

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CAMPO MOURÃO
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

DOMINGOS TAVELA RIBEIRO

**COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE
IODO PARA GORDURA DE SOJA PARCIALMENTE HIDROGENADA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2017

DOMINGOS TAVELA RIBEIRO

**COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE
IODO PARA GORDURA DE SOJA PARCIALMENTE HIDROGENADA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Bona

Coorientador: Prof. Dr. Augusto Tanamati

CAMPO MOURÃO

2017



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Campus Campo Mourão
Departamento Acadêmico de Alimentos

TERMO DE APROVAÇÃO
COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE IODO
PARA GORDURA PARCIALMENTE HIDROGENADA

POR

DOMINGOS TAVELA RIBEIRO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 06 de dezembro de 2017 às 13:30, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Evandro Bona
Orientador

Augusto Tanamati
Coorientador

Rafael Porto Ineu
Membro da banca

Ailey Aparecida Coelho Tanamati
Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no Departamento Acadêmico de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

TAVELA, Domingos, Ribeiro. **Comparação entre os métodos de determinação de índice de iodo para gordura de soja parcialmente hidrogenada**. 2017. 31f. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

RESUMO

O processo de hidrogenação é muito importante na fabricação de subprodutos do óleo de soja, e tem como objetivo reduzir o grau de insaturação para aumentar a estabilidade oxidativa e a temperatura de fusão. O controle do processo de hidrogenação é feito através da medida do ponto de fusão, o índice de iodo. Nesta pesquisa foram comparados os métodos instrumental (cromatografia gasosa com detector por ionização em chama) e volumétrico (método de Wijs) para a determinação do índice de iodo em gordura de soja parcialmente hidrogenada. Para tanto, foram coletadas trinta e oito amostras de gordura de soja em um reator industrial e em diferentes tempos da reação de hidrogenação. Analisando os resultados obtidos através de análise de variância fatorial (two-way ANOVA) e teste de Tukey, concluiu-se que o método instrumental foi mais preciso na determinação do índice de iodo em gorduras hidrogenadas com diferentes graus de saturação. A utilização do método volumétrico, apesar de apresentar um custo menor, necessita de um treinamento maior do analista para se obter resultados similares aos obtidos pela cromatografia.

Palavras-chaves: índice de iodo; gordura de soja parcialmente hidrogenada; cromatografia gasosa; método de Wijs.

TAVELA, Domingos, Ribeiro. **Comparison between the methods of determination of iodine value for partially hydrogenated soybean fat.** 2017. 31f. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

ABSTRACT

The hydrogenation process is very important in the manufacture of by-products of soybean oil, and is intended to reduce the degree of unsaturation to increase oxidative stability and melt temperature. The control of the hydrogenation process is done by measuring the melting point, the iodine value. In this research the instrumental (gas chromatography with flame ionization detector) and volumetric methods (Wijs method) were compared for the determination of iodine value in partially hydrogenated soybean fat. For this, thirty eight soybean fat samples were collected in an industrial reactor and at different times of the hydrogenation reaction. Analyzing the results obtained by two-way ANOVA and Tukey's test, it was concluded that the instrumental method was more accurate in determining the iodine value in hydrogenated fats with different degrees of saturation. The use of the volumetric method, although presenting a lower cost, requires a greater training of the analyst to obtain results similar to those obtained by the chromatography.

Keywords: iodine value; partially hydrogenated soybean fat; gas chromatography; Wijs method.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Gráfico comparativo para as amostras PA1B..... | 22 |
| Figura 2: Gráfico comparativo para as amostras PA2B..... | 23 |
| Figura 3: Gráfico comparativo para as amostras PB1B..... | 24 |
| Figura 4: Gráfico comparativo para as amostras PB2B..... | 26 |
| Figura 5: Gráfico comparativo para as amostras PB3B..... | 27 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Descrição das amostras coletadas..... | 15 |
| Tabela 2: Quantidade de amostra a ser pesada de acordo com o índice de iodo esperado..... | 18 |
| Tabela 3: Comparação entre os métodos de determinação do índice de iodo (g I_2 100 g^{-1} de óleo): cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID) e titulação (TIT)..... | 20 |
| Tabela 4: ANOVA para as amostras PA1B..... | 21 |
| Tabela 5: ANOVA para as amostras PA2B..... | 22 |
| Tabela 6: ANOVA para as amostras PB1B..... | 24 |
| Tabela 7: ANOVA para as amostras PB2B..... | 25 |
| Tabela 8: ANOVA para as amostras PB3B..... | 26 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1-INTRODUÇÃO..... | 9 |
| 2-OBJETIVOS E METAS..... | 11 |
| 2.1-OBJETIVO GERAL..... | 11 |
| 2.2-OBJETIVO ESPECIFICO..... | 11 |
| 3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 12 |
| 3.1-CROMATOGRAFIA GASOSA..... | 12 |
| 3.2-ÍNDICE DE IODO..... | 12 |
| 3.3-OXIDAÇÃO DE LIPÍDIOS..... | 12 |
| 3.4-GORDURA HIDROGENADA E SAÚDE..... | 14 |
| 4-MATERIAIS E MÉTODOS..... | 15 |
| 4.1-COLETAS DE AMOSTRAS..... | 15 |
| 4.2-REMOÇÃO DO NÍQUEL..... | 15 |
| 4.3-DETERMINAÇÃO ÍNDICE DE IODO MÉTODO INSTRUMENTAL..... | 15 |
| 4.4-DETERMINAÇÃO ÍNDICE DE IODO MÉTODO DE WIJS..... | 17 |
| 4.5-ANÁLISES ESTATÍSTICAS..... | 18 |
| 5-RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 19 |
| 6-CONCLUSÃO..... | 28 |
| REFERÊNCIAS..... | 29 |

1- INTRODUÇÃO

Nativa da Ásia Oriental a soja, (*Glycine max*), tem sido muito importante na dieta dos chineses por séculos (FIGUEIREDO et al., 2014; HESLER, 2013; O'BRIEN, 2009). Porém, não recebia muita atenção e não apresentava importância econômica até que os Estados Unidos iniciaram sua exploração comercial ocupando em 1942 o primeiro lugar na produção mundial (BONATO & BONATO, 1987; PIROLLA & BENTO, 2008).

Segundo o *United States Department of Agriculture* (USDA, 2016) para a safra de 2014/2015 a posição de 1º lugar na produção de soja continua com os Estados Unidos com 108,01 milhões de toneladas, seguido pelo Brasil com 94,50 milhões de toneladas e com uma projeção para a safra de 2015/2016 de 106,934 e 95, milhões de toneladas para os Estados Unidos e Brasil, respectivamente.

Apesar de ser largamente produzida pelos Estados Unidos, o seu subproduto, o óleo de soja ainda não era utilizado na fabricação de produtos alimentícios devido principalmente ao seu sabor desagradável que ocorria após algum tempo de conservação (MINTZ; TAN, 2001; O'BRIEN, 2009; WARNER, 2009). Índícios indicavam que o ácido linolênico (C-18:3n-3) seria o responsável, pelo sabor desagradável (DUTTON et al., 1951; O'BRIEN, 2009; WARNER, 2009). Uma redução para menos de 5% de ácido linolênico já melhoraria a estabilidade do óleo de soja (EVANS et al., 1965). Sabe-se hoje, que o processo de oxidação do óleo ocorre principalmente pela concentração não somente do ácido linolênico (7%-9,5%), mas também dos ácidos oléico (20-26%) e linoleico (52- 57%) (CHEN et al., 2014; DHAKAL et al., 2014; O'BRIEN, 2009). A contribuição deles no processo de oxidação deve-se as suas insaturações, pois a velocidade de auto-oxidação de um óleo está intimamente ligada ao número de ligações duplas presentes nas moléculas (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999; TANAJURA, 2012; ROMANO et al., 2014).

A hidrogenação, processo inventado em 1902 por Wilhelm Normann, tornou-se um processo de grande importância na fabricação de subprodutos do óleo de soja, tendo em vista que, este tem por objetivo reduzir o grau de insaturação para aumentar a estabilidade oxidativa e a temperatura de fusão (BRUNDIEK et al., 2012; KELLENS; HENDRIX, 1997). Ela promove o aumento do ponto de fusão dos óleos vegetais insaturados ou gorduras e conseqüente endurecimento (BENCKE, 2004).

O processo de hidrogenação, ocorre em um reator fechado sob pressão e com a presença de catalisadores metálicos, geralmente o níquel é o mais utilizado tendo em vista que é o que apresenta a melhor relação de custo/benefício (BENCKE, 2004; COVEY; WAN, 1991; JOVANOVIC, 1998; OLIVEIRA, 2008). A hidrogenação têm basicamente dois propósitos: o primeiro é de conferir uma maior e melhor estabilidade oxidativa ao óleo de soja aumentando a sua vida de prateleira e a segunda é a de converter o ponto de fusão dos óleos por necessidade do produto ou aumentar a sua aceitabilidade (O'BRIEN; FARR; WAN, 2000; PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013).

Em termos químicos, o processo de hidrogenação pode ser definido como sendo uma reação heterogênea que ocorre entre o hidrogênio, na sua fase gasosa, e um ácido graxo insaturado, na fase líquida, onde alguns ou todos os ácidos graxos insaturados são convertidos em ácidos graxos saturados resultando em alterações químicas e físicas (GUPTA, 2008).

O controle do processo de hidrogenação pode ser verificado mediante a realização da medida do ponto de fusão, do índice de iodo e do índice de gorduras sólidas (LATONDRESS, 1981; O'BRIEN, 2009). O índice de iodo ou *iodine value*, introduzido pela primeira vez por Arthur von Hübl em 1884, é um índice de qualidade com o qual se mede o grau de insaturação, ou seja, a quantidade de ligações duplas de um óleo ou gordura contida na cadeia carbônica de um éster (ARICETTI, 2010; KNOTHE, 2009; LEAL, 2008). Ele é definido como a massa (em gramas) de iodo que pode ser adicionada em 100 g de amostra. Este índice é baseado no fato de que o iodo e outros halogênios (Flúor, Cloro e Bromo) se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos (CECCHI, 2003). É dependente da massa da amostra analisada (ARICETTI, 2010).

O índice de iodo depende da composição do óleo, sendo útil no controle de qualidade, principalmente dos óleos Inter esterificados ou hidrogenados, pois a realização desses processos proporcionam alterações no índice de iodo (SANIBAL & MANCINI FILHO, 1998). Para Djamila et al., (2003) o índice de iodo relaciona-se com a quantidade de duplas ligações e no caso de gorduras hidrogenadas o seu índice é baixo devido ao menor número de duplas ligações.

2- OBJETIVOS E METAS

2.1. Objetivo geral

Comparar os valores do índice de iodo em gordura parcialmente hidrogenada de soja obtidos pelo método volumétrico (método de Wijs) e por cromatografia gasosa.

2.2. Objetivos específicos

- Obter o valor do índice de iodo através do método volumétrico;
- Comparar os resultados do índice de iodo obtidos por volumetria e por cromatografia gasosa.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Cromatografia gasosa

Os métodos cromatográficos têm vantajosas características na separação e avaliação de ácidos graxos (saturados e insaturados) e triacilgliceróis, é em complexas matrizes de produtos alimentícios, com uma alta semelhança nas estruturas químicas (CSERHÁTI et al., 2005). As aplicações cromatográficas utilizam informações derivadas de sinais analíticos do instrumento (e.g. área dos picos) que são amplamente utilizados para a classificação de óleos vegetais comestíveis e a detecção de suas adulterações (RUIZ SAMBLÁS et al., 2012).

3.2- Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos lipídeos e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Sob determinadas condições, o iodo pode ser introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triacilglicerol. Por essa razão, quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, maior será sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo (MENDONÇA et al, 2008).

Valores elevados para o índice de iodo podem indicar maior propensão à ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado. Os ácidos graxos contendo ligações duplas carbono-carbono reagem com o iodo, de modo que, quanto maior o número de insaturações maior é o índice de iodo, podendo ser expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido), em condições específicas de ensaio (IAL, 2008).

3.3- Oxidação de lipídios

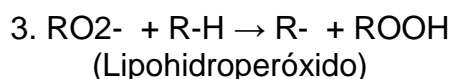
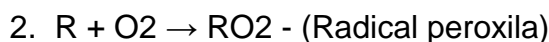
A oxidação lipídica decorre da interação de um iniciador com o oxigênio, que, uma vez ativado, pode reagir com o ácido graxo insaturado, ocorrendo a retirada de um átomo de hidrogênio do carbono metilênico adjacente (entre) à ligação dupla cis do ácido graxo insaturado, resultando na formação de radicais alílicos, segundo a reação (SEVANI & HOCHSTEIN. 1985; KANNER, 1994):

- Iniciação:



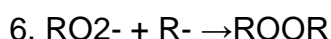
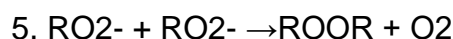
Uma vez iniciada, a reação segue em cadeia e somente termina quando estiverem esgotadas as reservas de ácidos graxos insaturados e oxigênio (KIRK, 1984). Assim sendo, a fase de propagação, que ocorre em seguida, é caracterizada por diversas reações:

- Propagação:



As reações de propagação levam à formação de diversos peróxidos, que podem ser mensurados, servindo como índice de oxidação lipídica seja em alimentos (GRAY, 1978; WANG et al., 1995) ou mesmo no organismo humano (HALLIWELL & CHIRICO, 1993). Entretanto, como os peróxidos são instáveis, sua mensuração é limitada às fases iniciais da oxidação lipídica, já que as reações continuam a ocorrer até a fase de terminação (SEVANI & HOCHSTEIN, 1985).

- Terminação:



Desta maneira, com o esgotamento dos substratos, as reações de propagação vão cessando e inicia-se a formação dos produtos finais. Deste modo, as reações de terminação têm como característica a formação de produtos finais estáveis ou não reativos. Os radicais alcoxila ($RO_2\cdot$), que participam de reações de decomposição, também podem sofrer oxidação, polimerização (reação 5) ou reagir com outros grupos alquila ($R\cdot$) (reação 6), reações químicas representativas da fase de terminação (KUBOW, 1992).

Os principais produtos finais da oxidação lipídica compreendem os derivados da decomposição de hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos. (ESTERBAUER, 1993)

3.4- Gordura hidrogenada e saúde

A gordura trans atua no organismo como a gordura saturada, elevando as lipoproteínas de baixa densidade (LDL), aumentando o colesterol e os riscos de doenças cardiovasculares (ASCHERIO et al, 1999; JUDD et al., 1994; LOUHERANTA et al., 1999). Tem sido correlacionada com a etiologia de várias disfunções metabólicas, como a inibição do metabolismo de ácidos graxos essenciais (LARQUE; ZAMORA; GIL, 2001; MARTIN et al., 2005).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) prioriza o controle no consumo de ácidos graxos trans com vistas à prevenção e tratamento de doenças coronarianas (WHO, 2006). O aumento do consumo de alimentos com níveis elevados de ácidos graxos trans pode, além das implicações nutricionais relatadas, ter como consequência direta a redução da ingestão de ácidos graxos essenciais, favorecendo o desenvolvimento de síndromes relacionadas à deficiência destes ácidos graxos (MARTIN et al., 2006).

4-MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coleta das amostras

A coleta das amostras de gordura de soja parcialmente hidrogenada foi realizada em uma indústria de processamento de óleos e gorduras vegetais do sul do Brasil, mas especificamente na cidade de Campo Mourão, Paraná.

As amostras (Tabela 1) foram coletadas na linha de produção dessa empresa diretamente no reator de hidrogenação desde o tempo zero e em intervalos de cinco minutos até o fim do processo. Após coletadas, as amostras foram armazenadas em frasco de boro-silicato âmbar e em seguidas conservadas a $-18,0^{\circ}\text{C}$ até a realização das análises.

Tabela 1 – Descrição das amostras coletadas.

| Produto | Batelada | Código | Índice de iodo desejado (g I_2 /100g óleo)* | Amostras** | Tempo final de reação (min) |
|---------|----------|--------|--|------------|--------------------------------|
| A | 1 | PA1B | 60 | 8 | 35 |
| A | 2 | PA2B | 60 | 9 | 40 |
| B | 1 | PB1B | 80 | 6 | 25 |
| B | 2 | PB2B | 80 | 7 | 30 |
| B | 3 | PB3B | 80 | 8 | 33 |

* Valor pré-estabelecido pela indústria como indicativo do fim da reação.

** As amostras foram coletadas a cada 5 minutos a partir do tempo zero, ao fim da reação uma amostra também foi coletada.

(Fonte: Autoria Própria)

O reator onde se coletou as amostras opera em batelada com capacidade total de 22 toneladas operando na seguinte condição: temperatura inicial de 140°C e final de 210°C ; pressão entre 1,5 e 3,0 bares; velocidade de agitação de 60 Hz; vazão de hidrogênio entre 3300 a 3900 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; adição de catalisador níquel entre 0,02 a 0,07% em relação a quantidade de óleo utilizada.

4.2. Remoção do níquel

Foram pesados 60,0g de amostra que em seguida foi aquecida até 65°C e posteriormente filtrada à vácuo com papel filtro qualitativo Whatman® n°42. As amostras de gordura sem níquel foram armazenadas em frascos âmbar com tampa e armazenadas a $-18,0^{\circ}\text{C}$ para análise no Cromatógrafo Gasoso e método de Wijs.

4.3. Determinação do índice de iodo pelo método instrumental

A determinação do índice de iodo pelo método instrumental foi realizada previamente e está descrita em detalhes em Sanchez et al. (2017). Abaixo segue uma descrição resumida do processo adotado.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME-do inglês Fatty Acids Methyl Esters) foram obtidos por transesterificação. Para a quantificação foi utilizado o padrão interno tricosanoato de metila C23:0 (No. T9900 Sigma-Aldrich Co.llc, Saint Louis - MO, EUA) preparado na concentração de 1,0 mg. mL⁻¹ em iso-octano.

As análises cromatográficas foram conduzidas em um cromatógrafo gasoso modelo Shimadzu GC-2010 Plus AF (Shimadzu Co., Kyoto, Japão) com auto injetor AOC 20i (Shimadzu Co., Kyoto, Japão) equipado com injetor capilar Split/Splitless, detector de ionização por chama (FID – do inglês Flame Ionization Detector) e controlador automático de fluxo e pressão e gases. Realizou-se a identificação dos ácidos graxos por meio de comparação dos tempos de retenção com padrões autênticos de ésteres metílicos de ácidos graxos, utilizando os padrões No. 18919-1AMP Supelco e CRM47885 TraceCERT (Sigma-Aldrich, Bellefonte – PA, EUA) e o padrão FAMQ-005 (AccuStandart, New Heaven – Connecticut, EUA) preparado na concentração de 1,0 mg mL⁻¹ em iso-octano.

Utilizou-se uma coluna capilar modelo BPX-70 (60m x 0,25mm d.i. x 0,25µm espessura do filme, SGE Palo Alto, CA, USA) com fase 70% cianopropil polisilfenileno-siloxano otimizada para FAME. Injetou-se o volume de 1,0 µL de amostra contendo os ésteres metílicos em iso-octano. As condições operacionais do CG foram: temperaturas do detector FID de 240°C e injetor de 230°C com divisão de amostra 1:50. A temperatura inicial da coluna foi de 160°C por 2,0 minutos logo foi aumentada a uma taxa de 2°C min⁻¹ até 170°C mantida por 2,0 minutos, na sequência foi realizado a primeira rampa a 4°C min⁻¹ até 180°C por 4,0 minutos e logo a segunda rampa a 10°C min⁻¹ até 235°C mantendo esta temperatura durante 9,0 minutos. O gás de arraste foi H₂ (hidrogênio) de alto grau de pureza com fluxo de 1,24 mL min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm s⁻¹. O gás auxiliar (make-up) foi N₂ (nitrogênio) a 30,0 mL min⁻¹. A chama do FID foi produzida com H₂ (30,0 mL min⁻¹) e ar sintético (300,0 mL min⁻¹) de alto grau de pureza. As análises foram realizadas em triplicatas.

O índice de iodo pelo método instrumental foi calculado utilizando os percentuais (% em massa) dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) da amostra e os respectivos coeficientes dos ácidos palmitoléico (C16:1), oleico (C18:1), linoleico

(C18:2), linolênico (C18:3), gadolêico (C20:1) e erúico (C22:1). Utilizou-se a equação geral (1) para o cálculo do índice de iodo em misturas de perfil ácido graxo.

$$Indice\ de\ Iodo_{amostra} = \sum_{100} \times \frac{A_{AG} \times 253,81 \times DL}{M_{AG}} \quad Eq. 1$$

Onde, A_{AG} é a proporção (%) do ácido graxo na mistura, M_{AG} é a massa molecular do ácido graxo, DL é o número de duplas ligações do ácido graxo, e 253,81 E a massa atômica de dois átomos de iodo (KNOTHE, 2007). A partir da equação geral (1), outra equação (2) foi obtida da metodologia da AOCS Cd 1c-85 com os respectivos ácidos graxos insaturados previstos pela mesma e os seus coeficientes, para obter o índice de iodo a partir dos ácidos graxos livres de acordo com a equação (2).

$$IV = [(\% AP \times 0,9976) + (\% AO \times 0,8986) + (\% ALE \times 1,810) + (\% ALI \times 2,735) + (\% AG \times 0,8175) + (\% AE \times 0,7497)] \quad Eq. 2$$

Onde, **IV** é o índice de iodo; **AP** é o ácido palmitoléico (C16:1); **AO** é o ácido oleico (C18:1); **ALE** é o ácido linoleico (C18:2); **ALI** é o ácido linolênico (C18:3); **AG** é o ácido gadolêico (C20:1) e; **AE** é o ácido erúico (C22:1). E o índice de iodo resultará na quantidade de iodo (g) a cada 100g de óleo (g I_2 /100g óleo).

4.4. Determinação do índice de iodo pelo método Wijs (método volumétrico)

A determinação do índice de iodo foi realizada pelo método da (AOCS, 1995) AOCS Cd 1-25. Uma quantidade de amostra foi pesada em erlenmeyer de 500 mL com tampa de acordo com o índice de iodo esperado (Tabela 2).

Tabela 2 – Quantidade de amostra a ser pesada de acordo com o índice de iodo esperado.

| Índice de Iodo Esperado (g de iodo/100g de óleo) | Massa da Amostra* (gramas) |
|--|----------------------------|
| < 3 | 10 g |
| 3 | 10,576 g |
| 10 | 3,1730 g |
| 20 | 1,5865 g |
| 40 | 0,935 g |
| 60 | 0,5288 g |
| 80 | 0,3966 g |
| 100 | 0,3173 g |
| 120 | 0,2644 g |

*Para determinação da massa da amostra para valores não citados na tabela utiliza-se interpolação linear. (Fonte: AOCS,1995)

Em seguida foram pipetados 10 mL de ciclohexano e 25 mL de solução de Wijs. O erlenmeyer foi então tampado e levado para ambiente escuro por 30 minutos. Decorrido o tempo mencionado acima foram adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% além de 100 mL de água destilada recém fervida e fria. A solução foi agitada com agitador magnético à 500 rpm e titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até que a coloração amarela da amostra tenha aparecido. Então foram pipetados 2mL de amido 0,5% continuando a titulação até que a coloração azul já tenha desaparecido. Foi realizado prova do branco onde todos os procedimentos são iguais, porém sem amostra. O índice de iodo foi encontrado pela equação 3.

$$IV = \frac{(B - S) \times N \times 12,69}{W} \quad \text{Eq.3}$$

onde **IV** é o índice de iodo; **B** é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco em mililitros; **S** é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra em mililitros; **N** é a normalidade do tiosulfato de sódio, expressa em equivalente-grama (eg) ; **W** é a massa da amostra em gramas;**12,69** fator proveniente dos valores de K (2 elétrons transferidos) e MI_2 (253,8 g/mol). E o índice de iodo resultará na quantidade de iodo (g) a cada 100g de óleo ($g I_2/100g$ óleo). As análises de índice de iodo foram realizadas em triplicata para cada amostra.

4.5. Análises estatísticas

Os resultados médios das determinações de índice de iodo, tanto do método instrumental como do volumétrico, foram submetidos à análise de variância fatorial (two-way ANOVA) com nível de 5% de significância, e as médias comparadas pelo Teste de Tukey, através da ferramenta computacional Statistica 7.1 (StatSoft, Tulsa, USA). Com o mesmo software também foi calculado o coeficiente de correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos utilizados.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta as médias e desvios padrões das amostras analisadas em triplicatas, tanto pelo método instrumental quanto pelo método volumétrico.

É possível observar na Tabela 3 uma discordância entre alguns dos valores obtidos pelos diferentes métodos de determinação do índice de iodo utilizados. Também é possível observar que o método por titulação resulta em maiores valores para o desvio padrão. Para uma comparação mais detalhada dos valores, optou-se por uma análise individual de cada produto analisado.

Tabela 3. Comparação entre os métodos de determinação do índice de iodo ($\text{g I}_2 \text{ 100 g}^{-1}$ de óleo, média \pm desvio padrão): cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID) e titulação (TIT).

| Produto | PA1B | | PA2B | | PB1B | | PB2B | | PB3B | |
|---------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | GC-FID | TIT | GC-FID | TIT | GC-FID | TIT | GC-FID | TIT | GC-FID | TIT |
| 0 | 125,84 \pm 0,14 | 117,24 \pm 3,6 | 125,66 \pm 0,08 | 117,24 \pm 3,33 | 125,68 \pm 0,27 | 123,29 \pm 6,04 | 130,47 \pm 0,24 | 127,4 \pm 5,04 | 129,65 \pm 0,77 | 126,73 \pm 7,75 |
| 5 | 117,17 \pm 0,15 | 114,62 \pm 5,6 | 119,62 \pm 0,15 | 105,99 \pm 7,56 | 117,34 \pm 0,27 | 114,42 \pm 3,54 | 126,32 \pm 0,25 | 104,2 \pm 3,72 | 126,65 \pm 0,23 | 130,08 \pm 8,73 |
| 10 | 109,16 \pm 6,06 | 112,7 \pm 3,53 | 112,53 \pm 0,27 | 112,2 \pm 9,34 | 110,5 \pm 0,56 | 115,91 \pm 2,18 | 119,82 \pm 0,75 | 102,03 \pm 2,1 | 121,3 \pm 0,11 | 111,9 \pm 5,33 |
| 15 | 99,6 \pm 0,11 | 109,69 \pm 8,2 | 101,97 \pm 1,94 | 99,77 \pm 8,13 | 101,94 \pm 0,52 | 108,85 \pm 3,34 | 110,47 \pm 0,53 | 113,32 \pm 3,7 | 116,08 \pm 0,53 | 116,9 \pm 10,38 |
| 20 | 95,2 \pm 0,61 | 98,85 \pm 0,40 | 90,12 \pm 0,15 | 106,73 \pm 3,31 | 90,9 \pm 0,22 | 80,01 \pm 7,18 | 101,14 \pm 0,11 | 105,11 \pm 2,4 | 107,34 \pm 0,35 | 115,27 \pm 5,02 |
| 25 | 88,63 \pm 0,15 | 103,0 \pm 1,53 | 78,87 \pm 0,37 | 103,34 \pm 4,01 | 83,35 \pm 0,03 | 88,75 \pm 10,81 | 92,47 \pm 0,28 | 89,7 \pm 3,27 | 99,06 \pm 0,44 | 94,18 \pm 5,77 |
| 30 | 74,73 \pm 0,06 | 99,79 \pm 4,12 | 77,52 \pm 0,38 | 87,72 \pm 11,97 | - | - | 83,36 \pm 0,12 | 87,72 \pm 2,19 | 89,22 \pm 0,27 | 97,33 \pm 8,27 |
| 33 | - | - | - | - | - | - | - | - | 82,90 \pm 0,24 | 87,77 \pm 2,55 |
| 35 | 59,6 \pm 0,73 | 65,5 \pm 10,2 | 63,07 \pm 2,69 | 96,09 \pm 4,48 | - | - | - | - | - | - |
| 40 | - | - | 59,98 \pm 0,36 | 61,18 \pm 2,71 | - | - | - | - | - | - |

GC-FID: cromatografia gasosa com detector por ionização de chama; TIT: titulação; PA1B: produto A 1ª batelada; PA2B: produto A 2ª batelada; PB1B: produto B 1ª batelada; PB2B: produto B 2ª batelada; PB3B: produto B 3ª batelada. (Fonte: Autoria Própria)

A Tabela 4 mostra os resultados da ANOVA para o produto A na 1ª batelada (PA1B). Nessa batelada foram coletadas oito amostras e a hidrogenação foi finalizada após trinta e cinco minutos.

Tabela 4. Tabela de ANOVA para as amostras PA1B

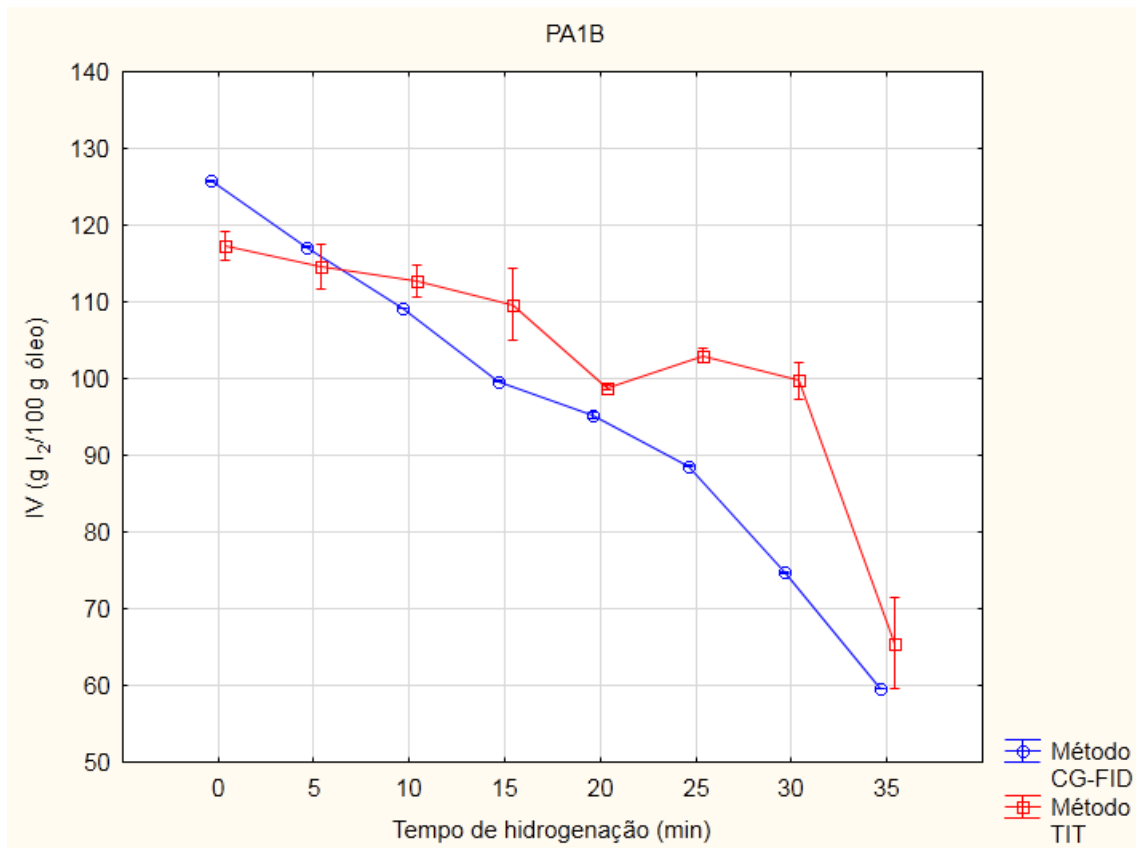
| FV | SQ | GL | QM | F | p-valor |
|----------------|-----------------|-----------|-----------|----------|-----------------------|
| Tempo | 14673,30 | 7 | 2096,20 | 138,68 | $< 10^{-6}$ |
| Método | 436,40 | 1 | 496,40 | 32,84 | $2,00 \times 10^{-6}$ |
| Tempo x Método | 1119,30 | 7 | 159,90 | 10,58 | $1,00 \times 10^{-6}$ |
| Resíduo | 483,70 | 32 | 15,10 | | |
| Total | 16772,60 | 47 | | | |

FV: fonte de variação; SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: valor de F calculado. (Fonte: Autoria Própria)

De acordo com a Tabela 4 existe diferença dos índices de iodo em relação ao tempo e método como pode ser observado pelo resultado de p-valor ($p < 0,05$). O efeito da interação tempo x método também foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$), ou seja, os métodos apresentam uma diferença que varia conforme muda o tempo de amostragem das gorduras analisadas.

A Figura 1 apresenta um comparativo entre os valores observados para cada tempo de hidrogenação das amostras PA1B. Nota-se que só foram obtidos valores iguais para os tempos de hidrogenação 5 e 35 minutos. Destaca-se que os desvios padrões foram mais elevados para o método volumétrico que também geralmente resultou em valores mais elevadas para o índice de iodo. A correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos foi de apenas 0,86.

Figura 1. Gráfico comparativo para as amostras PA1B.



(Fonte: Autoria Própria)

A Tabela 5 mostra os resultados da ANOVA para as amostras do produto A e 2ª batelada (PA2B). Nessa batelada foram coletadas nove amostras e a hidrogenação foi finalizada após quarenta minutos. Para o produto A o tempo de hidrogenação foi controlado pela indústria para obter uma gordura com índice de iodo em torno de 60 g I₂ 100 g⁻¹ de óleo.

Tabela 5. Anova para amostra PA2B

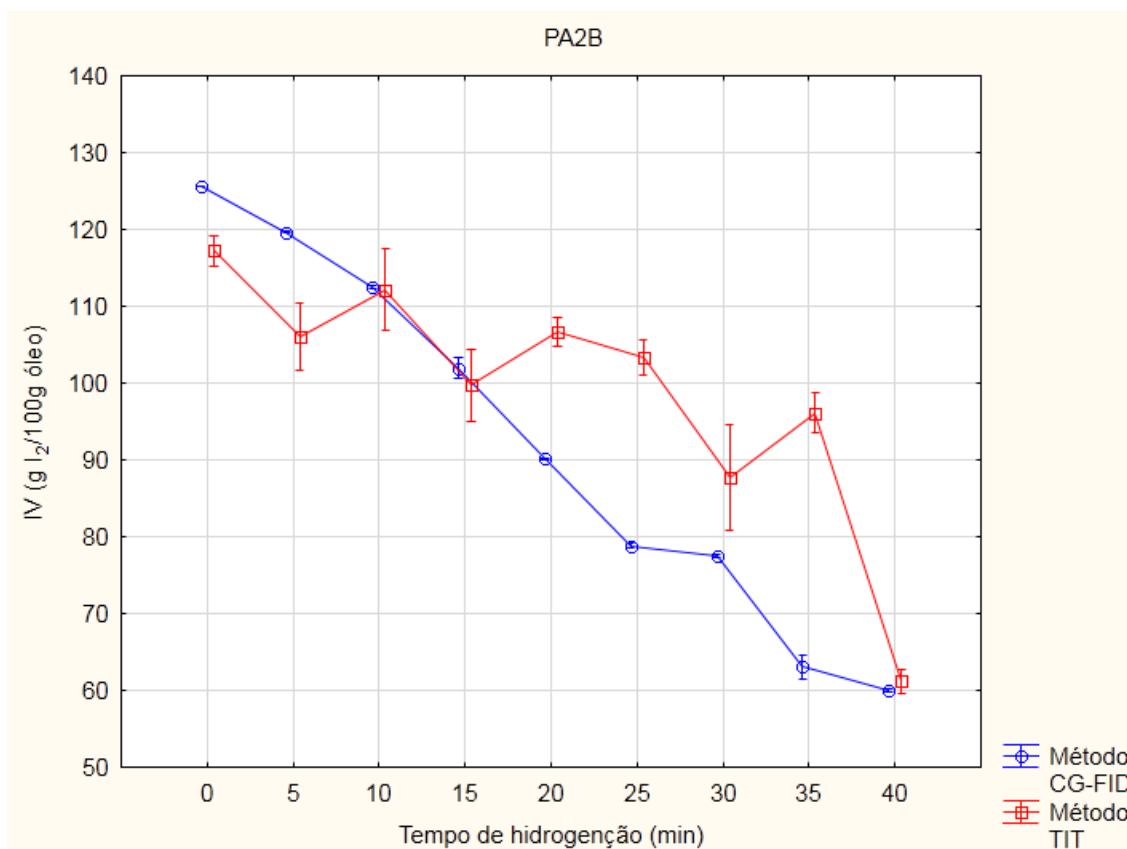
| FV | SQ | GL | QM | F | p |
|----------------|----------|----|---------|-------|-------------------------|
| Tempo | 17714,60 | 8 | 2214,30 | 92,04 | < 10 ⁻⁶ |
| Método | 618,60 | 1 | 618,60 | 25,71 | 1,20 x 10 ⁻⁵ |
| Tempo x Método | 2878,90 | 8 | 359,90 | 14,96 | < 10 ⁻⁶ |
| Resíduo | 866,10 | 36 | 24,10 | | |
| Total | 22078,10 | 53 | | | |

FV: fonte de variação; SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: valor de F calculado. (Fonte: Autoria Própria).

Analisando a Tabela 5 pode-se concluir que os efeitos do tempo, método e a interação tempo x métodos são estatisticamente significativos ($p < 0,05$).

Na Figura 2 observa-se o comparativo entre o método instrumental e volumétrico para as amostras PA2B. Destaca-se os valores do índice de iodo são iguais apenas nos tempos de hidrogenação de 10, 15 e 40 minutos. Novamente os desvios padrões do método volumétrico são maiores, assim como, os valores médios do índice de iodo são, geralmente mais elevados. O valor da correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos foi de apenas 0,73.

Figura 2. Gráfico comparativo para as amostras PA2B.



(Fonte: Autoria Própria)

A Tabela 6 mostra os resultados da ANOVA para as amostras do produto B e 1ª batelada (PB1B). Para esse produto foram coletadas seis amostras e a hidrogenação foi finalizada após vinte e cinco minutos. Para o produto B a indústria desejava uma gordura com índice de iodo em torno de 80 g I₂ 100 g⁻¹ de óleo.

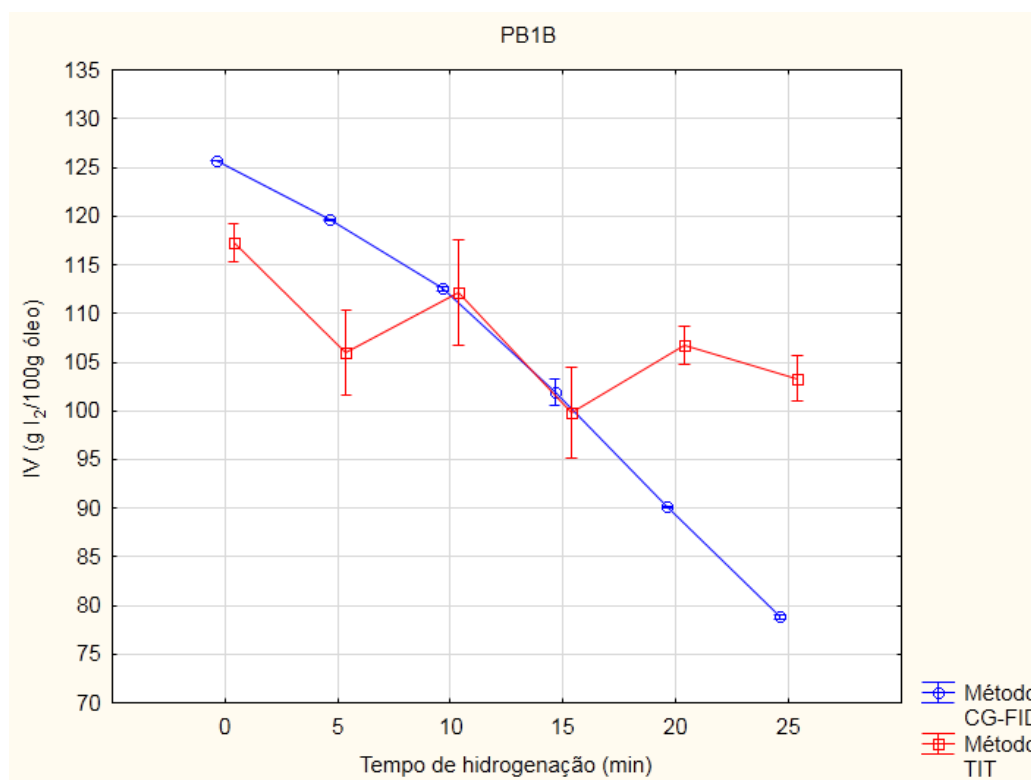
Tabela 6. ANOVA para as amostras PB1B.

| FV | SQ | GL | QM | F | p |
|----------------|---------|----|--------|-------|-----------------------|
| Tempo | 3784,10 | 5 | 756,80 | 35,68 | $< 10^{-6}$ |
| Método | 68,10 | 1 | 68,10 | 3,21 | 0,086 |
| Tempo x Método | 1636,20 | 5 | 327,20 | 15,43 | $1,00 \times 10^{-6}$ |
| Resíduo | 509,10 | 24 | 21,20 | | |
| Total | 5997,60 | 35 | | | |

FV: fonte de variação; SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: valor de F calculado. (Fonte: Autoria Própria)

Analisando os valores de p na Tabela 6, somente há diferença significativa ($p < 0,05$) no índice de iodo entre os tempos de hidrogenação e que o efeito de interação é significativo. Porém, de maneira geral, não há diferença ($p > 0,05$) entre os métodos. Por outro lado, a Figura 3 ilustra que apenas para os tempos de hidrogenação de 10 e 15 minutos os resultados foram semelhantes. A Figura 3 deixa bem evidente o efeito significativo da interação tempo x método, além disso, o valor da correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos foi baixo ($r = 0,48$).

Figura 3. Gráfico comparativo das amostras PB1B.



(Fonte: Autoria Própria)

A Tabela 7, mostra os resultados da ANOVA para as amostras do produto B e 2ª batelada (PB2B). Foram coletadas sete amostras para esse produto que teve a hidrogenação interrompida após 30 minutos.

Tabela 7. ANOVA para as amostras PB2B.

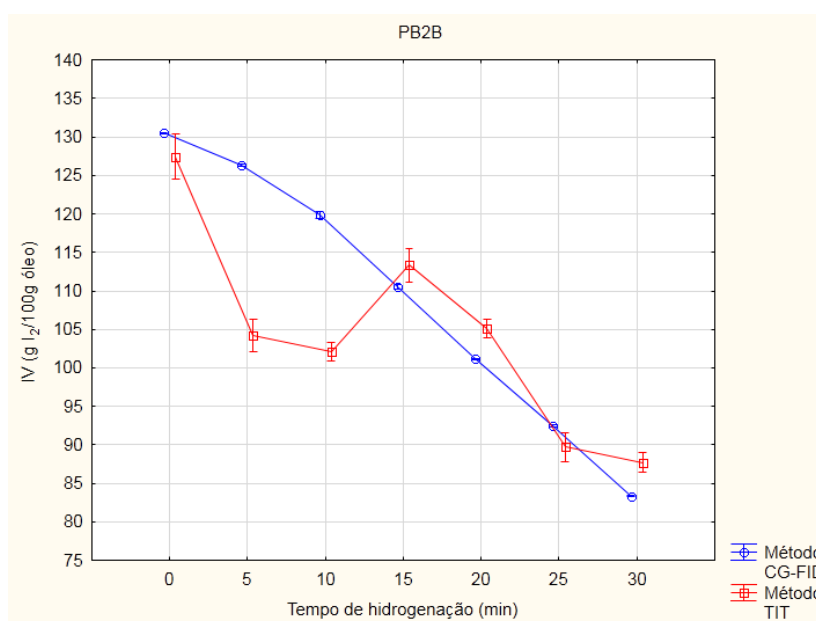
| FV | SQ | GL | QM | F | p |
|----------------|---------|----|---------|--------|-------------|
| Tempo | 7901,20 | 6 | 1316,90 | 231,99 | $< 10^{-6}$ |
| Método | 256,10 | 1 | 256,10 | 45,11 | $< 10^{-6}$ |
| Tempo x Método | 1042,70 | 6 | 173,80 | 30,61 | $< 10^{-6}$ |
| Resíduo | 158,90 | 28 | 5,70 | | |
| Total | 9358,90 | 41 | | | |

FV: fonte de variação; SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: valor de F calculado. (Fonte: Autoria Própria)

Observando os valores de p na Tabela 7, é possível notar que todos os valores são estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Portanto, conclui-se que os efeitos do tempo, método e da interação entre métodos e tempo são significativos.

Na Figura 4, comparativo entre os métodos ao longo do tempo de hidrogenação, observa-se que os valores são iguais apenas nos tempos 0, 5 e 25 minutos. Foi obtido uma correlação de 0,77 entre os valores obtidos pelos dois métodos analisados.

Figura 4. Gráfico comparativo para as amostras PB2B.



(Fonte: Autoria Própria)

Para o produto B e 3ª batelada foram coletadas oito amostras e a hidrogenação foi interrompida após 33 minutos. Na Tabela 8 é possível observar que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os métodos. Porém, existe diferença ao longo do tempo de hidrogenação e o efeito de interação entre tempo e método é significativo ($p < 0,05$).

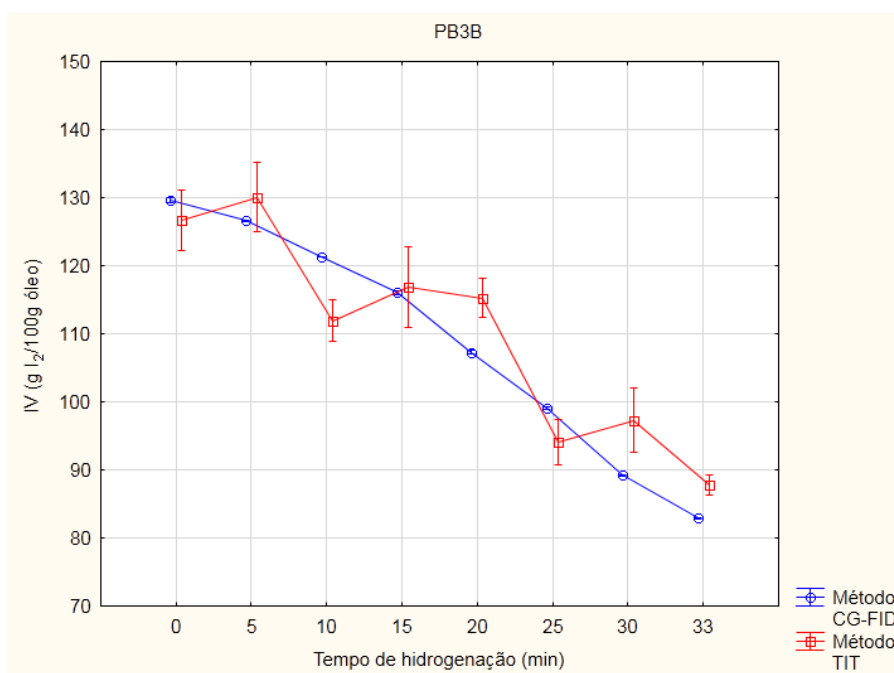
Tabela 8. ANOVA para as amostras PB3B.

| FV | SQ | GL | QM | F | p |
|----------------|----------|----|---------|-------|-------------|
| Tempo | 10924,90 | 7 | 1560,70 | 61,33 | $< 10^{-6}$ |
| Método | 11,90 | 1 | 11,90 | 0,47 | 0,50 |
| Tempo x Método | 416,20 | 7 | 59,50 | 2,34 | 0,048 |
| Resíduo | 814,30 | 32 | 25,40 | | |
| Total | 12167,30 | 47 | | | |

FV: fonte de variação; SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: valor de F calculado. (Fonte: Autoria Própria)

Na Figura 5, observa-se os valores comparativos dos índices de iodo para as amostras PB3B. Foram observados valores iguais ($p > 0,05$) nos tempos 0, 5, 15 e 25 minutos. Para esse produto foi obtida uma correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos utilizados de 0,86.

Figura 5. Gráfico comparativo entre as amostras PB3B.



(Fonte: Autoria Própria)

6- CONCLUSÃO

A comparação entre os métodos instrumental e volumétrico mostrou que houve diferença significativa entre eles na maioria das amostras. Comparando os valores teóricos com os experimentais pode-se concluir que o método instrumental foi mais preciso. A utilização do método volumétrico, apesar de apresentar um custo menor, necessita de um treinamento maior do analista para se obter resultados similares aos obtidos pela cromatografia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (AOCS), A. O. C. S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' society**. 4th. ed. Champaign, IL: AOCS, 1995.
- ASCHERIO, A. et al. **Trans fatty acids and coronary heart disease**. New England Journal of Medicine, v. 340, n. 25, p. 1994-1998, 1999.
- ARICETTI, J. A. “ **Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel** ”. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2010.
- BENCKE, S. G. **Modelagem e simulação do processo de hidrogenação de óleo de soja em um reator de recirculação (tipo loop)**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2004.
- BONATO, E. R.; BONATO, A. L. V. **A soja no Brasil: história e estatística**. EMBRAPA-CNPSo. Documentos, v. 21, p. 61, 1987.
- BRUNDIEK, H. B. et al. **Creation of a lipase highly selective for trans fatty acids by protein engineering**. Angewandte Chemie - International Edition, v. 51, n. 2, p. 412–414, 2012.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ª ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003.
- CHEN, Y. et al. **Macronutrients and Micronutrients of Soybean Oil Bodies Extracted at Different pH**. Journal of Food Science, v. 79, n. 7, p. C1285–C1291, 2014.
- COVEY, J. E.; WAN, P. J. **Hydrogenation of oxidized soybean oil**. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 68, n. 5, p. 337–338, 1991.
- CSERHÁTI, T. et al. **Chromatography in authenticity and traceability tests of vegetable oils and dairy products: a review**. Biomedical Chromatography, v. 19, n. 3, p. 183–190, abr. 2005.
- DHAKAL, K. H. et al. **Variation of unsaturated fatty acids in soybean sprout of high oleic acid accessions**. Food Chemistry, v. 164, p. 70–73, 2014.
- DJAMILA, A. et al. **Influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e índice de iodo**. Brasil Alimentos, n. 20, p. 35–37, 2003.
- DUTTON, H. J. et al. **The Flavor Problem of :Soybean Oil. VIII. Linolenic Acid**. the journal of the american oil chemists' society, p. 115–118, 1951.
- ESTERBAUER, H. **Cytotoxicity and genotoxicity of lipid-oxidation products**. American Journal of Clinical Nutrition, Bethesda, v.57, n.5, p.S779-S786, 1993. Supplement.
- EVANS, C. D. et al. **Flavor Evaluation of Natural Soybean Oils of High and Low Linolenate Content**. the journal of the american oil chemists' society, v. 42, p. 736–738, 1965.
- FIGUEIREDO, P. A. M. et al. **Características morfoanatómicas doliaves de dois cultivares transgênicos de soja**. Revista Mirante, v. 7, p. 111–120, 2014.
- GRAY, J.I., GOMAA, E.A., BUCKLEY, D.J. **Oxidative quality and shelf life of meats**. Meat Science, Essex, v.43, n.1, p.S111-S123, 1996. Supplement.

- GUPTA, M. K. **Practical Guide to Vegetable oil Processing**. Urbana, IL: AOCS Press, 2008.
- HALLIWELL, B., CHIRICO, S. **Lipid peroxidation: its mechanism, measurement, and significance**. American Journal of Clinical Nutrition, Bethesda, v.57, n.5, p.S715-S725S, 1993.Supplement.
- HESLER, L. S. **Resistance to soybean aphid among wild soybean lines under controlled conditions**. Crop Protection, v. 53, p. 139–146, 2013.
- IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos**/coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuete Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008p. 1020.
- JOVANOVIC, D. **Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil**. Catalysis Today, v. 43, n. 1–2, p. 21–28, 1998.
- KANNER, J. **Oxidative processes in meat and meat products: quality implications**. Meat Science, Essex, v.36, n.1/2, p.169-189, 1994.
- KELLENS, I. M. J.; HENDRIX, M. **Desarrollos en la modificación de grasas: características y beneficios de las combinaciones de hidrogenación-interesterificación-fraccionamiento**. Colômbia: Grupo de Smet Bélgica, 1997.
- KIRK, J.R. **Biological availability of nutrients in processed foods**. Journal of Chemical Education, v.61, n.4, p.364-367, 1984
- KNOTHE, G. **Arthur von Hübl and the Iodine Value**. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/history/Hubl/index.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2015.
- KUBOW, S. **Lipid oxidation products in food and atherogenesis**. Nutrition Reviews, New York, v.51, n.2, p.33-40, 1993.
- LATONDRESS, E. G. **Formulation of products from soybean oil**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 58, n. 3, p. 185–187, 1981.
- LARQUE, E.; ZAMORA, S.; GIL, A. **Dietary trans fatty acids in early life: a review. Early Human Development**, v. 65, n. 2, p. 31-41, 2001.
- LEAL, R. V. P. **Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2008.
- LOUHERANTA, A. M. et al. **A high-trans fatty acid diet and insulin sensitivity in young healthy women. Metabolism: clinical and experimental**, v. 48, n. 7, p. 870-875, 1999.
- MARTIN, C. A. et al. **Trans Polynsaturated Fatty Acid Contents in Brazilian Refined Soybean Oil**. Analytical Sciences, v. 22, n. 4, p. 631, 2006.
- MENDONÇA, M. A. et al. **Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal** *Comunicação em Ciências da Saúde, Brasília*, v. 19, n. 2, p. 115-112, 2008
- MINTZ, S. W.; TAN, C. B. **BEAN-CURD CONSUMPTION IN HONG KONG - Use and history of soybean products**. Ethnology, v. 40, n. 2, p. 113–116, 2001.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils - Formulating and Processing for Applications**. 3ª ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

O'BRIEN, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. (EDS.). **Introduction to Fats and Oil Technology**. 2nd. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2000.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel suportados em sílica Mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008.

PHILIPPAERTS, A.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. **Is there still a Future for Hydrogenated Vegetable Oils?** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 20, p. 5220–5226, 10 maio 2013.

PIROLLA, M. L.; BENTO, R. M. **O Brasil e a Soja : Sua História e as Implicações**. [s.l.] Centro Universitário Eurípides de Marília - UNIVEM, 2008.

ROMANO, A. F. **Potencial antioxidante do extrato etanólico de semente de chia adicionado em óleo de soja**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), 2014.

RUIZ-SAMBLÁS, C. et al. **Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools**. *Journal of Chromatography B*, v. 910, p. 71–77, 1 dez. 2012.

SANCHEZ, J. L. **Monitoramento da hidrogenação industrial do óleo de soja empregando cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho médio e análise multivariada**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

SANCHEZ, J. L., Benedito, S., Pereira, G., Casarin, P., Lima, D., & Possebon, G. (2017). **Mid-infrared spectroscopy and support vector machines applied to control the hydrogenation process of soybean oil**, *243(8)*, 1447–1457. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-2855-9>

SANIBAL, A. E. A.; MANCINI FILHO, J. **Alterações Físicas , Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura**. *Food Ingredients*, p. 48–54, 1998.

SEVANI, A., HOCHSTEIN, P. **Mechanisms and consequences of lipid peroxidation in biological systems**. *Annual Reviews of Nutrition*, Palo Alto, v.5, p.365-390, 1985.

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.

TANAJURA, A. S. et al. **Prospecção Tecnológica sobre métodos para determinação da oxidação de óleos e biocombustíveis com ênfase em métodos óticos**. *ProspeCT&I - Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica*, v. 5, n. 3, p. 141–151, 2012.

USDA. **World Agricultural Supply and Demand Estimates**. United States Department of Agriculture, p. 1–40, 2015.

WARNER, K. **Oxidative and flavor stability of tortilla chips fried in expeller pressed low linoleic acid soybean oil**. *Journal of Food Lipids*, v. 16, p. 133–147, 2009.

WHO - **WORLD HEALTH ORGANIZATION**. **Nutrition**. Science-Policy. 1995. WHO and FAO Joint Consultation: fats and oils in human nutrition. New York: Nutrition Reviews. Disponível em: <<http://www.who.int/>>. Acesso em: 20 July 2017.