

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

**Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002**

**<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100010>**

## **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS POR TG/DTG E DTA.**

**Elaine Alves de FARIA\***

**Maria Inês Gonçalves LELES\***

**Massao IONASHIRO\*\***

**Tatiana de Oliveira ZUPPA\***

**Nelson Roberto ANTONIOSI FILHO\***

**RESUMO:** Óleos e gorduras vegetais são muito utilizados pela indústria alimentícia e farmacêutica, tem exigido de pesquisadores e técnicos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem. A estabilidade térmica de óleos vegetais é um fator determinante na sua qualidade. Neste trabalho avaliou-se a estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais extraídos de semente de plantas do cerrado ( araticum, babaçu, buriti, guariroba e murici) usando os resultados de TG, DTG e DTA, numa faixa de temperatura entre 30 e 650°C, em atmosfera de nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. As técnicas termoanalíticas utilizadas mostraram-se eficientes e rápidas na determinação da estabilidade térmica dos óleos e gorduras estudados.

**PALAVRAS CHAVES:** Óleos vegetais, estabilidade, análise térmica.

### **Introdução**

Um dos mais importantes derivados de plantas continuam sendo os óleos vegetais, com uma produção anual de 99 milhões de toneladas. Estima-se para o ano 2003, uma produção mundial de 118 milhões de toneladas<sup>8</sup>. Cerca de dois terços desta produção é usada em produtos alimentícios, e o resto é usada em uma variedade de produtos industriais.<sup>6</sup> Estes óleos também fazem parte da dieta humana. Mais de 90% dos óleos produzidos são de origem vegetal, usados em comidas, e produtos

industrializados comestíveis.<sup>11</sup>

Mais de 95% dos óleos e gorduras são constituídos de triacilglicerídeos, que são ésteres formados de glicerol e três ácidos graxos. Triacilglicerídeos são insolúveis em água e a temperatura ambiente varia em consistência de líquido a sólido. Em uso comum, quando eles são na maioria sólidos, são chamados de gorduras, e quando líquidos são chamados de óleos. Além de triacilglicerídeos, gorduras e óleos contêm vários componentes menores como: mono e di-glicerídeos (importantes como emulsionadores); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); esteróis e vitaminas de gorduras solúveis.

A maior parte das gorduras naturais apresentam ácidos graxos com certo número de carbonos variando de 4 a 24.<sup>4</sup> Estes ácidos graxos podem ser insaturados e saturados. O ácido saturado mais importante é o ácido esteárico (C18:0) e os insaturados mais importantes são: ácido oléico (C18:1 *cis*9), ácido linoleico (C18:2 *cis*6, *cis*9), ácido linolênico (C18:3 *cis*9, *cis*12, *cis*15). A maioria dos óleos vegetais contém uma grande quantidade de ácidos graxos mono ou poliinsaturados.<sup>5</sup>

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.<sup>1</sup> Muitos medicamentos e alimentos contêm ácidos graxos, e eles estão freqüentemente 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.<sup>3</sup> Como estes óleos são muito apreciados na culinária e na indústria, tem 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.

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Esse incremento na utilização dessa metodologia, realmente dotada de grande potencialidade, foi favorecido pela disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e num tempo relativamente curto. 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.<sup>7,12</sup>

Encontram-se na literatura investigações sobre o ponto de fusão, cristalização e a oxidação de óleos e gorduras vegetais comestíveis por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)<sup>5</sup>. Este mesmo estudo foi feito por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).<sup>9</sup> E uma avaliação do controle de qualidade de óleos essenciais por TG, DTG, DTA.<sup>7</sup>

A análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. As técnicas TG/DTG dinâmicas, por sua vez podem ser usadas para estimular o patamar de estabilidade destes óleos e gorduras.

Em vista destas considerações torna-se imprescindível a análise da estabilidade térmica destes óleos e gorduras, com a possibilidade do uso destes óleos na alimentação, na indústria de cosméticos, na indústria farmacêutica, em materiais poliméricos, como tintas e vernizes, entre outros.

Neste trabalho avaliou-se a estabilidade térmica de óleos e gorduras brutos, através de métodos termoanalíticos sob atmosfera de nitrogênio.

## **Materiais e Métodos**

Para o estudo foram escolhidos cinco óleos e gorduras vegetais provenientes de semente e amêndoa de espécies de plantas típicas do Cerrado que apresentam um grande uso popular: araticum (*Anona classiflora* Mart.), babaçu (*Orbignya oleifera* Burret.), buriti (*Mauritia flexuosa* Linn. F.), guariroba (*Syagrus olearacea* Mart. Becc.), murici (*Byrsonima verbascifolia* (L.) Rich).

As sementes foram trituradas, secas em estufa a aproximadamente 110°C por duas horas. A extração dos óleos foi feita por Soxhlet por um período de aproximadamente 6 horas usando hexano como solvente.

As curvas termoanalíticas foram obtidas em um módulo simultâneo DSC-TGA da TA - Instruments modelo SDT 2960 numa faixa de temperatura de 30 a 650°C, com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> e cadinho de alumina com massa de 10 a 20 mg aproximadamente.

## **Resultado e Discussão**

As curvas TG/DTG e DTA apresentadas nas [Figuras de 1 a 3](#) representam o comportamento térmico das cinco amostras. Observou-se um patamar de estabilidade térmica dos óleos entre 180 e 321°C, e o processo de decomposição térmica segundo a curva TG, ocorreu em uma única etapa, finalizando-se entre 433 e 478°C. A estabilidade térmica dos óleos foi determinada através da faixa de temperatura na qual a massa permaneceu inalterada. A [Tabela 1](#) mostra a temperatura referente à estabilidade e a temperatura final da decomposição do material.

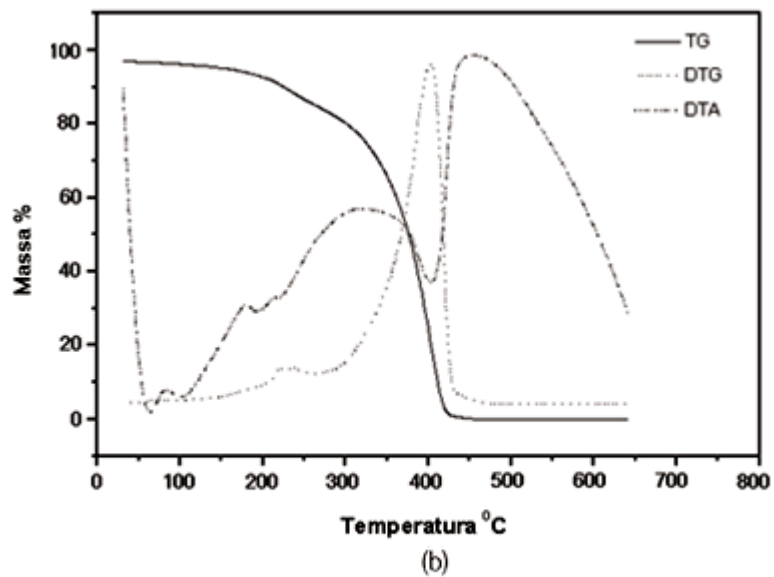
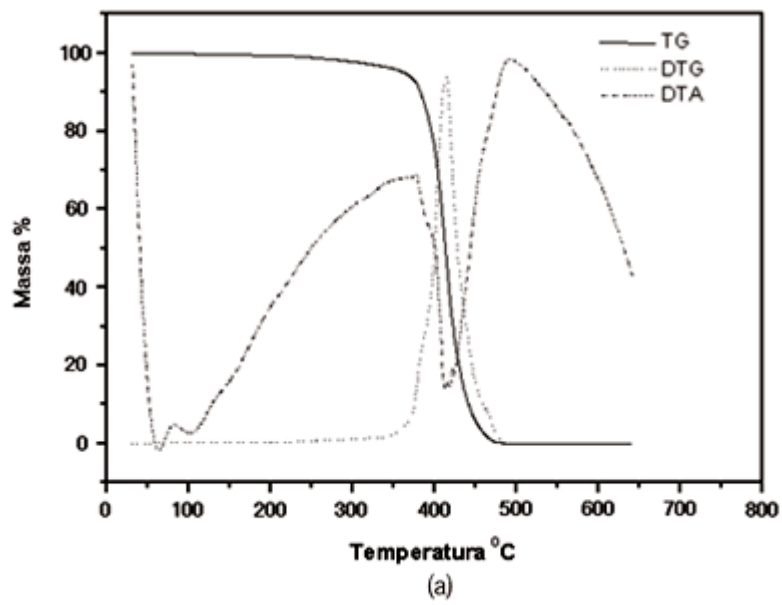


FIGURA 1: Curvas TG/DTG e DTA em atmosfera de nitrogênio dos óleos:  
(a) araticum, (b) babaçu.

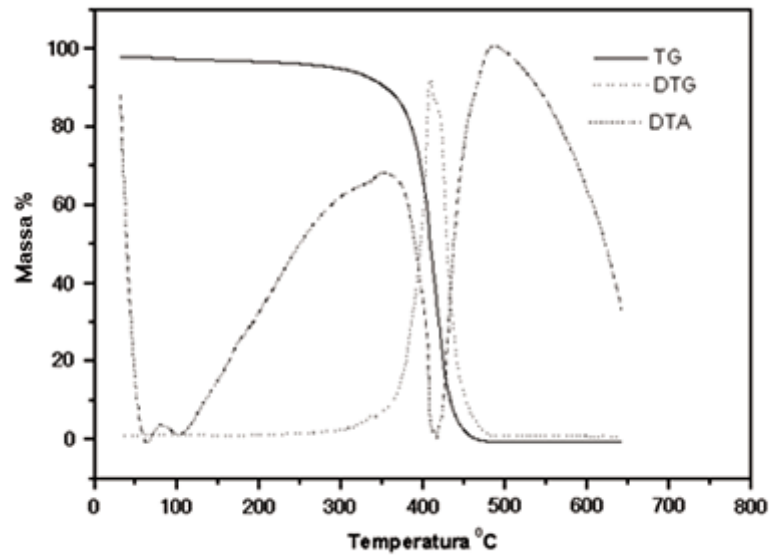
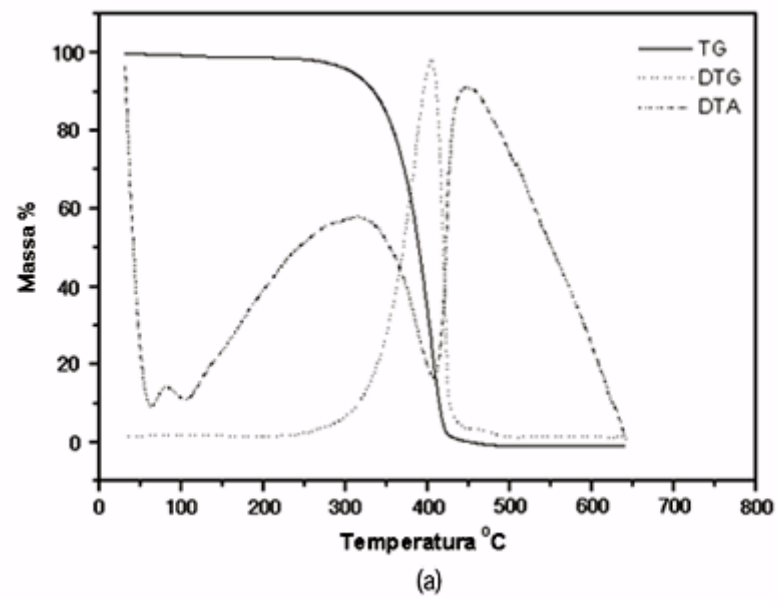


FIGURA 2: Curvas TG/DTG, DTA em atmosfera de nitrogênio do óleo de buriti.



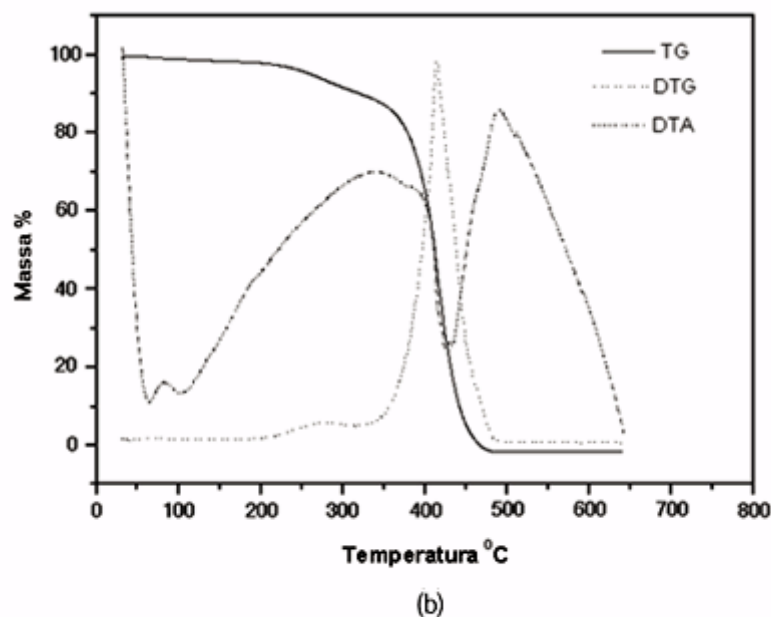


FIGURA 3: Curvas TG/DTG e DTA em atmosfera de nitrogênio dos óleos: (a) guariroba, (b) murici.

TABELA 1: Temperatura de estabilidade e temperatura final da decomposição obtida das curvas TG/DTG dos óleos vegetais em atmosfera de nitrogênio.

Óleo	Temperatura de Estabilidade/°C	Temperatura final da decomposição/°C
Araticum	320	478
Babaçu	180	440
Buriti	321	483
Guariroba	283	433
Murici	271	477

As curvas TG/DTG do óleo de araticum [Figura 1\(a\)](#) mostram perda de massa entre 320°C a 478°C, que se referem à decomposição e à carbonização do material.

Na curva DTA deste óleo, observa-se um pico endotérmico em 419°C, referente à decomposição do óleo<sup>10</sup>, que corresponde à perda de massa observada pelas curvas TG/DTG. Durante a decomposição do óleo de araticum observa-se na curva DTA reações sucessivas de perdas de massa que ocorreram a 419°C que não foram observadas pelas curvas TG/DTG.

As curvas TG/DTG do óleo de babaçu, [Figura 1\(b\)](#), apresentaram etapas de perda de massa entre 180°C e 440°C que se referem à decomposição e carbonização do óleo. A curva TG evidencia uma única etapa de perda de massa, as perdas detectadas, refere-se a reações sucessivas de perda de massa que não são claramente observadas na curva TG.

A curva DTA deste mesmo óleo, apresenta dois picos endotérmicos a 195°C e a 402°C que se referem à vaporização do óleo.

As curvas TG/DTG do óleo de buriti [Figura 2](#) mostraram uma única etapa de perda de massa entre 321°C e 483°C que se refere à decomposição e carbonização do material.

A curva DTA deste óleo, apresentou um pico endotérmico em 414°C referente à decomposição do óleo com a carbonização do material, concordante com a perda de massa mostrada nas curvas TG/DTG.

As curvas TG/DTG do óleo de guariroba [Figura 3\(a\)](#) mostraram perda de massa entre 283°C a 433°C, que se referem à decomposição e a carbonização do material.

Nas curvas DTA deste óleo, observou-se um pico endotérmico em 407°C, referente à vaporização do óleo<sup>9</sup>, que corresponde à perda de massa observada pelas curvas TG/DTG.

As curvas TG/DTG do óleo de murici, [Figura 3\(b\)](#), apresentaram perda de massa entre 271 a 477°C, referentes à decomposição e carbonização do material. A curva TG mostra perda de massa em uma única etapa.

A curva DTA, deste mesmo óleo apresentou um pico endotérmico em 430°C, referente à decomposição e carbonização do material.

## **Conclusão**

Os resultados obtidos por TG/DTG e DTA em atmosfera inerte evidenciaram com clareza o comportamento térmico dos óleos brutos analisados. Com a utilização destes métodos foi possível determinar a estabilidade desses materiais, que é um fator determinante no controle de qualidade de óleos e gorduras durante o processamento, estocagem e utilização industrial.

Os óleos analisados apresentaram a seguinte ordem crescente de estabilidade: babaçu, murici, guariroba, araticum e buriti.

As técnicas utilizadas neste trabalho foram consideradas rápidas, eficientes e capazes de avaliar com segurança a estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais, como um controle de qualidade e suas viabilidades industriais.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e a UNESP pelo suporte em equipamentos.

**ABSTRACT:** *Vegetal oils and fats are very useful in the food and chemist industry, they have demanded from researchers and technicians analytical methods able to estimate the conditions for their processing and storage. The thermal stability of vegetal oils is a main determinant in recognizing their value. The goal of this study is to evaluate the thermal stability of vegetable oils and fats extracted from the seeds of plants from Brazilian cerrado (araticum, babassu, Brazilian wine-palm, guariroba, murici). The thermal stability was evaluated by TG/DTG and DTA techniques, in a temperature range from 30° to 650°, under nitrogen atmosphere, and at a heating rate 10° C min<sup>-1</sup>. The TG/DTG and DTA used were efficient and fast in the determination of oils and fats studied.*

**KEYWORDS:** *vegetal oil, stability, thermal analysis.*

### Referências Bibliográficas

- 1 Aboissa: Óleos Vegetais. Os Azeites e Óleos Vegetais Comestíveis. Disponível em: <<http://aboissa.com.Br/girassol/azeites.htm>>. Acesso em: 11 janeiro 2001.
- 2 DUFAURE, C., THAMRIN, U., MOLOUNGUI, Z. Comparison of the thermal behaviour of some fatty esters and related ethers by TGA-DTA analysis. *Thermochim. Acta*, v. 338, p. 77-83, 1999. [ [Links](#) ]
- 3 EYCHENNE, V. , MOLOUNGUI. Z., GASET, A. Thermal behavior of neopentylpolyol esters Comparison between determination by TGA-DTA and flash point. *Thermochim. Acta*, v.320, p. 201-208, 1998. [ [Links](#) ]
- 4 GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers. *Food Technol.*, v.50, p. 78-79, 1996. [ [Links](#) ]
- 5 KAISERSBERGER, E. DSC Investigations of the thermal characterization of edible Fats and oils. *Thermochim. Acta*, v.151, p. 81-90, 1989. [ [Links](#) ]
- 6 LIU, K., BROWN, E.A. Enhancing vegetable oil quality through plant breeding and genetic engineering. *Food Technol.*, v.50, p.67, 1996. [ [Links](#) ]
- 7 OCHOCKA, R. J., WESOLOWSKI, M., LAMPARCZYK, H. Thermal analysis supported by principal component analysis of essential oil samples. *Thermochim. Acta*, v.173, p. 199-210, 1990. [ [Links](#) ]
- 8 QUIJANO, J. A. T., Óleo de Palma . *Óleos Gorduras*, v. 49, p. 30, 1999. [ [Links](#) ]
- 9 REY, F.J., CHAMORRO, O., GIL, F. J. M., GIL, J. M. Characterization of fatty acid methyl esters by thermal analysis. *J. of Thermal Anal.* v.40, p. 463-473, 1993. [ [Links](#) ]
- 10 SHEN, L. , ALEXANDER, K. S. A thermal analysis study of long chain fatty acids. *Thermochim. Acta*, v.340-341, p. 271-278, 1999. [ [Links](#) ]
- 11 TAWFIK, M. S., HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chem.* v.64, p. 451-459, 1999. [ [Links](#) ]
- 12 WESOLOWSKI, M., ERECINSKA. J. Thermal analysis in quality assessment of rapeseed oils.



*Thermochimi. Acta*, v.323, p. 137-143, 1998. [ [Links](#) ]

Recebido em 12.11.2001.

Aceito em 31.01.2002.

\*Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás - UFG -74001-970 - Goiânia - GO - Brasil

\*\*Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - UNESP- 14802-970 - Araraquara - SP - Brasil