para análise.

#### 4.4 PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Para a determinação do índice de acidez das amostras, uma alíquota de aproximadamente 2 g de amostra foi pesada diretamente em frasco Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool 2:1 (v/v) e duas gotas de indicador fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução de NaOH 0,0098 mol/L até o aparecimento de uma coloração rosa claro na solução. O volume final foi utilizado para calcular a acidez e o resultado expresso em % de ácido oleico.

#### 4.5 PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO PELO MÉTODO DE WIJS

Para a determinação do Índice de Iodo uma alíquota de aproximadamente 0,25 g de amostra foi diretamente pesada em frasco Erlenmeyer de 250 mL, solubilizada com 10 mL de ciclohexano, e adicionado 25 mL de solução de Wijs. A amostra foi tampada com plástico filme, homogeneizada e armazenada ao abrigo de luz por 30 minutos. Em seguida adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio 15% (m/v) e 100 mL de água destilada deionizada. A amostra foi então titulada com solução de

tiosulfato de sódio 0,1 m/L até o aparecimento de uma cor amarelo claro. Em seguida foi adicionado aproximadamente 2 mL de solução de amido 1% (m/v) e prosseguiu-se com a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Em paralelo analisa-se o branco da amostra.

#### 4.6 PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Para a determinação do Índice de Refração foi utilizado refratômetro, acoplado ao banho termostático, para manter a temperatura à  $40 \pm 2$  °C

#### 4.7 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Para a determinação da estabilidade oxidativa utilizou-se o método baseado na formação de voláteis e monitoramento da condutividade, mesmo princípio do *Rancimat*, proposto por Oliveira. Foram pesadas alíquotas de  $5,0 \pm 0,2$  g das amostras em tubos de ensaio, vedados com tampa de plástico adaptada para passagem do fluxo de ar e coleta dos compostos voláteis produzidos durante o processo. Então, utilizou-se um compressor de ar de 2,5 W da marca VigoAr com fluxo contínuo de ar a aproximadamente 10 L/h. Com objetivo de aumentar a oxidação, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de aproximadamente 110°C em um bloco digestor da marca SOLAB modelo SL 25/40. A figura 5 exemplifica o módulo utilizado para o experimento.

**Figura 5: Módulo para determinação da estabilidade oxidativa**



**Fonte: Oliveira, 2016**

Os compostos orgânicos voláteis resultantes da oxidação do óleo foram transportados até uma proveta contendo 50 mL de água ultrapura, onde foram borbulhados nela, e sua condutividade foi medida a cada 10 minutos, e posteriormente, com dados foi possível construir uma curva de condutividade por tempo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

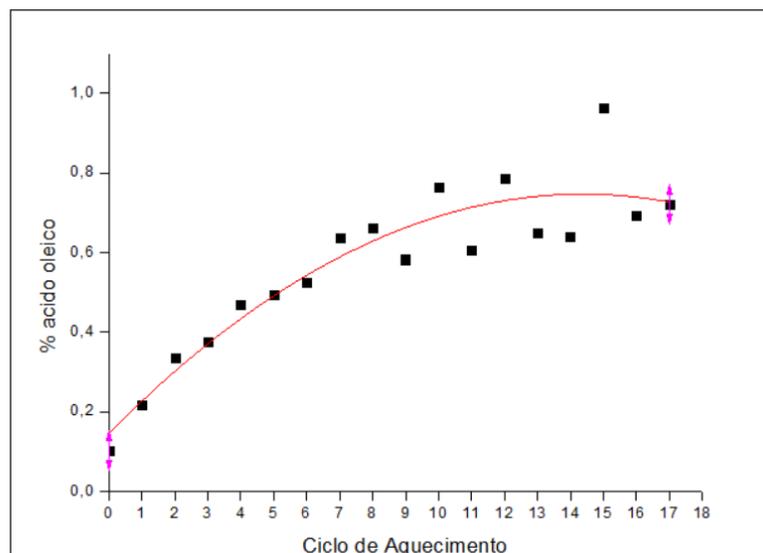
### 5.1 INFLUÊNCIA DOS CICLOS DE AQUECIMENTO

A análise de índice de acidez pode mostrar alterações na concentração dos íons hidrogênio e essa alteração aparece no resultado da análise como porcentagem de ácido oleico na amostra. O aumento da acidez na amostra evidencia processos de deterioração sofridos, ou seja, a hidrólise e oxidação do óleo, que é acelerada tanto pela ação da luz como pelo aquecimento (ZENE BON, 2008).

As primeiras análises de acidez, índice de iodo e índice de refração foram realizadas com óleo de soja aquecido em fritadeira industrial. Este foi submetido a ciclos de aquecimento intermitentes, onde sua temperatura foi elevada até 250°C, deixado resfriar naturalmente até a temperatura ambiente e posteriormente tinha sua temperatura elevada novamente. Foram feitos 17 ciclos, e para cada ciclo retirada uma amostra para as análises de índice de refração, índice de acidez e índice de iodo.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados para índice de acidez em função dos ciclos de aquecimento.

**Figura 6: Índice de acidez em óleo de soja submetido a 17 ciclos de aquecimento (250° C) e com resfriamento natural. Os resultados representam a média de três replicatas.**



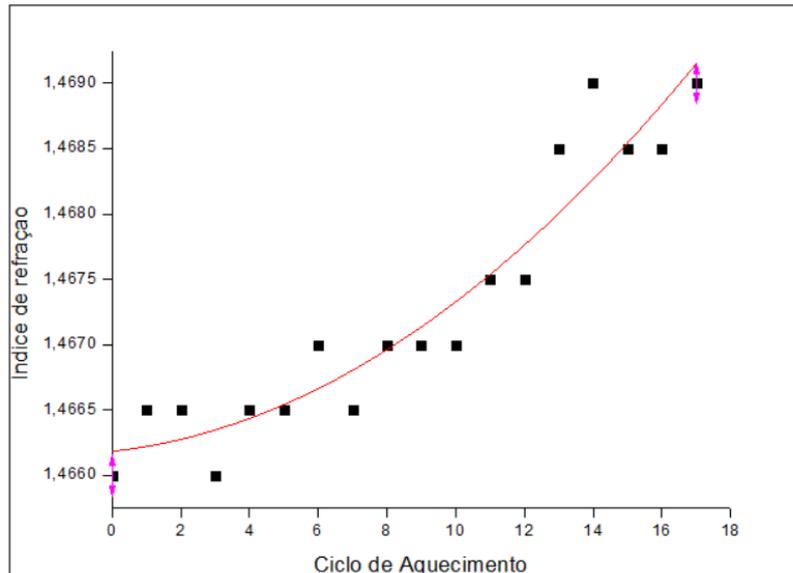
Fonte: Autoria própria

Podemos ver no gráfico uma tendência crescente e de provável estabilização, após o 12º ciclo, da acidez expressa porcentagem de ácido oleico conforme o óleo é submetido a um novo ciclo de aquecimento. Isso nos mostra que quanto mais vezes o óleo é reaquecido, mais ácido oleico se forma. A explicação para esse fato, é que os óleos são constituídos em sua maioria de triglicerídeos, que é um dos produtos da condensação do glicerol com ácidos graxos, o estresse térmico faz com que essa ligação se quebre, deixando os ácidos graxos em sua forma livre no óleo, o que indica que este está sofrendo um processo de degradação, sendo assim, quanto maior a porcentagem de ácido, mais degradada a amostra está.

A ANVISA recomenda uma acidez máxima de 0,3% nos óleos vegetais refinados. Com base nesse valor, aproximadamente, no segundo ciclo de aquecimento, o óleo já está acima da tolerância recomendada, sendo que a partir desse valor ele pode formar compostos tóxicos e nocivos à saúde.

O índice de refração de uma substância é relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz na substância testada. Esta análise foi realizada a temperatura controlada de 40°C. Os valores do índice de refração são intrínsecos para cada tipo de óleo devido ao número de insaturações que este apresenta, porém quando o óleo sofre deterioração seu índice de refração é afetado pelo teor dos ácidos graxos livres e outros compostos formados (ZENEBO, 2008). Os valores dos índices de refração obtidos após cada ciclo de aquecimento (250°C) estão apresentados na Figura 7.

**Figura 7 Índice de refração em óleo de soja submetido a 17 ciclos de aquecimento, (250° C) e com resfriamento natural.**

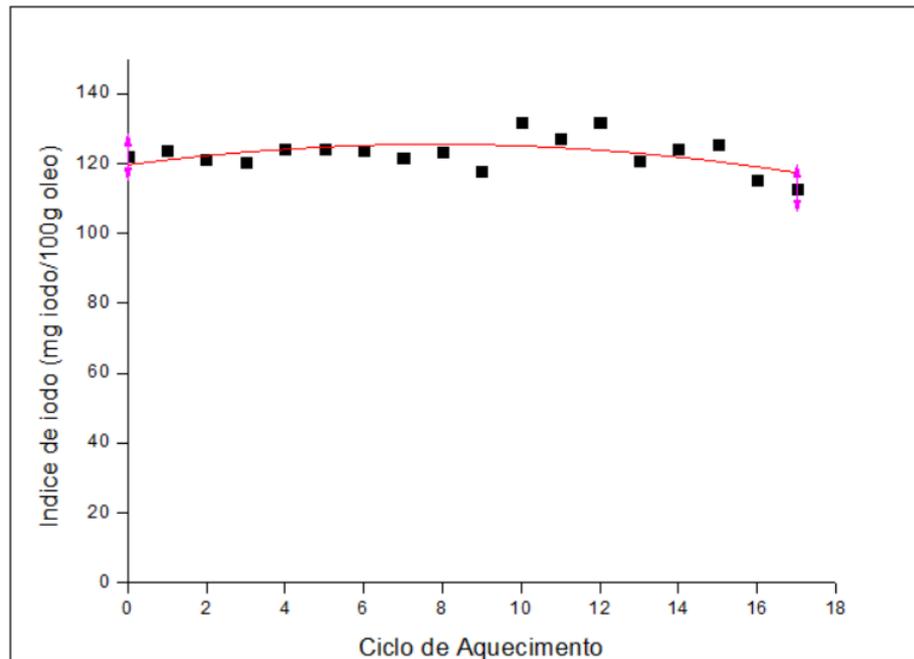


**Fonte: Autoria própria**

Na Figura 7 podemos ver uma tendência crescente do índice de refração das amostras analisadas, conforme aumentam os ciclos de aquecimentos. Uma justificativa para esse crescente, é que apesar do rompimento das insaturações devido ao aquecimento, acontece a polimerização de alguns compostos o que acarreta nesse aumento do índice de refração (JORGE et al., 2005).

Os resultados para o índice de iodo (Figura 8) estão expressos em massa de iodo absorvida por 100 gramas de amostra de óleo. É possível observar que apesar de pouco significativa a variação no índice de iodo, existe uma leve tendência decrescente, porque o iodo faz uma reação de halogenação com as insaturações das moléculas de óleo, isso é, dois iodios irão se ligar em cada dupla ligação dos ácidos graxos. Com o aumento da quantidade de aquecimentos sofridos pelas amostras, as duplas ligações se rompem e elas absorvem menos iodo, isso explica, portanto, uma pequena tendência decrescente do gráfico, e evidencia a deterioração causada no óleo pelos sucessivos aquecimentos.

**Figura 8 Índice de iodo em óleo de soja submetido a 17 ciclos de aquecimento (250° C) e com resfriamento natural. Os resultados representam a média de três replicatas.**



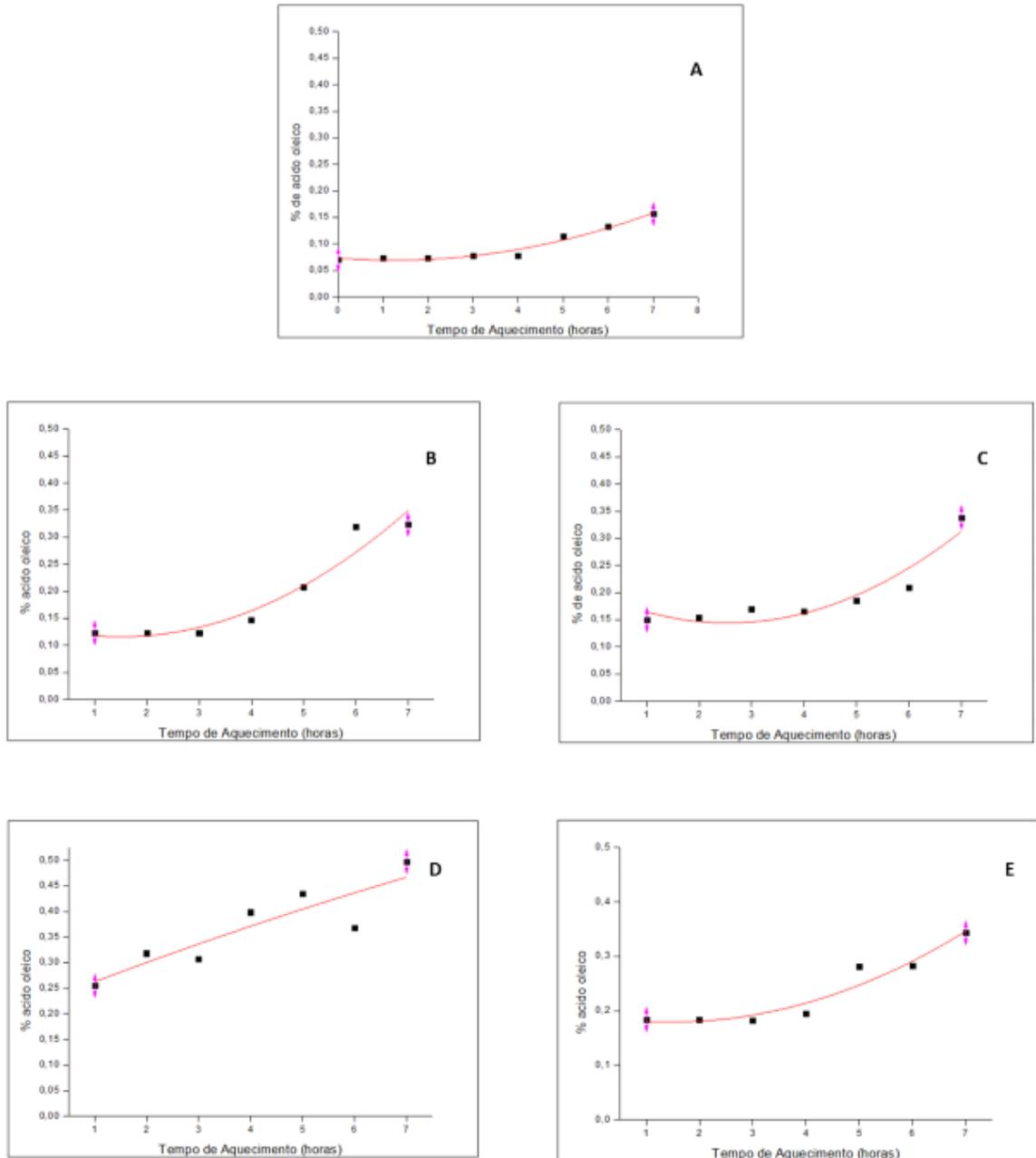
Fonte: Autoria própria

## 5.2 INFLUENCIA DA TEMPERATURA E DA PRESENÇA DE METAIS

As amostras de óleo de soja foram mantidas sob aquecimento (180°C) contínuo por um período de sete horas, na ausência e presença de ferro, alumínio, cobre e zinco. Neste tempo alíquotas foram retiradas periodicamente e o índice de acidez foi determinado em função do tempo de aquecimento.

Na Figura 9 estão representados o efeito do tempo de aquecimento no índice de acidez com presença e ausência de metais. Todos os aquecimentos foram realizados sob as mesmas condições de tempo (duração de 7 horas), temperatura (180°C), massa de metal presente em cada amostra (aproximadamente 1,6 g) e quantidade de óleo aquecida em cada experimento (40 ml de óleo). As análises foram feitas em triplicata, onde três tubos de ensaios com óleo e o metal específico de cada análise foram aquecidos em bloco digestor e retirada uma amostra a cada hora de aquecimento, e cada ponto no gráfico reflete a média dos três valores encontrados.

**Figura 9: Índice de acidez em óleo de soja na ausência e na presença de metais submetidos a 7 horas de aquecimento à 180°C. Resultados representam a média de três replicatas. A) Ausência de metais (óleo de soja puro); B) Presença de Alumínio; C) Presença de Cobre; D) Presença de Ferro; E) Presença Zinco.**



**Fonte: Autoria própria**

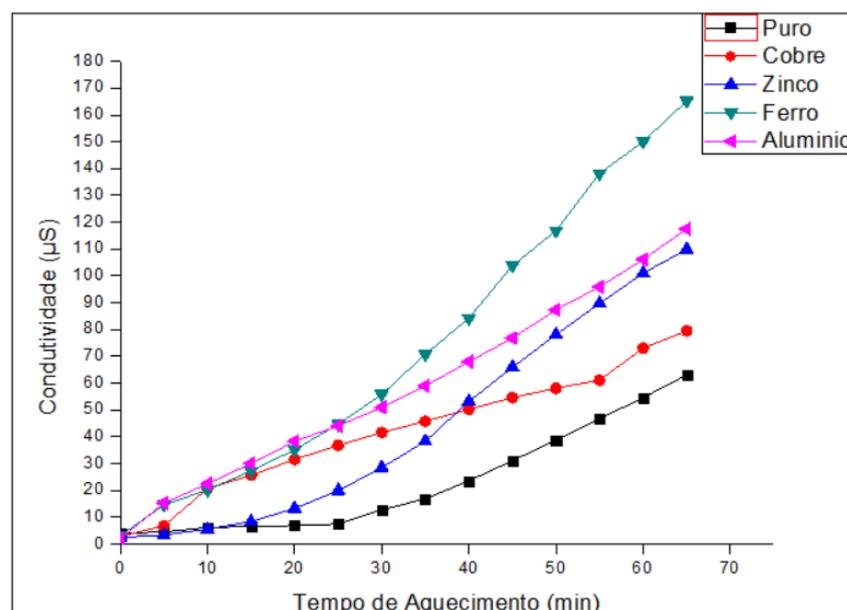
Foi tomado como base sete horas de aquecimento, porque foi suficiente para evidenciar a curva de aumento de ácido oleico nas amostras de óleo, como observa-se nos gráficos da Figura 9.

Os resultados indicam que a presença de metais aumenta significativamente o índice de acidez das amostras, sendo este efeito mais acentuado na presença de ferro. Após 7 horas de aquecimento o índice de acidez para a amostra sem a presença de metais foi de 0,156% de ácido oleico. A presença dos metais proporcionou um aumento no índice de acidez, neste tempo de aquecimento, de 0,288, 0,338, 0,497 e 0,343% para Al, Cu, Fe e Zn, respectivamente. A amostra de ferro teve uma porcentagem de ácido oleico 116% maior que a amostra pura, sendo essa a amostra com maior deterioração. A amostra com alumínio teve um aumento de 85% no ácido oleico comparada a amostra pura, sendo essa a amostra que sofreu menor deterioração.

### 5.3 INFLUENCIA DOS METAIS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa das amostras de óleo de soja na presença e na ausência de metais foi avaliada por meio das curvas de condutividade *versus* tempo de aquecimento, usando sistema semelhante ao *Rancimat*. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 10.

**Figura 10: Curvas de condutividade versus tempo de aquecimento (110°C) para as amostras de óleo de soja na presença e na ausência de Al, Cu, Fe e Zn.**



Fonte: Autoria própria

Podemos observar nas curvas de condutividade em função do tempo de aquecimento que as amostras com adições dos metais tem uma inclinação acentuadamente maior em relação a amostra sem adição de metais, o que poderia indicar uma redução na estabilidade oxidativa.

Segundo Santos (2012), existem diversos fatores pelos quais os metais têm efeito catalítico na oxidação dos óleos vegetais, apesar dos estudos ainda não apresentarem resultados conclusivos sobre a variação na curva de condutividade, onde todas deveriam apresentar comportamento semelhante.

Para o tempo de 65 minutos de aquecimento, a condutividade do óleo puro foi de 63,1  $\mu\text{S}$ , e com adição de metais foi de: 117,5, 79,5, 150,1, 109,9  $\mu\text{S}$  para o Al, Cu, Fe e Zn, respectivamente. Com a adição de ferro a condutividade foi 138% maior, já com adição de Cu, a amostra teve a condutividade 26% maior que a amostra pura, obtendo a menor variação de condutividade comparado as outras amostras com adição de metal.

## 6 CONCLUSÃO

O aquecimento de óleos vegetais, seja em ciclos intermitentes ou em um período contínuo tem a capacidade de alterar suas propriedades físico químicas. Além da adição de metais influenciar nos processos de deterioração do óleo submetido a altas temperaturas.

A adição de metais teve um efeito catalisador nos processos de deterioração sofridos pelo óleo, observado isso no aquecimento contínuo, onde os valores de índice de acidez nas amostras de óleo vegetal puro tiveram uma curva de oxidação menos acentuada, além de valores mais baixos de porcentagem de ácido oleico. Já as amostras com metais apresentavam uma curva mais acentuada e valores muito mais elevados de ácido oleico. A amostra que apresentou o menor valor de porcentagem de ácido oleico após 7 horas de aquecimento, teve um valor 85% maior que o valor da amostra sem metal nas mesmas condições. Pode-se observar também por esses experimentos que o metal de maior influência na oxidação dos óleos vegetais foi o ferro.

Verificou-se que a análise de índice de acidez foi melhor para evidenciar a deterioração das amostras nesses experimentos do que o índice de iodo, uma vez que esse não apresentou variações significativas.

Na análise de estabilidade oxidativa, os resultados para a condutividade do óleo puro e na adição de metais trouxe informações bastante semelhantes às da análise do índice de acidez em aquecimento contínuo, onde o óleo puro é o que tem a deterioração mais lenta, com os menores valores de condutividade, enquanto a amostra com adição de ferro teve os maiores valores de condutividade, e a amostra com cobre, os menores valores entre as amostras com adição de metais.

## REFERENCIAS

ABOISSA. Dossiê do óleo. **Food Ingredients Brasil**, São Paulo, n. 31, p.38-55, set. 2014. Trimestral. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/416.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2016.

ADITIVOS E INGREDIENTES. Óleos vegetais e o estresse térmico. **Aditivos e Ingredientes**, São Paulo, n. 69, p.2-10, maio 2010. Disponível em: <[http://aditivosingredientes.com.br/upload\\_arquivos/201604/2016040523556001461075138.pdf](http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201604/2016040523556001461075138.pdf)>. Acesso em: 12 out. 2016.

ALMEIDA, Joanna K. P. et al. Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. **Enegep**. Belo Horizonte, 2011.

ANTONIASSI, Rosemar. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **B. Ceppa**, Curitiba, v. 19, n. 2, p.353-380, dez. 2001.

ARAÚJO, Júlio M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2011.

ARAÚJO, Wilma M. C.; MONTEBELLO, Nancy P.; BOTELHO, Raquel B. A.; BORGIO, Luiz A. **Alquimia dos alimentos**. 3ª ed. Brasília: SENAC, 2014.

BARROS, Talita D. **Árvore do conhecimento: Glicerol**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html>>. Acesso em: 15 set. 2016.

CHOE, Eunok; MIN, David B.. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.169-186, set. 2006. Wiley-Blackwell. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x/full>>. Acesso em: 10 set. 2017.

EMBRAPA. **História da soja: No Brasil**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/historia>>. Acesso em: 15 set. 2016.

JORGE, Neuza et al. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**. V. 28, n. 6, p.947-951, dez. 2005. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000600003>>. Acesso em: 10 set. 2016.

MENDONÇA, Marcio A.; BORGGO, Luiz A.; ARAÚJO, Wilma M. C.; NOVAES, Maria Rita C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. **Com. Ciência e Saúde**, Brasília, 2008, p. 115-122.

MORRETO, Eliane; FETT, Roseane. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**: na indústria de alimentos. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

RAMALHO, Hugo F.; SUAREZ, Paulo A. Z.. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, Brasília, v. 5, n. 1, p.2-15, jan. 2013. Disponível em: <<http://server1.docfoc.com/uploads/Z2015/12/30/oWzinzVrG/c8acd8f0138525e5321d08f102bb4be0.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2016.

OLIVEIRA, Jessica do Rocio de Paula. **Utilização de Espectrometria de absorção molecular na região do ultra-violeta para avaliação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais**. 2016. 56f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Química, DAENQ, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.

REDA, Seme Youssef; CARNEIRO, Paulo I. Borba. Óleos e Gorduras: Aplicações e implicações. **Revista Analytica**, Rio Grande do Sul, v. 1, n. 27, p.60-67, mar. 2007. Bimestral. Disponível em: <<http://cursos.unipampa.edu.br/cursos/engenhariadealimentos/disciplinas/files/2008/04/art07.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2016.

SILVA, Francisco A. M.; BORGES, Maria F. M.; FERREIRA, Margarida A.. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, Porto, v. 1, n. 22, p.94-103, 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n1/1143.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2016.

SANIBAL, Elaine A. A.,; FILHO, Jorge M. Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura. **Food Ingredients South America**, p.48-54, 2002.

SANTOS, Nataly Albuquerque dos. **Influencia de metais de transição no processo oxidativo do biodiesel de soja**. 2012. 130 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012. Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br/bitstream/tede/7106/1/arquivototal.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2017.

SOUZA, Raquel Machado de. **Avaliação da predição de algoritmos de treinamento supervisionado de redes neurais artificiais aplicado a qualidade de biodiesel**. 2015. 80 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia de Eletricidade, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/313421526\\_Avaliacao\\_da\\_Predicao\\_de\\_Algoritmos\\_de\\_Treinamento\\_Supervisionado\\_de\\_Red\\_Neurais\\_Artificiais\\_Aplicado\\_a\\_Qualidade\\_de\\_Biodiesel\\_Mestrado](https://www.researchgate.net/publication/313421526_Avaliacao_da_Predicao_de_Algoritmos_de_Treinamento_Supervisionado_de_Red_Neurais_Artificiais_Aplicado_a_Qualidade_de_Biodiesel_Mestrado)>. Acesso em: 25 ago. 2017.

VELASCO, Joaquín; MOGENS, Andersen L.; LEIF, Skibsted H.. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation.: A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Elsevier**, Frederiksberg C., n. 85, p.623-632, jul. 2003.

ZAMBIAZI, Rui Carlos et al. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.111-120, 30 jul. 2007. Universidade Federal do Parana.

ZENEBON, Odair. Instituto Adolfo Lutz. **Método físico-químico para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

ZILLER, Steve. **Grasas y aceites alimentarios**. Zaragoza (Espanha): Editorial Acribia, 1996.