

Utilização de surfactante para a determinação titulométrica da acidez em óleos vegetais

Employng surfactant for titrimetric determination of acidity in vegetable oils

Gizele Aparecida de Almeida^a, Nathália Carvalho Costa^a, Giovana de Fatima Lima^a, Célio Wisniewski^a, Pedro Orival Luccas^{*a}

^aUniversidade Federal de Alfenas, Laboratório de Química Analítica Instrumental, Instituto de Química, Alfenas. MG, Brasil.
poluccas@hotmail.com

Submetido em 24/07/2019; Versão revisada em 01/10/2019; Aceito em 23/10/2019

Resumo

A titulação de neutralização é uma técnica antiga, simples, eficiente, e portando prevalece como alternativa para determinação de muitos analitos que possuem propriedades ácidas e/ou básicas. O presente trabalho descreve o desenvolvimento de uma metodologia titulométrica para a determinação de acidez em óleo vegetal utilizando solução aquosa de N-Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), como alternativa aos solventes orgânicos. O presente método apresenta como vantagens: simplicidade, baixo custo, rapidez, não é tóxica e se enquadra no conceito de química verde. O método foi aplicado em amostras de Azeite de Oliva, Óleo vegetal, Óleo composto e Gordura vegetal, apresentando resultados concordantes (test t, com 95% de confiabilidade) com os obtidos com o método padrão atestando a exatidão. A precisão foi avaliada e o desvio padrão relativo, para todas as amostras, foram menores que 1%. Portanto, o método é simples e viável para a determinação de acidez em óleos vegetais.

Palavras chaves: Óleo Vegetal, Titulação Ácido-Base, Surfactante, Química verde.

Abstract

Neutralization titration is an old, simple and efficient technique, therefore it continues as an alternative for determining many analytes that have acidic and / or basic properties. In the present work is described the development of a titulometric methodology for the determination of acidity in vegetable oil using aqueous Sodium N-Dodecyl Sulphate (SDS), as an alternative to organic solvents. The present method has as advantages: simplicity, low cost, speed, non-toxic, and in according to the green chemistry concept. The method was applied to samples of Olive Oil, Vegetable Oil, Compound Oil and Vegetable Fat, and the results were in agreement (test t, with 95% reliability) with those obtained with the standard method. The precision was evaluated and the relative standard deviation for each sample was less than 1%. Therefore, it is a simple and viable method for the determination of acidity in vegetable oils.

Keywords: Vegetable Oil, Acid-Base Titration, Surfactant, Green Chemistry.

INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são substâncias extraídas de plantas como soja, amendoim, mamona, dendê, girassol, milho, coco, linhaça, entre outros e representam um dos principais produtos extraídos de plantas, sendo cerca de dois terços da produção utilizados na dieta humana. Os óleos possuem propriedades benéficas para a saúde e estudos apontam que alguns ingredientes ativos tais como lipídios, proteínas e carboidratos, são boas fontes de energia para seus consumidores (SOUZA, 2007).

Os óleos são extraídos quase que exclusivamente das sementes das plantas. Quimicamente óleos e gorduras são sintetizados pela união de três ácidos graxos e uma molécula de glicerol, formando um triéster, os quais são chamados de triglicerídeos (SOUZA, 2007).

A presença de ácidos graxos, na composição do óleo vegetal, pode levar à degradação pela oxidação enzimática, e resultar em perdas nutricionais e sensoriais nos alimentos. A composição de lipídios se dá por uma mistura de tri, di e monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e outras substâncias, e a maior parte desses constituintes sofrem oxidações em diferentes graus (FONSECA e YOSHIDA, 2009).

Procedente da hidrólise enzimática, a acidez de óleos e gorduras ocorre em sementes e frutos sob elevada umidade podendo ser alterada quando ocorre a oxidação enzimática (SILVA et al, 2009). O ácido graxo apresenta propriedades específicas como hipocolesterolêmicas presentes no ácido linoléico (ácido graxo polisaturado) e usos como- poderoso estimulante laxativo (ácido ricinoléico) e no tratamento de dores no peito e eczemas atópicos (óleo de onagra), entre outros (VIANA et al, 2014).

Existem alguns fatores que podem modificar a estrutura e composição dos óleos como a umidade, oxigênio do ar e elevação da temperatura, e pode ocorrer a oxidação, acarretando a produção de substâncias tóxicas que causam riscos à saúde. Tais malefícios incluem pré-disposição à aterosclerose e ação mutagênica ou carcinogênica (JORGE *et al.*

2005). Portanto, é necessário um controle rigoroso de qualidade destes óleos.

A literatura reporta várias metodologias descritas para a determinação dos índices de acidez em óleos vegetais. Segundo a AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) (HELRICH, 1990), o Instituto Adolfo Lutz (PREGNOLATTO e PREGNOLATTO, 1985) e a Farmacopéia Brasileira (ANVISA, 2010), a titulometria é preconizada para a determinação quantitativa desses índices que, de acordo com a ANVISA (ANVISA, 2010), é de no máximo 0,3% para óleos refinados e 1% para os demais, expresso em gramas de ácido oleico por 100 g de amostra.

Segundo Mahesar et al (2014), a determinação do ponto final da titulação, quando se emprega indicadores, é um dos maiores desafios durante a determinação da acidez de óleos vegetais, principalmente quando se trata de óleos crus escuros. Também em titulações potenciométricas há dificuldades, uma vez que se emprega um eletrodo de vidro e este deve ser adequadamente condicionado para medidas em meio não aquoso (OSAWA e GONÇALVES, 2006).

A titulação por volumetria de neutralização em Óleos Vegetais, segundo a AOAC, apresenta algumas vantagens em relação aos métodos analíticos instrumentais, pois mostra uma grande facilidade na execução, pequeno consumo de matéria prima, simplicidade nas determinações e resultados precisos e confiáveis (HELRICH, 1990). Essas características tornam a titulação uma ótima alternativa para a determinação do índice de acidez, bem como, para o índice de iodo e de peróxidos em óleos vegetais (FARMACOPEIA, 2010). As desvantagens, inerentes a essa técnica, são o uso de grandes volumes de reagentes, amostras e solventes orgânicos.

Assim, considerando o fato de se trabalhar com amostras não aquosas (óleos solubilizados em solventes orgânicos (como álcool, éter, acetona), os quais possuem um certo grau de toxicidade, propomos o uso de surfactantes para a solubilização

Idas amostras.

Surfactantes (ou tensoativos) são compostos que possuem uma parte polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica). A parte apolar da molécula é constituída principalmente por cadeias carbônicas e a parte polar é constituída por grupos iônicos, não iônicos e anfóteros. Os surfactantes são classificados em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros, de acordo com o grupo presente na parte polar (DALTIM, 2012). Os surfactantes possuem uma vasta gama de aplicação na área farmacêutica, petroquímica e indústria de alimentos, devido principalmente ao seu caráter anfifílico e a capacidade de formação de micelas. As micelas formadas em soluções aquosas têm a parte polar do surfactante em contato com a solução e a parte apolar em contato com a parte hidrofóbica da molécula (SEWERYN, 2018), recobrando-a totalmente com uma camada do surfactante. Dentre eles, o dodecil sulfato de sódio é considerado uma alternativa biodegradável, aniônica, e de baixo custo para uso em titulações.

O presente trabalho teve como objetivo propor um método para determinar o índice de acidez de diferentes óleos vegetais utilizando surfactante N-dodecil Sulfato de Sódio, como tensoativo aniônico, dispensando a utilização de solventes orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos e acessórios

Para a execução dos experimentos foram empregados os seguintes equipamentos: Bureta de 50 mL, Erlenmeyer de 200 mL e Balança analítica Mettler Toledo (modelo HD, SP, Br); com precisão de 0,1 mg.

Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram: Fenolftaleína (Synth, Brasil), Hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec, Brasil), Dodecil Sulfato de Sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) (Synth, Brasil), Éter-etílico ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) (Synth, Brasil), Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Synth, Brasil), Biftalato de Potássio

($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) (Synth, Brasil).

Preparo e Padronização do Hidróxido de Sódio

Para o preparo da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, dissolveu-se 4 g de hidróxido de sódio em um balão de 1000 mL contendo água destilada. A padronização do NaOH foi feita dissolvendo 0,6126 g de biftalato de potássio em um erlenmeyer de 200 mL com 30 mL de água destilada. Adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se com o NaOH. O ponto final foi verificado com a mudança de cor de incolor para rosa. A reação ocorrida é apresentada na reação 1.

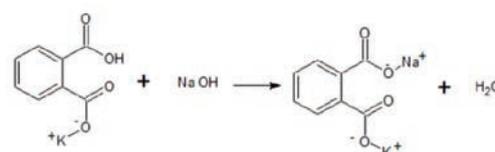


Figura 1 - Solução de NaOH ($0,101 \text{ mol L}^{-1}$) padronizada com $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) realizada em triplicata.

Método Padrão para a determinação do índice de acidez

Segundo a metodologia descrita por Morreto et al (2008), para a determinação do índice de acidez titula-se o ácido oleico empregando uma solução neutra de éter-etílico (2:1), com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e fenolftaleína como indicador até obter coloração rósea. A solução foi preparada com a mistura de 50 mL de éter etílico em 25 mL de álcool etílico. Trata-se de um procedimento simples, porém requer cuidados e o uso de capela de exaustão e equipamentos de proteção individual (EPI), devido a toxicidade dos solventes. A reação 2 que ocorre no

sistema é apresentada abaixo. A Figura 2 apresenta as mudanças visuais do sistema durante o procedimento titulométrico.

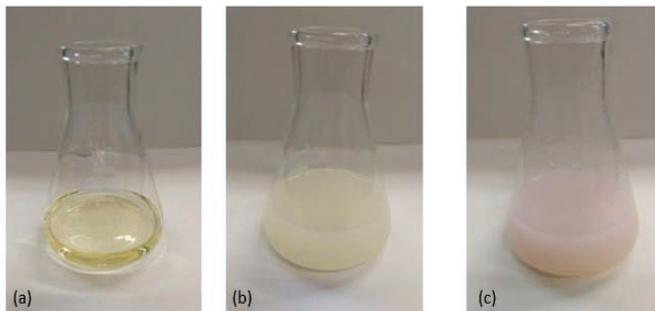
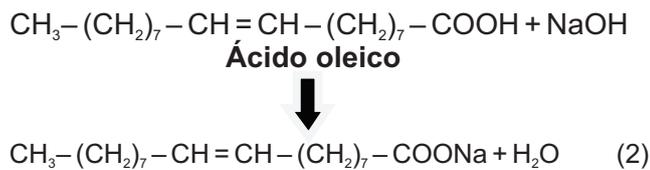


Figura 2 - Mudanças visuais do sistema durante o procedimento titulométrico padrão de 25 mL de óleo vegetal em 25 mL (2:1) Éter: Álcool Etilíco. Em (a) antes da titulação, (b) durante a titulação, (c) depois do ponto final.

Determinação do índice de acidez utilizando o surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).

Para a determinação do índice de acidez, a amostra de óleo foi dissolvida em uma solução de SDS e titulado com uma solução de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como indicador fenolftaleína até obter coloração rósea (Figura 3). Para estudar a concentração ideal de SDS para solubilizar a amostra de óleo vegetal (5 a 10 g), empregou-se 25 mL de SDS nas seguintes concentrações: 2%, 5%, 7% e 10 % (v/v). A verificação da solubilidade foi feita visualmente até a percepção de uma solução homogênea transparente, que foi obtida com a concentração de 10% (v/v). Considerando que o SDS possui caráter ácido, determinou-se a concentração do mesmo através da equação 1 abaixo. Os valores de porcentagem de ácido oleico foram determinados através da equação 2 representada a seguir utilizando o método padrão. Considerando sequencialmente o método proposto, utilizou-se a equação 3 para a determinação da porcentagem de ácido oleico.

$$C_{\text{SDS}} = \frac{C_{\text{base}} \times V_{\text{base}}}{V_{\text{SDS}}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,

C_{SDS} = concentração de dodecil sulfato de sódio

V_{SDS} = volume de dodecil sulfato de sódio

C_{base} = concentração de hidróxido de sódio padronizado

V_{base} = volume de hidróxido de sódio

$$\% = \left(\frac{C_{\text{base}} V_{\text{base}} \times M_{\text{m}}^{\text{ácido}}}{m_{\text{óleo}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

$$\% \text{ de acidez} = \left(\frac{((C_{\text{base}} - C_{\text{SDS}}) \times V_{\text{base}}) \times M_{\text{m}}^{\text{ácido}}}{m_{\text{óleo}}} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

onde,

C_{base} = concentração de hidróxido de sódio padronizado

V_{base} = volume de hidróxido de sódio

C_{SDS} = concentração de dodecil sulfato de sódio

$M_{\text{m}}^{\text{ácido}}$ = massa molar do ácido oleico

$m_{\text{óleo}}$ = massa da amostra (óleo vegetal)

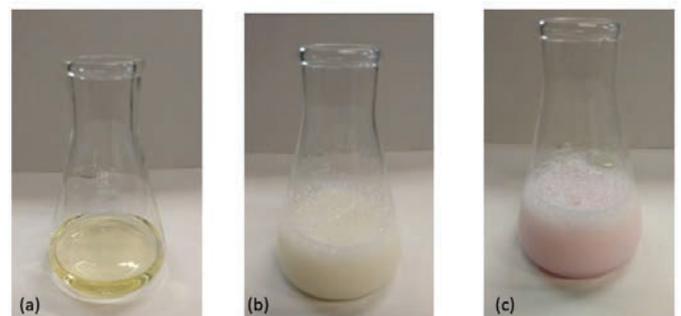


Figura 3 - Mudanças visuais do sistema, utilizando a metodologia titulométrica proposta com utilização de 25 mL de óleo vegetal em 25 mL surfactante SDS ($8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Em (a) antes da titulação, (b) durante a titulação, (c) depois do ponto final.

Das amostras.

Surfactantes (ou tensoativos) são compostos que possuem uma parte polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica). A parte apolar da molécula é constituída principalmente por cadeias carbônicas e a parte polar é constituída por grupos iônicos, não iônicos e anfóteros. Os surfactantes são classificados em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros, de acordo com o grupo presente na parte polar (DALVIN, 2012). Os surfactantes possuem uma vasta gama de aplicação na área farmacêutica, petroquímica e indústria de alimentos, devido principalmente ao seu caráter anfílico e a capacidade de formação de micelas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia foi aplicada em amostras de azeite de oliva, óleo vegetal, óleo composto e gordura vegetal, adquiridas no comércio da cidade de Alfenas-MG. O procedimento consistiu em diluir de 5 a 10 g de amostra em 25 mL de surfactante SDS 10 % e titular com hidróxido de sódio aquoso na concentração de 0,01 mol L⁻¹. As amostras também foram avaliadas com a metodologia padrão (PREGNOLATTO e PREGNOLATTO, 1985).

Pode-se observar que os resultados obtidos (Tabela 1) são estatisticamente iguais àqueles obtidos pelo método padrão (teste-t pareado, p=0,05). O desvio padrão relativo calculado para todas as amostras foi menor que 1 %, confirmando a precisão do método.

Tabela 1

Determinação da acidez, em amostras não aquosas, usando o método padrão e o método com SDS. n = 4; Valor t calculado = 1.39; valor t crítico = 3.18, com 95% de confiança.

Amostra	Método Proposto (%)	Método Padrão (%)	Erro %
óleo Comercial	0,184±0,001	0,178±0,001	3,37
Azeite extravirgem	1,587±0,002	1,450±0,002	9,45
óleo composto	0,225±0,002	0,203±0,001	10,84
óleo de fritura	0,250±0,001	0,247±0,002	1,21

A literatura não descreve procedimentos

utilizando surfactantes na substituição de solvente orgânicos nas determinações do índice de acidez em óleos vegetais. A metodologia proposta, é original e mostrou-se um método rápido e prático, além do baixo custo e facilidade de preparação do SDS. Observou-se também uma melhor visualização do ponto final (mudança de cor da fenolftaleína) quando comparada a metodologia padrão. O método com SDS apresentou precisão (desvio padrão < 1%) e exatidão similares ao método padrão (teste- t, pareado, p = 0,05).

Assim, pode-se empregar o método proposto (com o SDS – biodegradável) em substituição aos solventes orgânicos, diminuindo o impacto ambiental e aumentando a segurança do analista, o qual adicionalmente melhorou a qualidade analítica devido a melhor visualização do ponto final da titulação.

CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um método titulométrico para a determinação de acidez em óleos vegetais, empregando uma solução aquosa de SDS 10 % (m/v), hidróxido de sódio como titulante e fenolftaleína como indicador, dispensando o uso dos solventes éter e álcool, pelo método padrão. O método apresentou desvio padrão relativo entre as medidas, em replicatas, sempre menor que 1% atestando sua precisão. A exatidão foi comprovada por comparação como método padrão (teste t, p = 0,05). As principais vantagens são a utilização de reagentes biodegradáveis (não tóxicos e em acordo com o conceito de Química Verde) , baixo custo dos reagentes, simplicidade no preparo de amostras e reagentes, execução das medições, e melhor visualização do ponto final da titulação, quando comparado ao método padrão. Fez se a aplicação do método em amostras coletadas no mercado local (Alfenas-MG) e os resultados foram similares ao método padrão.

REFERÊNCIAS

- ANVISA. Farmacopeia Brasileira, 5ª ed. Brasília, AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2010.
- DALTIN, D.; **Tensoativos química, propriedades e aplicações**, 1th ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2012.
- FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I.; **Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado**. Vértices, 2009, 11, 6175.
- HELDRICH, K.C.; **Aoac: official methods of analysis**. Virgínia, 1990, 15, 1298.
- JORGE, N. et al.; **Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras**. Química Nova, 2005, 28, 947-951.
- MAHESAR, S. A. et al.; **Analytical approaches for the assessment of free fatty acids in oils and fats. Analytical Methods, Pakistan**, 2014, 6, 4956-4963.
- MORETTO, E. et al.; **Introdução à ciência de alimentos**, 2th ed., UFSC: Florianópolis, 2008.
- OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; **Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis**. Química Nova, 2006, 29, 593-599.
- PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. P.; **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3ª ed, NIT: São Paulo, 1985.
- SEWERYN, A.; **Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice. Advances in Colloid and Interface**. Science. 2018, 256, 242-255.
- SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**. Química Nova, v.22, n.1, p. 94-103, 1999.
- SOUZA, E. C; Dissertação de Mestrado – **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso de tratamento térmicos de tempera**. USP, São Carlos – S.P. 2007.
- VIANA, R. D. V.; OLIVEIRA, F. C.; MONTE, M. J. S.; PEREIRA, L. M. R.; CARVALHO, J. O. **Ação de antioxidantes no reaproveitamento de óleos vegetais**. R. Interd, v. 7, n. 4, p. 13-21, 2014.