

Aqui tem Química: Supermercado Parte I. Óleos e Gorduras

There is Chemistry Here: Supermarket Part I. Oils and Fats

Patricia G. Ferreira,^a Luana da Silva M. Forezi,^b Fernando de C. da Silva,^b Vitor F. Ferreira^{a,c,*}

^aUniversidade Federal Fluminense, Programa de Pós-graduação em ciências Aplicadas à Saúde, Faculdade de Farmácia, Departamento de Tecnologia Farmacêutica, CEP 24241-000, Niterói-RJ, Brasil.

^bUniversidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

^cUniversidade Federal Fluminense, Faculdade de Farmácia, Departamento de Tecnologia Farmacêutica, CEP 24241-000, Niterói-RJ, Brasil.

*E-mail: vitorferreira@id.uff.br

Recebido em: 22 de Fevereiro de 2021

Aceito em: 28 de Junho de 2021

Publicado online: 22 de Outubro de 2021

This paper is a contribution to the understanding of different compounds extracted from nature and that can be easily found on supermarkets. Therefore, able to contribute to the economy, well-being and quality of life. Vegetable fats and oils are mainly produced by vegetables and are stored in fruits and seeds. Vegetable oil, for example, has one of the largest commercial interests and can be used for cooking, fuels, in the pharmaceutical area, as additives for feed, among others. Fats and oils belong to the chemical class of lipids and the main difference lies in the physical state. These are relatively complex mixtures of triacylglycerols. The main objective of this paper is to describe triglycerides class, highlighting the methods of obtaining crude oils and obtaining fatty acids from oils. Additionally, quality control parameters, contribution to the pharmaceutical industry and biodiesel production will be addressed.

Keywords: triglycerides; biodiesel; lipids.

“Finalmente, milhares de anos depois do início da domesticação de animais e da produção de alimentos, os animais também começaram a ser usados para obtenção de leite e lã, bem como para arar a terra e como meio de transporte. Assim, as plantações e os animais dos primeiros agricultores do Crescente Fértil atendiam às necessidades econômicas básicas da humanidade: carboidratos, proteínas, gorduras, roupas, tração e transporte”. Jared M. Diamond em Armas, germes e aço: os destinos das sociedades (2017).

1. Introdução

Um supermercado ou hipermercado são tipos de empreendimentos comerciais caracterizados como lojas self-service que oferece uma seleção ampla de produtos que varia de frutas, legumes, carnes, alimentos processados, produtos de higiene até material de uso doméstico. Normalmente são organizados em seções específicas sem muitas das vezes terem um critério racional. Esses empreendimentos têm uma variedade grande de produtos químicos que poderiam ser usados como temas capazes de ensinar como a química está presente em tudo. Em realidade tudo que tem dentro desses estabelecimentos, desde as embalagens aos produtos agropecuários, tem química de alta qualidade oriunda de pesquisas avaliadas por pares e publicadas em revistas especializadas. Aqui não estamos falando da tal química ruim que alguns costumam se referir de forma pejorativa, e sim, da química que melhora a qualidade de vida, da qual sem ela não conseguiríamos sobreviver (Figura 1).



Figura 1. Exemplos de produtos encontrados nos supermercados

Esse artigo de divulgação é a primeira parte de uma série de outros que mostrarão diversas classes de compostos extraídos na natureza, que podem ser facilmente encontradas nos supermercados e que são fundamentais para a economia e o bem-estar. Em especial serão abordados os lipídios ou matérias-graxas, com ênfase nas gorduras e óleos vegetais, produzidos principalmente por plantas e armazenados em sementes e frutos. Os óleos vegetais são triglicerídeos extraídos das plantas e animais e sua extração tem sido uma prática comum em várias culturas desde os primórdios dos tempos na revolução agrícola¹ e, de igual forma, o óleo vegetal continua sendo usado para cozinhar, como aditivo para rações, combustível e ingrediente para sabonetes, velas, perfumes e outros produtos de higiene pessoal. Nos últimos anos, escavações arqueológicas encontraram evidências da produção de azeite em Israel que datam de 8.000 anos atrás² ficando evidente a importância desses produtos naturais desde os primórdios da humanidade.

A produção global dos óleos vegetais e gordura experimentou um crescimento constante. Desde 2000, a produção global anual dos óleos vegetais aumentou aproximadamente 5 %/ano, indo de 90,5 Mt (2000) para 203,9 Mt (2020) (1 megatonelada = 1.000.000.000 kg).³ Estes materiais são muito importantes para a economia de um país, para a produção de diversos insumos para as indústrias químicas/farmoquímicas e, devido ao seu custo ser relativamente baixo, também são muito atrativos como insumos para experimentos em laboratórios de graduação em química e áreas afins. Do ponto de vista didático, podem estar relacionados a diversos temas geradores de conhecimentos atuais como os delineados na Figura 2, que destacam as agendas ambientais para o Século XXI na qual a sustentabilidade ambiental e social está no topo da pirâmide. É importante destacar a estreita interconexão dos óleos e gorduras com as biomassas de culturas agrícolas, silvicultura, marinha, processamento de alimentos, rejeitos de animais, resíduos orgânicos industriais e municipais.

Os lipídios de origem animal ou vegetal são biomoléculas insolúveis em água (hidrofóbicas) encontrados em organismos vivos e que são alimentos ricos em energia, mas

também úteis em diversos outros setores industriais como intermediários químicos, matérias-primas para a produção de polímeros, tintas, vernizes, plásticos, detergentes, sabões, uso farmacêutico, iluminação, óleos lubrificantes, graxas, combustíveis, sabões de metal; sabonetes, cosméticos, resinas alquídicas, corantes, entre outros. Os lipídios compreendem uma das três grandes classes de alimentos e, em conjunto com as proteínas e carboidratos são os componentes de todas as células vivas. São usados *in natura* quando consumidos nos alimentos e, também para cozimento de outros produtos alimentares, conferindo propriedades nutritivas e organolépticas que são atrativas ao consumo (ex. cor e textura). A palavra lipídio vem da palavra grega *lipos*, que significa gordurosa ao toque. Os lipídios são diversos grupos de compostos orgânicos encontrados em plantas, animais e micro-organismos e sempre foram atrativos para a sobrevivência dos homens, haja vista que cada grama de gordura gera 9 kcal, enquanto, cada grama de carboidratos ou proteínas gera 4 kcal.

Esses compostos são importantes para a bioeconomia, pois são oriundos de biomassas renováveis. Entretanto, a sua utilidade como intermediários de química fina é prejudicada pela ausência de grupos funcionais em suas estruturas que seriam capazes de promover a degradação das cadeias. O óleo vegetal tem uma das maiores participações comerciais (41%) da produção de todas as *commodities* agrícolas. Espera-se que essa participação permaneça estável ao longo do período da perspectiva, com as exportações globais de óleo vegetal atingindo 96 Mt até 2027.⁴

Normalmente, os óleos e as gorduras são extraídos das sementes das plantas, algas, animais superiores e peixes. A diferença entre óleo e gordura reside apenas no estado físico, mas ambos pertencem a mesma grande classe química dos lipídios. Os óleos são normalmente produtos de origem vegetal e são líquidos à temperatura ambiente (óleo de soja), enquanto as gorduras (sebo) são sólidas, ou de consistência pastosa à temperatura ambiente, e em geral, de origem animal. Os sebos, assim como as gorduras são em sua maioria de origem animal e sólidos à temperatura ambiente.^{5,6} As cadeias saturadas dos ácidos graxos são mais lineares e se empacotam

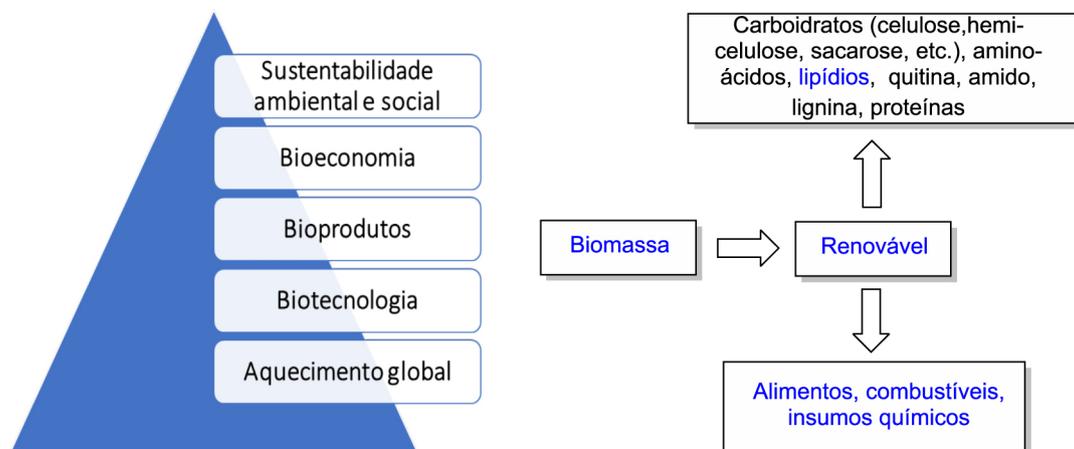


Figura 2. Alguns itens das agendas ambientais do Século XXI enfatizando as biomassas

(interações supramoleculares) melhores fazendo com que os triacilgliceróis apresentem pontos de fusão relativamente altos, o que os tornam sólidos à temperatura ambiente. Os óleos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados não apresentam uma interação supramolecular eficiente. Desse modo, os óleos não podem se empacotar fortemente, apresentando baixos pontos de fusão e, conseqüentemente, são líquidos à temperatura ambiente.

As estruturas químicas dos óleos e gorduras são muito simples e alguns deles são impróprios para consumo humano sem o devido processamento prévio (óleos de colza, algodão e rícino). São compostos que possuem um, dois ou três ésteres de cadeia longa ligados ao glicerol (1,2,3-propanotriol). Os ácidos carboxílicos de cadeias longas que formam os ésteres são chamados de ácidos graxos. Não necessariamente os três ácidos graxos que compõem os triglicerídeos precisam ser idênticos. A hidrólise básica desses triglicerídeos fornece uma mistura bruta de ácidos graxos. Essas estruturas foram elucidadas pela primeira vez no ano de 1823 por Michel Eugène Chevreul (1786-1889). O exemplo destacado na Figura 3 é o éster formado pelo ácido esteárico (cadeia saturada) e o glicerol denominado de triestearato de glicerina ou estearina, muito usada como desmoldante na fabricação de velas, biolubrificante, endurecedor de sabonetes, cosméticos e em formulações de alimentos processados.

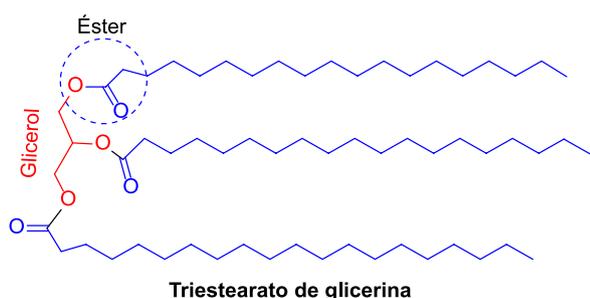


Figura 3. Estrutura química da estearina

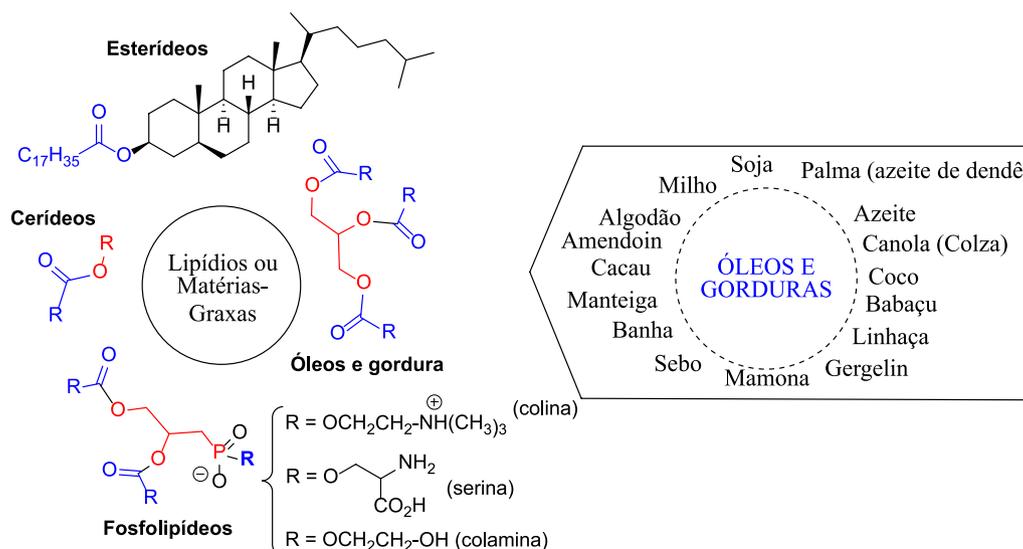


Figura 4. Exemplos de matérias-graxas incluindo óleos e gorduras

Essa classe de biomoléculas tem importância fundamental no metabolismo dos organismos vivos, pois quando ingeridos eles são clivados por enzimas liberando os ácidos graxos saturados/insaturados de diversos tamanhos de cadeias que são consumidos para gerar energia, CO₂ e água. Alguns ácidos graxos insaturados são essenciais na dieta, porém os ácidos graxos saturados podem causar doenças cardíacas por acúmulo e formação de placas nas veias.

Os lipídios são fisicamente caracterizados por serem insolúveis em água. Porém, eles são solúveis em outros solventes orgânicos como o álcool, querosene, éter e benzina. A insolubilidade dos lipídios em água torna possível sua separação das proteínas, carboidratos e da água nos tecidos. Como os lipídios têm uma grande faixa de relativa hidrofobicidade, a utilização de um único solvente para a sua extração é praticamente inviável. Lipídios neutros podem ser extraídos dos tecidos por solventes apolares, enquanto lipídios polares requerem solventes polares. A extração de lipídios é uma determinação importante em estudos bioquímicos, fisiológicos e nutricionais dos mais diversos tipos de alimentos e, portanto, deve ser realizada com precisão.⁷

Os lipídios ou matérias-graxas podem se dividir em outras subclasses: i) triglicerídeos (óleos e gorduras), ii) cerídeos, iii) fosfolipídios e iv) esterídeos (Figura 4). Os lipídios são compostos com estrutura molecular variada, apresentando diversas funções orgânicas, como reserva energética, isolante térmico, participação na composição das membranas celulares, transporte de substâncias e no reconhecimento aos estímulos biológicos. Os lipídios constituem a segunda opção energética da célula liberando mais que o dobro de energia (9 kcal) de um carboidrato (4 kcal), que é a primeira fonte energética. Quando os lipídios são ingeridos, eles são hidrolisados e absorvidos pelas paredes do intestino, com diferentes destinos metabólicos, a saber: síntese de outras matérias-gordurosas,

Tabela 1. Alguns óleos e gorduras e suas composições % em ácidos graxos

Ácido	Manteiga	Banha	Soja	Sebo	Milho	Girassol	Palma	Cacau	Coco
Butírico (0/C4)*	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Capróico (0/C6)*	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Caprílico (0/C8)*	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Cáprico (0/C10)*	2,5	-	-	-	-	-	-	-	7,0
Caproleico (1/C10)*	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Láurico (0/C12)*	2,5	-	-	-	-	-	-	-	48,0
Lauroleico (1/C12)*	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico (0/C14)*	11,1	1,3	0,4	6,3	0,2	-	2,0	-	17,0
Miristicoleico (1/C14)*	0,9	0,2	-	-	-	-	42,0	-	-
Palmítico (0/C16)*	29,0	28,3	10,6	27,4	9,9	3,6	5,0	24,4	9,0
Palmitoleico (1/C16)*	4,6	2,7	1,0	-	0,5	-	41,0	-	-
Estéarico (0/C18)*	9,2	11,9	2,4	14,1	2,9	2,9	5,0	35,5	2,0
Oleico (1/C18)*	26,7	47,5	23,5	49,6	30,1	34,0	41,0	38,1	7,0
Linoleico (2/C18)*	3,6	6,0	51,2	2,0	56,2	57,5	10,0	2,1	1,0
Outros	-	-	8,5	-	0,2	1,0	-	-	-

*Nº de ligações duplas e Nº de carbono da cadeia.

conversão em carboidratos, fosfolipídios ou colesterol, conversão energética e transformação em prostaglandinas e outros prostanoides. Na Figura 4 é possível identificar vários óleos e gorduras que são comercializados nos supermercados.

Os materiais ditos gordurosos podem ser classificados como: i) simples, aqueles que apresentam em sua composição química somente átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e, por hidrólise produzem apenas ácidos graxos e álcoois. Nesta classe incluem-se: glicerídeos, cerídeos e esterídeos; ii) complexos, aqueles que incluem em seus radicais outros elementos, não-metálicos, como o fósforo e o nitrogênio. Nessas classes estão os glicerofosfatídeos (lecitinas, cefalinas, inositídeos, esfingolipídios, fosfoesfingosídeos, cerebrogalactosídeos, cerebroglicosídeos). Os lipídios mais abundantes são os simples (ou matérias-gordurosas), que em sua essência são ésteres dos ácidos graxos (monocarboxílicos) e do glicerol. São genericamente denominados glicerídeos ou triglicerídeos inferiores (com ácidos graxos abaixo de 10 átomos de carbono) e superiores (com ácidos graxos acima de 10 átomos de carbono). Esses produtos naturais estão presentes em todas as plantas, principalmente nas sementes e muitos têm grande importância comercial, mesmo aqueles que não são comestíveis.

Os óleos e as gorduras são misturas relativamente complexas de triacilgliceróis, no qual as unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% do peso molecular dos lipídios. As propriedades físicas, químicas e nutricionais de óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis. Os triglicerídeos derivados de fontes vegetais ou animais apresentam composição diferente e, conseqüentemente, valor nutricional diferente (Tabela 1).

O valor nutricional é muito importante visto que as matérias-graxas representam aproximadamente 95% dos lipídios na dieta humana. Durante a digestão, os lipídios são hidrolisados pelas lipases pancreáticas formando os ácidos graxos e monoacilgliceróis, que são consumidos pelo sistema de absorção do corpo humano.⁸

O armazenamento de energia é mais eficiente nos óleos e gorduras porque os carbonos nas cadeias triacilas estão em um estado altamente reduzido que maximiza a energia liberada por mol quando esses carbonos são oxidados em dióxido de carbono e água (Tabela 2). São melhores do que os carboidratos para o armazenamento de energia, pois estes já estão parcialmente oxidados e, portanto, liberaram menos energia quando consumidos.

Tabela 2. Valor calórico (Kcal)/25 g de óleos e gorduras

Óleos e gorduras	Valor calórico (Kcal)/25 g
Manteiga	184
Sebo	224
Azeite	225
Óleo de girassol	225
Banha	223
Óleo de milho	225
Óleo de colza	225
Óleo de amendoim	225

A maioria destes triglicerídeos se apresenta no estado natural sob a forma de ésteres mistos constituídos de vários e diferentes ácidos graxos (tamanho da cadeia e número de insaturações). Os ácidos graxos naturais contêm cadeias lineares com número par de átomos de carbono, pois sua biossíntese se inicia com dois átomos de carbono na acetil coenzima A (CoA-SH) que transfere o grupo acetila para uma proteína carreadora do grupo acetila (ACP-SH).

Todas as ligações duplas são *cis* e são raros os ácidos graxos com número ímpar de carbono. A geometria da ligação dupla no ácido graxo e o tamanho da cadeia são importantes para determinar o seu estado físico, pois quanto maior a cadeia maior o ponto de fusão e quanto menor a cadeia e mais insaturada menor será o ponto de fusão, e conseqüentemente, líquidos à temperatura ambiente (óleos). É importante ressaltar que o estado físico está diretamente relacionado as interações de Van der Waals que ocorre entre as cadeias carbônicas, uma vez que, quanto mais insaturado for um ácido graxo, menor será seu ponto de fusão e menores serão as interações de Van der Waals existentes. Na Tabela 3 pode-se observar que o aumento da cadeia saturada de C4 até C18 aumenta o ponto de fusão, mas a introdução de uma ligação dupla *cis* (ácido oleico *cis*-9-C18-insaturado) diminui drasticamente o ponto de fusão. A mesma relação pode ser observada para o ácido araquídico (C20-saturado) e o ácido araquidônico (*cis-cis-cis-cis*-5,8,11,14-C20-insaturado).

2. Nomenclatura dos Ácidos Graxos que Estão Presentes nos Triglicerídeos

Na nomenclatura oficial dos ácidos graxos saturados utiliza-se o sufixo anóico para os ácidos saturados e o sufixo enóico para os insaturados. O número de átomos de carbono da cadeia é indicado por um prefixo indicativo do número de carbonos dodeca- (12C), tetradeca- (14C), hexadeca- (16) e octadeca- (18C) e eicosadeca- (20C) (Tabela 3).

Nos ácidos graxos insaturados as configurações das olefinas são indicadas pelos prefixos *cis/Z* ou *trans/E* que indicam suas posições na cadeia carbônica. Dessa forma, o ácido linoleico, que tem duas ligações duplas, é denominado oficialmente como ácido *cis,cis*-9,12-octadecadienóico, ou

seja, tem 18 átomos de carbono e as duas duplas ligações, ambas com estereoquímica *cis*, estão localizadas entre os carbonos 9/10 e 12/13. A estrutura também pode ser indicada mediante uma notação não oficial na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos, e depois se indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. A desvantagem desta nomenclatura é a falta de informação sobre a geometria da ligação dupla. Por esta notação, o ácido linoleico seria representado por 18:2 ou C_{18:2}.

Tem sido muito comum, inclusive no meio comercial, utilizar o símbolo ω (ômega, última letra do alfabeto grego). O ômega-3 ou ω -3 ou ainda ácido linolênico tem a primeira ligação dupla localizada no carbono 3 a partir do grupo metila terminal, o ômega-6 ou ω -6 ou ácido linoleico tem a primeira ligação dupla localizada no carbono 2 (Figura 5). Tais ácidos graxos são essenciais para os seres humanos, mas não são produzidos pelo metabolismo dos mamíferos e devem ser adquiridos via ingestão de alimentos.

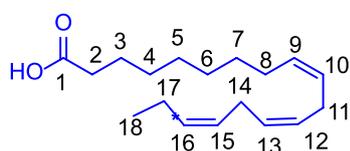
Na Tabela 4 estão mostrados os principais ácidos graxos saturados e insaturados de uma vasta lista de ácidos graxos naturais.

3. Emulsões e Formulações Farmacêuticas Lipídicas

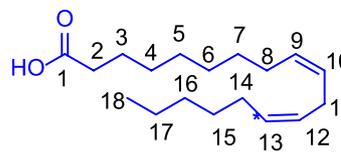
A manteiga é um produto gorduroso, formada pela batida do creme obtido do desnatamento do leite, na qual a fase aquosa está dispersa na fase oleosa formando uma emulsão do tipo água/óleo (A/O).⁹ A manteiga tem problemas de conservação devido à acidez do creme e a sua deterioração pode ser de origem microbiana ou não. As alterações microbianas são decorrentes da presença de água emulsionada em seu interior propiciando condições para o desenvolvimento de micro-organismos. As alterações não

Tabela 3. Relação entre as cadeias dos ácidos graxos e o estado físico

Butírico (butanóico) C4-saturado	PF = - 4,2 °C
Capróico (hexanóico) C6-saturado	PF = - 3,4 °C
Caprílico (octanóico) C8-saturado	PF = 16,7 °C
Cáprico (decanóico) C10-saturado	PF = 31,6 °C
Ácido esteárico C18-saturado	PF = 70 °C
Ácido oleico <i>cis</i> -9-C18-insaturado	PF = 4 °C
Ácido araquídico C20-saturado	PF = 76 °C
Ácido araquidônico <i>cis-cis-cis-cis</i> -5,8,11,14-C20-insaturado	PF = -49 °C



Ácido *cis,cis,cis*-Octatrienóico
ou Ácido linolênico
ou ômega 3 (ω -3)



Ácido *cis,cis*-Octadienóico
ou Ácido linoleico
ou ômega 6 (ω -6)

Figura 5. Estrutura e nomenclatura de dois ácidos graxos insaturados

Tabela 4. Principais ácidos graxos com cadeia saturada e insaturadas

Nome vulgar	Nome IUPAC	Fórmula	Fonte Principal
Cáprico	Decanoico	$C_9H_{19}CO_2H$	Leite de cabra
Láurico	Dodecanoico	$C_{11}H_{23}CO_2H$	Gordura de Coco, óleo de babaçu
Mirístico	Tetradecanoico	$C_{13}H_{27}CO_2H$	Gordura de Coco, óleo de babaçu
Palmítico	Hexadecanoico	$C_{15}H_{31}CO_2H$	Muitas fontes naturais
Estearico	Octadecanoico	$C_{17}H_{35}CO_2H$	Sebo animal
Araquídico	Eicosanoico	$C_{19}H_{39}CO_2H$	Óleo de Amendoim
Herbénico	Docosanoico	$C_{21}H_{43}CO_2H$	Leite, amendoim
Cerótico	Hexacosenoico	$C_{25}H_{51}CO_2H$	Ceras
Melísico	Tridecanoico	$C_{29}H_{59}CO_2H$	Ceras
Caproleico	9-Decenoico	$C_9H_{17}CO_2H$	Leite de cabra
Fistérico	5-Tetradecenoico	$C_{13}H_{25}CO_2H$	Esperma de baleia
Palmitoleico	9-Hexadecenoico	$C_{15}H_{29}CO_2H$	Leite
Oleico	9-Octadecenoico (ω -9)	$C_{17}H_{33}CO_2H$	Óleo de oliva
Linoleico	9,12-(<i>cis,cis</i>)-Octadecadienoico	$C_{17}H_{31}CO_2H$	Óleo de Girassol, Óleo de Algodão
Linolênico	9,12,15-(<i>cis,cis,cis</i>)-Octadecatrienoico	$C_{17}H_{29}CO_2H$	Óleo de linhaça
Eleostárico	9,12,15-(<i>cis,trans,cis</i>)-Octadecatrienoico	$C_{17}H_{29}CO_2H$	Óleo de tungue
Araquidônico	5,8,11,14-Eicosatetraenoico	$C_{19}H_{31}CO_2H$	Gorduras animais e fígado
Chupanodônico	4,8,12,15,19-docosapentanoico	$C_{21}H_{33}CO_2H$	Óleos de alguns animais marinhos
Ricinoleico	12-Hidroxi-9-octadecenoico	$C_{17}H_{32}(OH)CO_2H$	Óleo de mamona
Icânico	4-Ceto-9,11,13-octadecatrienoico	$C_{17}H_{27}CO_2H$	Óleo de oiticica

microbianas referem-se à degradação química da gordura, compreendendo a rancidez hidrolítica ou a rancidez oxidativa. Cabe ressaltar que a margarina, diferente da manteiga, não é uma emulsão com água, e sim um produto obtido de óleos poli-insaturados através de hidrólise parcial das ligações duplas. Além disso, a margarina também pode ser obtida a partir da mistura de gorduras saturadas (sebo) com óleos vegetais insaturados. A margarina é menos saudável que a manteiga pura, pois oferece maiores riscos à saúde devido à presença do sebo bovino (gordura saturada, rica em colesterol)⁷, em proporções superiores à da manteiga. Entretanto não se recomenda a substituição da margarina pela manteiga, porque há no mercado manteigas com grandes percentagens de margarina na sua composição.

As maioneses são emulsões do tipo óleo em água (O/A) na qual os principais ingredientes são água, óleo refinado, vinagre, suco de limão, sal, açúcar, ovo, conservantes, antioxidantes, acidulantes, aromatizantes, espessantes e condimentos específicos.

Os lipídios, com destaque para os triglicerídeos simples, são extremamente versáteis e podem ser utilizados em muitas aplicações na área farmacêutica tanto como excipientes quanto como compostos ativos. Além disso, os lipídios são amplamente utilizados em cosméticos e em algumas aplicações alimentícias “nutracêuticas”, que é um produto nutricional que se alega ter valor terapêutico. Muitos excipientes são produzidos a partir de lipídios e essas substâncias inertes são utilizadas como veículos para o princípio ativo, podendo atuar como diluentes, lubrificante e aglutinantes. A maioria dos fármacos ou candidatos

a fármacos apresentam problemas de solubilidade e/ou permeabilidade, resultando em absorção inadequada e baixa biodisponibilidade. Efetivamente, os lipídios utilizados como excipientes podem auxiliar nestas questões importantes para a absorção dos fármacos. As características dos lipídios que compõem uma formulação influenciam a extensão da absorção contribuindo significativamente para a biodisponibilidade oral. Adicionalmente, as formulações de base lipídica auxiliam na proteção do fármaco contra a degradação por enzimas presentes no sistema trato gastrointestinal.¹⁰

Os sistemas de liberação de fármacos à base de lipídios são tecnologias emergentes projetadas para superar desafios como a solubilidade e a biodisponibilidade de fármacos pouco solúveis em água. As formulações à base de lipídios, ou lipídios modificados, podem ser adaptadas para atender aos requisitos de produtos ditados pela indicação de doença, via de administração, consideração de custo, estabilidade do produto, toxicidade e eficácia. Essas formulações também são uma estratégia comercialmente viável para formular produtos farmacêuticos para uso tópico, administração oral, pulmonar ou parenteral. Além disso, as formulações à base de lipídios demonstraram reduzir a toxicidade de diversos fármacos alterando a sua biodistribuição.¹¹

É importante ressaltar que a capacidade de formar emulsões água em óleo (A/O), ou óleo em água (O/A), podem ser úteis na formulação de medicamentos e aumentar sua biodisponibilidade. Os sistemas autoemulsificantes, por exemplo, são sistemas de base lipídica, que compreendem misturas de óleos naturais ou sintéticos, surfactantes e

cosurfactantes, e quando administrados por via oral, sofre o processo de autoemulsificação a partir do espalhamento e motilidade do trato gastrointestinal.¹²

Os óleos vegetais destacam-se como importantes constituintes de produtos para a saúde, tradicionalmente utilizados nas indústrias farmacêuticas e cosmética. Esses óleos são constituídos por triglicerídeos com uma variedade de ácidos graxos, que diferem no grau de saturação, no tamanho da cadeia dada pelo número de átomos de carbono na molécula, e posição e geometria das ligações duplas nas cadeias carbônicas. Esses parâmetros influenciam nas propriedades físico-químicas, biológicas e funcionais dos óleos vegetais.¹³

Em relação aos cuidados para os cabelos são atribuídas diversas aplicações dos ativos vegetais, principalmente associados a um efeito protetor e ao aspecto sensorial do fio, como brilho e textura. O óleo de abacate, por exemplo, é um excelente agente condicionante, além de alto valor nutritivo.¹⁴ O óleo de argan é preparado industrialmente por extração com solventes dos frutos da argania (*Argania Spinosa*), fruto semelhante ao da oliveira. A árvore de argan é de crescimento lento encontrada em terras áridas do sudoeste do Marrocos e os seus frutos, dos quais é extraído o óleo, requer um processamento em diversas etapas o que deixa o seu custo bastante elevado.¹⁵

Existem diversos óleos extraídos de vegetais que não contem quantidade significativas de triglicerídeos, mas que tem eficácia comprovada no tratamento de doenças. Dentre estes destacam-se, por exemplo, o óleo de copaíba com comprovadas atividades anti-inflamatórias e cicatrizante. O óleo de copaíba é extraído do tronco da Copaifera (*Copaifera multijuga*)¹⁶ o qual representa um produto comercial de fonte renovável usado na medicina popular da região amazônica devido as suas propriedades anti-inflamatória, antisséptica e cicatrizante. Lucca e colaboradores desenvolveram nanoemulsões contendo óleo de copaíba no qual foi possível visualizar uma diminuição da hiperplasia da epiderme, infiltração de células inflamatórias e vasodilatação, demonstrando a atividade anti-inflamatória *in vivo*.¹⁷ O óleo de babaçu (*Orbigny phalerata*) é obtido do fruto de uma palmeira predominantemente nativa da região Norte do Brasil, possuindo coloração entre branco e amarelo e elevado teor de ácido graxos saturados de cadeia curta.¹⁸ Diversos estudos comprovaram sua atividade antitumoral,¹⁹ anti-inflamatória²⁰ e cicatrizante.²¹ Reis e colaboradores avaliaram a atividade anti-inflamatória do óleo de babaçu em sistema microemulsionado para aplicação tópica, projetado para aumentar a eficácia terapêutica do óleo vegetal. Nesse sistema, o óleo de babaçu foi utilizado tanto como componente ativo quanto excipiente (fase oleosa da microemulsão).²²

4. Métodos de Obtenção dos Óleos Brutos

Os processos de extração dos óleos vegetais brutos variam de acordo com a matéria-prima a ser processada.

Esses processos visam transformar os óleos brutos em óleos comestíveis, com a melhoria das suas propriedades organolépticas e estabilidade, pela remoção de alguns componentes indesejáveis. Os dois métodos genéricos mais empregados na extração de óleos vegetais são a prensagem e a extração por solvente, ou ainda uma combinação de ambos. Algumas matérias-primas, como as sementes da oliveira ou palma, por exemplo, dão ótimos resultados por prensagem. Esse método funciona bem para sementes com alto teor de óleo, como caroços de algodão e sementes de açafrão, e costuma-se utilizar uma prensagem prévia seguida de extração por solvente. A extração por solvente pode recuperar até 95% do óleo vegetal, resultado que é extremamente favorável quando comparado com os 80-90% que seriam obtidos via prensagem hidráulica ou prensa-parafusos.

No caso da extração, ainda se tem dois métodos que podem variar em termos dos equipamentos. Antes desses processos são realizadas etapas de limpeza, desgomagem (remoção dos fosfolipídios), trituração, cozimento, entre outros. A extração por prensagem (prensas parafusos ou hidráulica) é o método mais antigo e consiste em submeter o material oleaginoso a um esmagamento sob pressão e aquecimento para escoar o óleo. Em ambos tipos de prensagem há uma retenção de óleo no bagaço entre 4 e 10%. A pressão e a temperatura devem ser ajustadas para cada tipo de material que será utilizado e apesar deste processo carrear alguns outros produtos das sementes, como proteínas e lecitinas, é muito seguro. O azeite de oliva virgem é um exemplo deste processo e sua cor esverdeada vem da extração de um pouco de clorofila da azeitona, pois esse óleo é extraído da polpa e não do grão.

A extração é realizada com um solvente de baixo ponto de ebulição, como hexano e etanol, seja como uma operação isolada ou como uma operação complementar à prensagem, e tem uma grande importância econômica, haja vista os altos rendimentos obtidos industrialmente. O óleo das sementes ou na torta recuperada da prensagem é misturado com um solvente, separado por evaporação com aquecimento e então condensado para retorno ao ciclo de separação. Para que os óleos extraídos sejam comestíveis é preciso algumas etapas de refino como a neutralização dos ácidos graxos livres, branqueamento ou clarificação (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), desodorização (vapor d'água superaquecido), winterização ou invernização (remoção de triglicerídeos saturados e secagem a baixa temperatura). A acidez varia com a qualidade da semente sendo utilizada como critério de qualidade em alguns óleos, por exemplo, os azeites extravirgem só podem utilizar essa denominação se o seu índice de acidez estiver abaixo de 0,5%.

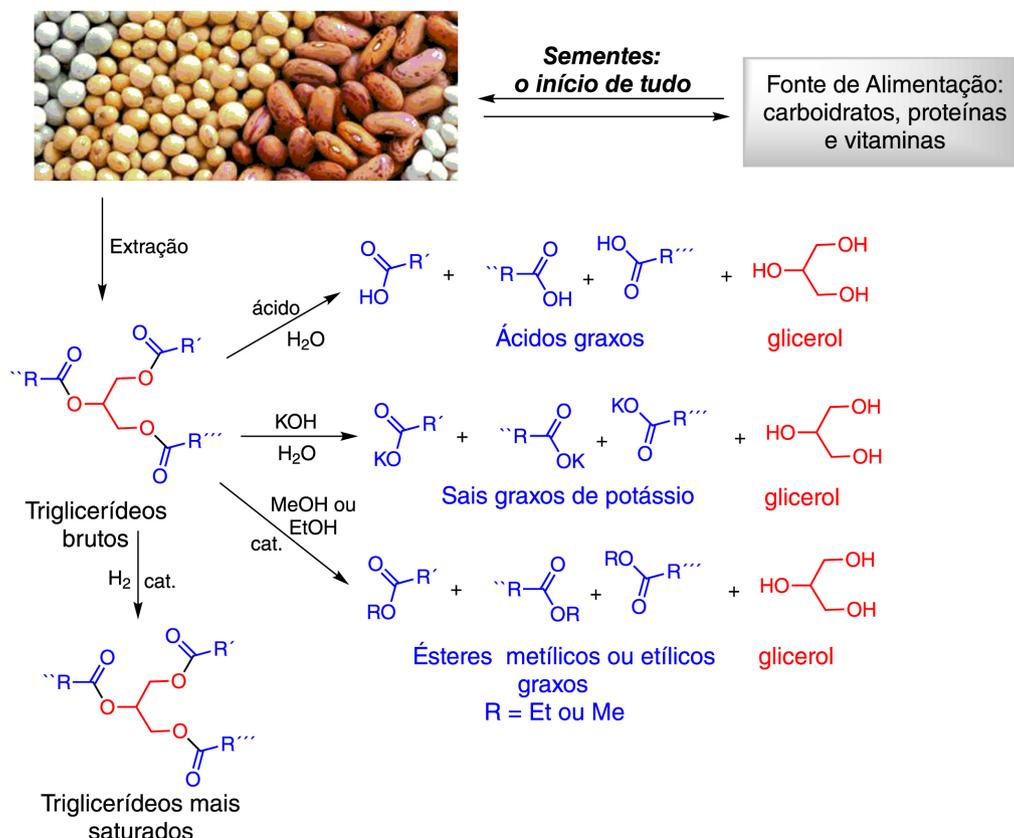
5. Obtenção dos Ácidos Graxos a Partir dos Óleos

Todas as gorduras, de diferentes origens, são compostas de triglicerídeos e são classificados conforme a cadeia

saturada e insaturada dos ácidos graxos que o compõem. Os ácidos graxos brutos podem ser isolados da matéria-gordurosa por hidrólise do éster em meio ácidos minerais fortes como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, etc. A seguir, uma extração empregando éter etílico como solvente remove os materiais insaponificáveis como os esteróis, álcoois graxos e carotenoides, e na fase aquosa-alcoólica ficam dissolvidos os sais dos ácidos graxos e outras substâncias polares e solúveis em água. A acidificação transforma os sais dos ácidos graxos em ácidos livres que são insolúveis no meio e, portanto, ficam como sobrenadante na mistura e são removidos por filtração ou centrifugação. Os óleos também podem ser hidrolisados aos ácidos graxos com vapor d'água superaquecido (150 °C). Nesse processo o óleo flui em corrente ascendente e a água em contracorrente. Uma outra alternativa está no uso de enzimas lipases (glicerol éster hidrolases - E.C. 3.1.1.3) obtidas de *Aspergillus niger*, *Candida rugosa* e *Rhizopus arrhizus* que catalisam a hidrólise de ligações éster de óleos e gorduras com diferentes especificidades.²³ Essas enzimas são muito úteis no pré-tratamento de efluentes com elevado teor de lipídios gerados pelas indústrias de alimentos.²⁴ A hidrólise básica, em presença de KOH ou NaOH, produz um sal de ácido graxo conhecido como sabão (reação de saponificação), e a hidrólise em presença de álcoois, metanol ou etanol, ocorre através de um processo de transesterificação no qual são formando ésteres do ácido graxos. A hidrogenação dos óleos e gorduras visa eliminar ligações duplas nas cadeias

do ácido graxo, modificando as propriedades físicas dos triglicerídeos, principalmente o ponto de fusão, como acontece na produção de margarinas e cremes vegetais. Os triglicerídeos insaturados têm muitas utilidades nas indústrias de tintas e vernizes, entretanto, para a produção de alimentos têm restrições, pois se decompõem com certa facilidade por bactérias rancificantes (rancificação). A eliminação das ligações duplas não só elimina este problema como também modifica o ponto de fusão, tornando-os mais pastosos ou até mesmo sólidos, melhor qualidade de estocagem, melhor palatabilidade, textura e maior vida de prateleira (Esquema 1).

Dentre as reações mostradas no Esquema 1, a saponificação é a mais útil e de maior abrangência industrial. Nesta reação, cada molécula de triglicerídeo se quebra em uma molécula de glicerina e em três sais de ácidos graxos orgânicos. Na confecção do sabão a glicerina fica imersa no sólido. A glicerina bruta também é obtida no processo de produção do biodiesel e precisa ser separada. Portanto, é uma substância disponível em grande volume e economicamente atrativa. Em sua forma bruta é usada em muitos produtos como solventes para tintas, defensivos agrícolas e nutrição animal. Já a glicerina bidestilada é usada nos setores de alimentos, têxtil, cosmético, de higiene pessoal, limpeza, lubrificantes, tintas e vernizes, explosivos, tabaco, papéis, plásticos e farmacêutico (pasta de dente, batons, cremes hidratantes, sabonetes, xampus, pomadas, refrigerantes, sorvetes, etc.).



Esquema 1. Reações comuns com óleos e gorduras

Os sabões e os detergentes são compostos constituídos por longas cadeias carbônicas apolares, com uma extremidade polar, e por isso são denominados compostos anfifílicos ou anfipáticos (Figura 6). Tais características estruturais fazem com que os sabões e detergentes sejam capazes de se solubilizar tanto em meios polares quanto em meios apolares. Além disso, os sabões e detergentes também são chamados de tensoativo pois reduzem a tensão superficial da água e ajudam a penetrar melhor nos materiais. A tensão superficial da água é aquela “película” que se forma em sua superfície em razão das ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Objetos leves, como um clipe, ficam flutuando na superfície da água devido a tensão superficial, mas se a água estiver com sabão, essa tensão superficial é desfeita e o clipe afunda. Alguns insetos conseguem caminhar sobre as águas também em razão dessa tensão superficial.

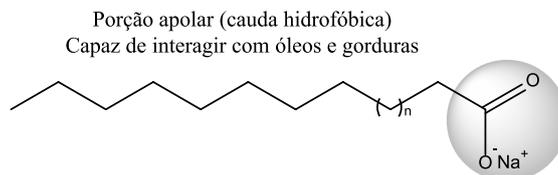
Quando os sabões são colocados em meio aquoso, a porção polar (hidrofílica) da molécula tende a interagir com a água e dissolver estes compostos, enquanto a porção apolar (hidrofóbica) tende a evitar o contato com a água, fazendo com que as cadeias apolares se agrupem formando agregados moleculares que apresentam uma estrutura globular chamados micelas. As cadeias apolares tendem a se alinharem para o interior da “esfera” e a cabeça polar fica situada em seu exterior interagindo com água do meio

externo (Figura 6).^{25,26} Para a remoção de gorduras e óleos, eles tendem a se solubilizar dentro da micela (porção apolar) e em seguida tendem a se dispersar no meio em micelas menores e, desta forma podem ser facilmente arrastadas com a água.

Há vários tipos de materiais alcalinos para saponificação, e cada material dará a este produto características distintas. Os principais materiais alcalinos para saponificação são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e amônia. A quantidade do meio a ser incorporada vai depender do índice de saponificação de cada matéria-graxa a ser saponificada.²⁷ Dependendo do meio alcalino escolhido ele vai influenciar diretamente na dureza do sabão acabado, em que sabões formulados com hidróxido de potássio formam sabões moles já com hidróxido de sódio formara sabões duros. Portanto, é de suma importância o balanço de fórmula e a escolha do metal alcalino adequado para fabricação de sabões.²⁸

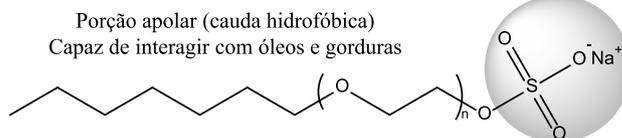
Os sabões e os sabonetes, comercializados sob a forma de barras, pasta ou em flocos, continuam em uso como coadjuvante em relação aos produtos de limpeza. Os sabões de barra utilizam a gordura animal como matéria-prima, enquanto os sabonetes, que usamos para a higiene pessoal, são feitos com óleos vegetais no lugar da gordura, além de perfumes e corantes. São formados por misturas complexas constituídas principalmente por sais de ácidos graxos, água,

A) Estrutura geral de um sabão



Porção polar (cabeça hidrofílica)
Capaz de interagir com a água

B) Estrutura geral de um detergente



Porção polar (cabeça hidrofílica)
Capaz de interagir com a água

C) Representação de uma micela

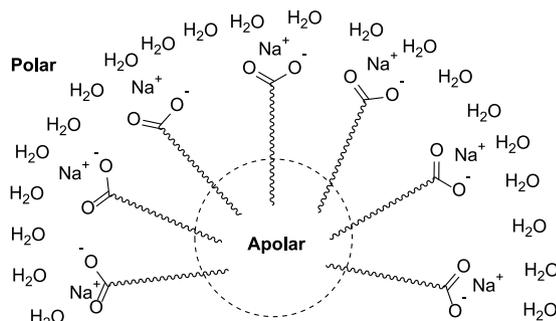


Figura 6. Estrutura geral de um tensoativo e representação de uma micela

álcalis livres (NaOH, KOH), ácidos graxos livres, corantes e perfumes.

O mercado dos sabões está cada vez mais competitivo, mantendo-se somente as marcas com o melhor custo-benefício. Desta forma há uma busca contínua pelo aprimoramento das fórmulas dos sabões, visando alcançar o melhor custo-benefício, tentando manter ou melhorar o padrão esperado para o produto final.

A primeira referência histórica que se tem notícias sobre o sabão vem dos Sumérios (em torno do 2500 a.C.). Esse povo preparava um sólido a partir de óleos vegetais que eram cozidos com cinza derivadas da queima da madeira, que são ricas em carbonato de potássio. Este processo era lento e formava uma massa sólida e escura utilizada para lavar lã. Um grande avanço na fabricação do sabão veio com a síntese do carbonato de sódio em 1791 por N. Leblanc (1742-1806). Outra referência que se tem notícia foi feita por Plínio, o velho (Gaius Plinius Secundus Maior, 23-79 d.C.) na sua obra “História Natural” na qual descrevia as propriedades do sabão até como medicamento. Claudio Galeno, médico greco-romano que viveu entre 129-200 d.C., também já recomendava o sabão como agente de limpeza e, portanto, agente profilático.

6. Parâmetros de Controle da Qualidade dos Óleos e Gorduras

Há uma preocupação constante de proporcionar aos consumidores de triglicerídeos produtos de alta qualidade, pois tais desvios causam mudanças no sabor, cor e textura. Os óleos e gorduras quando expostas a diversas condições sofrem decomposição (rancificação) que alteram as suas naturezas químicas e organolépticas, e o processo de extração e armazenamento podem contribuir para a decomposição.

Para fins didáticos, as rancificações são divididas em três tipos. 1) rancificação oxidativa causada pela presença de ar e luz; 2) rancificação hidrolítica que ocorre pela ação das enzimas lipases, de vários microrganismos, que aumentam a acidez dos óleos e gorduras e 3) rancificação aromática ou cetônica que é um processo oxidativo enzimático iniciado por enzimas β -oxidases formando metil cetonas responsáveis pelo odor. Um exemplo clássico é a rancificação da manteiga. A hidrólise enzimática desse triglicerídeo gera ácido butírico, que é volátil, sendo responsável pelo odor.

Há diversos parâmetros que controlam o estado de conservação desses produtos e seu conhecimento é importante para os consumidores, indústrias farmacêuticas, fabricantes de sabão/sabonete e tintas. A *American Oil Chemists Society*²⁹ tem procedimentos internacionais para

avaliação das características físico-químicas, identidade e qualidade dos óleos e gorduras. No Brasil, os padrões de qualidade são determinados pelas resoluções nº 482 e 270 da ANVISA que regulamentam a identidade e a qualidade dos óleos, gorduras e creme vegetal. Os principais parâmetros que determinam a qualidade dos óleos e gorduras são i) índice de saponificação, ii) índice de peróxido, iii) índice de iodo, iv) índice de TBA, v) índice de refração, vi) densidade relativa, vii) índice de acidez e viii) matéria insaponificável.^{30,31}

6.1. Índice de acidez

O índice de acidez mostra a quantidade de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras, sendo um dado importante para se conhecer o estado de conservação dos óleos vegetais. É determinado através de uma titulação ácido-base com KOH ou NaOH, e indica a quantidade em miligramas (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de óleo. A acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e com as condições de armazenamento. Em resumo, é a quantidade em mg de base (KOH ou NaOH) necessárias para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de gordura (Figura 7).

6.2. Índice de iodo

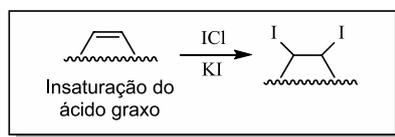
O índice de iodo mede o grau de insaturação das gorduras através de uma reação com o reagente de Wijs, em que cada dupla ligação nos ácidos graxos dos óleos podem incorporar dois átomos de iodo. Quanto maior for o número de insaturação dos ácidos graxos nos óleos, maior será a sua capacidade de consumir iodo e maior será o índice de iodo. Este índice é expresso em gramas de iodo capaz de combinar com 100 gramas de um triglicerídeo. A partir dos dados de índice de iodo pode-se determinar com precisão a quantidade de álcalis necessária para a completa saponificação e se o sabão produzido será duro ou mole. A solubilidade é diretamente proporcional ao número de ligações duplas, e inversamente proporcional ao número de átomos de carbono. Os sabões mais solúveis, dentro de certos limites, são os melhores formadores de espuma e apresentam melhor detergência. A técnica de Wijs usa uma solução cloreto de iodo (ICI) com 15% de iodeto de potássio (KI) e, por fim, titular o excesso de iodo com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 N) (Figura 8).

6.3. Índice de saponificação

O índice de saponificação indica a quantidade de base que é necessária para saponificar uma gordura, que por sua vez,

$$\text{Índice de acidez} = \frac{\text{mL} \cdot f \cdot 56,1 \cdot N}{\text{peso da amostra}}, \text{ onde } \begin{array}{l} 56,1 = \text{Eq.g KOH} \\ \text{mL} = \text{volume de KOH} \\ f = \text{fator de KOH} \\ N = \text{normalidade do KOH} \end{array}$$

Figura 7. Fórmula de cálculo do Índice de Acidez



$$\text{Índice de iodo} = \frac{(B - A) \cdot f \cdot (28,05 \times N) \cdot 127 \times 100}{\text{peso da amostra}}, \text{ onde}$$

A = Volume Na₂S₂O₃ utilizado no branco
 B = Volume Na₂S₂O₃ utilizado na amostra
 f = fator do Na₂S₂O₃
 N = normalidade do Na₂S₂O₃

Figura 8. Equação para determinar o Índice de Iodo

indica a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo pesos moleculares. O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicérides e o peso molecular médio dos óleos e gorduras revela se sofreram adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes. O método envolve em pesar 2-3 g de amostra, adicionar 25 mL de KOH e refluxar por 30 minutos. Após o resfriamento, adicionar fenolftaleína e titular com HCl 0,5 M (Figura 9).

As informações sobre os índices de saponificação e iodo são importantes para se determinar as possibilidades de aplicações, sendo que a saponificação foi a primeira reação química aplicada às gorduras e óleos para formação de sabão. O índice de acidez do óleo também é importante na reação de transesterificação, pois indica o grau de degradação do óleo e a quantidade de catalisador (NaOH ou KOH) necessário na reação. Já o índice de iodo produz informações sobre a capacidade secativa do óleo que é fundamental para as indústrias de tintas e vernizes. Quanto mais insaturado mais secativo é o óleo, ou seja, mais capaz de se combinar com o oxigênio do ar e formar película sólida.³² A formação da película se dá por reação de auto oxidação nos quais os componentes se reticulam por ação do oxigênio que forma peróxido nas posições alílicas (Figura 10). Esse processo é mais rápido nos óleos secantes que então se decompõem, dando origem a aldeídos e álcoois e, neste processo, também há a formação de radicais livres que polimerizam ligando as cadeias. Note que neste processo ocorre ainda uma isomerização *cis-trans* de uma das ligações duplas, o que é muito ruim, pois as ligações duplas *trans* são muito prejudiciais à saúde. O mecanismo mais razoável envolve a formação de radicais livres a partir dos hidroperóxidos capazes de atacar outras moléculas e

formar mais radicais livres numa propagação geométrica. Como as posições duplamente alílicas são mais favoráveis a formação do radical livre, pode ocorrer a migração da ligação dupla através de um processo é denominado de rearranjo alílico. Esse tipo de reação ocorre lentamente nos óleos insaturados (milho, girassol e canola) sendo denominada de rancificação oxidativa. Essa degradação auto oxidativa é significativamente ampliada com o aumento da temperatura na presença de oxigênio, por exemplo, durante o processo de fritura, no qual há uma redução no índice de iodo e o aumento da viscosidade.³³

De acordo com a Tabela 5 podemos observar que os óleos insaturados são os mais secativos, destacando o óleo de linhaça que é um excelente óleo secante extraído dos grãos da linhaça previamente grelhados. As sementes oleaginosas do linho (*Linum usitatissimum L*) são muito cultivadas na América do Sul e as tintas à base de óleo secativo utilizam o óleo de linhaça dissolvido em éter de petróleo como agente secante destas tintas.³⁴⁻³⁶

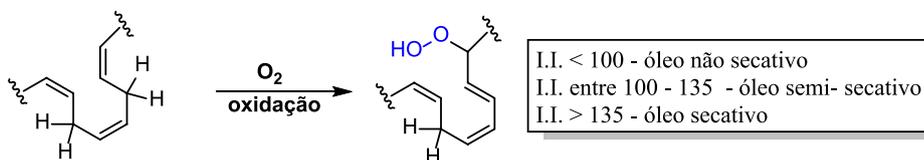
6.4. Índice de peróxido

O índice de peróxidos determina todas as substâncias que oxidam iodeto de potássio (KI) em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares da auto-oxidação dos óleos e gorduras. A ação do oxigênio forma os peróxidos no início da rancificação e estes reagem com o iodeto de potássio formando iodo que é titulado com tiosulfato de sódio usando amido como indicador. O procedimento envolve pesar 3 g da amostra em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionar 30 mL de uma mistura volume/volume na proporção 3:2 de ácido acético/

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B - A) \cdot f \cdot 28,05}{\text{peso da amostra}}, \text{ onde}$$

A = Volume de HCl utilizado no branco
 B = Volume de HCl utilizado na saponificação
 f = fator do HCl

Figura 9. Equação para determinar o Índice de Saponificação



Fragmento do ácido linolênico
 cis, cis, cis 9,12,15-octatrienóico

Figura 10. Reação de auto oxidação de óleos

Tabela 5. Índices de saponificação e de iodo de óleos e gorduras

Óleos e Gorduras	Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Índice de iodo (g/100 g)
Coco	247	15
Soja	189-195	125
Óleo de babaçu	247	15
Banha	195-202	46-70
Sebo	192-202	42
Manteiga	210-250	33-43
Amendoim	188-195	88-98
Mamona	176-187	81-91
Girassol	188-194	125-136
Algodão	189-198	103-111
Linhaça	189-195	163-171
Tungue	189-195	175-202
Bacalhau	180-192	145-180
Sardinha	186-193	170-190

clorofórmio e misturar com leve agitação. Em seguida, adicionar 0,5 mL de uma solução saturada de KI, deixar em repouso por 1 min, adicionar 30 mL de água destilada e 0,5 mL de solução de amido 1%. O processo é finalizado com a titulação com solução de tiossulfato 0,01 N até a cor azul desaparecer. O índice de peróxido é determinado pela equação representada na Figura 11.

6.5. Índice de refração

O índice de refração mede o grau de saturação dos óleos e gorduras através da relação entre velocidade da luz no ar (v) e no material analisado (óleo/gordura) (v') sendo característico para cada tipo de óleo e gordura. A refração do óleo desvia com maior ou menor intensidade os raios luminosos que o atravessa e compara o seno do ângulo de incidência com o seno do ângulo de refração. Essa análise faz uso de um aparelho chamado refratômetro que são usados para diversas finalidades. Esse índice está relacionado com o grau de saturação das moléculas e o teor de ácidos graxos livres, com a relação de duplas ligações e pode ser influenciado pela oxidação do óleo. Além disso, o índice de refração aumenta com o número de ligações duplas, com o comprimento da cadeia, viscosidade e também com o aumento da massa molecular dos ácidos graxos. Este índice é de grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação.

6.6. Índice de TBA

O índice de ácido tiobarbitúrico (TBA, do inglês thiobarbituric acid) quantifica produtos de decomposição

dos hidroperóxidos ou produtos de oxidações secundários nos óleos e gorduras, haja vista que a presença de ácidos graxos livres, metais, oxigênio, pigmentos fotossensíveis são fatores que contribuem para o aumento da velocidade da oxidação. O teste se baseia na reação dos produtos de decomposição com o TBA. Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído que reage com duas moléculas de TBA em temperatura elevada para formar um complexo de cor vermelha com absorção no visível a 532-535 nm. Os resultados do teste podem ser relatados em unidades de absorvência por unidade de peso da amostra ou em índice TBA que é definido como o peso, em mg, do malonaldeído por kg de amostra. Esse teste tem limitações, pois o malonaldeído é formado a partir dos ácidos graxos com pelo menos três duplas ligações e as outras substâncias que reagem com o TBA dão resultados maiores.³⁷

7. Biodiesel

O desenvolvimento das matrizes energéticas pelo aproveitamento de novos combustíveis é uma forma eficiente de reduzir a dependência dos países do ponto de vista energético. Muitas alternativas têm sido avaliadas e a produção do biodiesel é uma que se tornou realidade no Brasil.

O biodiesel é um biocombustível líquido considerado uma fonte de energia renovável, que substitui o uso de combustíveis fósseis. Além disso, é um combustível biodegradável, obtido comumente a partir da reação

$$\text{Índice de peróxido por kg} = \frac{(B - A) \cdot f \cdot N \cdot 1000}{\text{peso da amostra}}, \text{ onde}$$

A = Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizado no branco
 B = Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizado na amostra
 f = fator do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 N = normalidade do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Figura 11. Equação para determinar o Índice de Peróxido

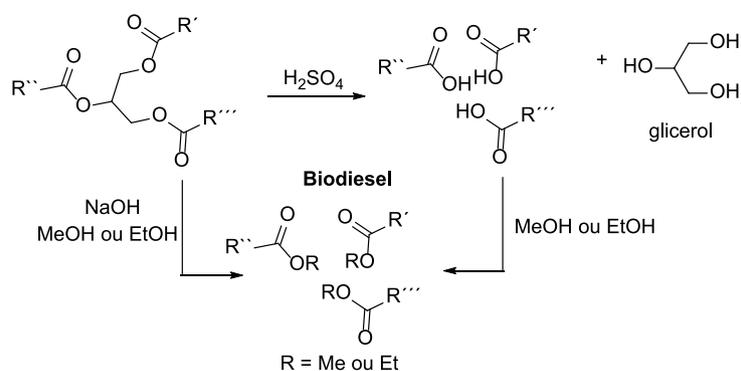


Figura 12. Biodiesel por transesterificação e esterificação

química de lipídios, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, reação conhecida como transesterificação. Essa reação tem muitas vantagens técnicas e menor custo e produz uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol (Figura 12). Pode ser obtido também pelos processos de craqueamento e esterificação.^{38,39} É um combustível que provoca menos danos ao meio ambiente, uma vez que sua queima emite menor número de partículas poluentes e, portanto, vantajoso em termos de poluição nos grandes centros urbanos. Essa reação é muito simples e pode ser utilizada nos laboratórios de ensino técnico ou de graduação.⁴⁰ É importante ressaltar que os ésteres metílico e etílico dos óleos vegetais transesterificados tem sido utilizado como intermediário químico em várias indústrias de cosméticos, alimentos, tintas e lubrificantes e seu processo de produção é amplamente conhecido. É importante destacar que o biodiesel tem uma normatização da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) bastante rigorosa quanto a qualidade do combustível.⁴¹

Apesar do próprio Rudolf Diesel, inventor dos motores que levam seu nome, ter atestado o sucesso do uso de óleo de amendoim como combustível, o uso direto de óleos vegetais como combustível não é recomendado para o motor, pois tem alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade.⁴² Portanto, a alternativa é transformar os óleos em ésteres de ácidos graxos com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel.⁴³

A fabricação do biodiesel de éster etílico ou metílico produz glicerol em cerca de 10% do volume total, que ainda não tem um aproveitamento consolidado, porém pode-se tornar um grande produto para grandes oportunidades industriais. O uso do etanol na transesterificação apresenta algumas vantagens químicas, como a obtenção de um biodiesel totalmente renovável, com poder calorífico de 5 a 6% mais elevado, maior ponto de fulgor e maior índice de solubilidade no diesel do petróleo. Como desvantagens químicas, o etanol apresenta menor reatividade, além da necessidade de se utilizá-lo em sua versão anidro (álcool absoluto a 99,5%) e a eventual necessidade de retificar e desidratar o álcool etílico excedente recuperado da transesterificação.

8. Conclusão

Esse artigo de divulgação procurou mostrar os diversos aspectos dos lipídios, um grupo composto naturais orgânicos com muitas variabilidades estruturais e que podem ser facilmente encontrados nos supermercados em diversos produtos. Essa classe de composto pode ser facilmente distinguida dos outros constituintes das células, como ácidos nucleicos, carboidratos e proteínas. Eles estão presentes em plantas e animais como constituintes essenciais da vida, pois exercem várias importantes funções celulares, membranas celulares e fonte de energia. Eles são insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos não polares, como etanol e éter. Os principais tipos de lipídios são os óleos e as gorduras, mas que também, em particular, se incluem os fosfolipídios, ceras e esteroides. Gorduras animais e óleos vegetais são triglicerídeos compostos de uma grade variedade ácidos graxos e glicerol. Além de serem compostos naturais, eles têm a vantagem de serem ambientalmente seguros e geralmente inofensivos para o corpo. Eles não são alérgicos e são totalmente metabolizados no corpo. Adicionalmente, os lipídios são abundantes na natureza e são uma fonte barata de produtos e certos lipídios são conhecidos por inibir o crescimento ou matar micróbios. Os produtos hidrolisados dos lipídios são os ácidos graxos e o glicerol, mas se hidrolisados em meio alcalino produzem os sabões que são produtos de grande importância para a sociedade. Não se pode deixar de mencionar a importância das formulações orais à base de lipídios, que já provaram sua utilidade para mitigar a absorção gastrointestinal de fármacos lipofílicos pouco solúveis e em muitos casos mostraram a capacidade de reduzir ou eliminar a influência dos alimentos na absorção desses medicamentos. Essa tecnologia de formulações orais à base de lipídios continuará sendo muito útil, haja vista que as novas entidades químicas identificadas em programas de descoberta de fármacos são pouco solúveis em meio aquoso para permitir sua absorção adequada.

Referências Bibliográficas

1. Diamond, J. M.; *Armas, germes e aço: os destinos das*

- sociedades*, 19ª edição, Editora Record: São Paulo, 2017.
2. Namdar, D.; Amrani, A.; Getzov, N.; Milevski, I.; Olive oil storage during the fifth and sixth millennia BC at Ein Zippori, Northern Israel. *Israel Journal of Plant Sciences* **2015**, *62*, 65. [CrossRef]
 3. Global production of vegetable oils from 2000/01 to 2019/20. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics>. Acesso em: 25 janeiro 2021.
 4. Oilseeds and oilseed products. Disponível em: <http://www.agri-outlook.org/commodities/Agricultural-Outlook-2018-Oilseeds.pdf>. Acesso em: 13 janeiro 2021.
 5. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobebelein, H.; Natural fats and oils - renewable raw material for the chemical industry. *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 41. [CrossRef]
 6. Vianni, R.; Braz-Filho, R.; Ácidos Graxos Naturais: Importância e Ocorrência em Alimentos. *Química Nova* **1996**, *19*, 4. [Link]
 7. Brum, A. A. S.; Arruda, L. F.; Regitano-d'Arce, M. A. B.; Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova* **2009**, *32*, 849.
 8. Mello, R.; *Como fazer sabões e artigos de toucador*, 10a. ed., Ed. Icone: São Paulo, 1986.
 9. Augusta, I. M.; Santana, D. M. N.; Avaliação da Qualidade de Manteigas Tipo Extra Comercializadas no Estado do Rio de Janeiro. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **1998**, *18*, 4. [CrossRef]
 10. Panakanti, R.; Narang, A. S.; Impact of excipient interactions on drug bioavailability from solid dosage forms. *Pharmaceutical Research* **2012**, *29*, 10. [CrossRef]
 11. Rabasco, A. M.; Rodríguez, M. L. G.; Lipids in pharmaceutical and cosmetic preparations. *Grasas y Aceites* **2000**, *1*. [CrossRef]
 12. Kommana, N.; Bharti, K.; Surekha, D. B.; Thokala, S.; Mishra, B.; Development, optimization and evaluation of losartan potassium loaded Self Emulsifying Drug Delivery System. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **2020**, *60*, 102026. [CrossRef]
 13. Santos, D. S.; Silva, I. G.; Araújo, B. Q.; Lopes Júnior, C. A.; Monção, N. B. N.; Citó, A. M. G. L.; Souza, M. H. S. L.; Nascimento, M. D. S. B.; Costa, M. C. P.; Extraction and evaluation of fatty acid composition of *Orbignya phalerata* martius oil (Arecacea) from Maranhão state, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*, 2. [CrossRef]
 14. Gabriela, V. C.; Rocha, N. T. B.; de Abreu, B. G.; de Oliveira, R. J. H.; Costa, C. J.; Souza, M. B. A.; Technological potential of avocado oil: prospective study based on patent documents. *Recent Patents on Biotechnology* **2019**, *13*, 4. [CrossRef]
 15. Charrouf, Z.; Guillaume, D.; Argain oil: occurrence, composition and impact on human health. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, *10*, 7. [CrossRef]
 16. Barbosa, P. C. S.; Medeiros, R. S.; Sampaio, P. T. B.; Vieira, G.; Wiedemann, L. S. M.; Veiga-Junior, V. F.; Influence of abiotic factors on the chemical composition of copaiba oil (*Copaifera multijuga* Hayne): soil composition, seasonality and diameter at breast height. *Journal Brazilian Chemical Society* **2012**, *23*, 1823. [CrossRef]
 17. Lucca, L. G.; de Matos, S. P.; Kreutz, T.; Teixeira, H. F.; Veiga Jr., V. F.; Araújo, B. V.; Limberger, R. P.; Koester, L. S.; Anti-inflammatory effect from a hydrogel containing nanoemulsified copaiba oil. *AAPS PharmSciTech* **2018**, *19*, 2. [CrossRef]
 18. Vinhol, J. O.; Lima, C. F.; Barbosa, L. C. A.; Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2014**, *107*. [CrossRef]
 19. Rennó, M. N.; Barbosa, G. M.; Zancan, P.; Veiga, V. F.; Alviano, C. S.; Sola-Penna, M.; Menezes, F.; Holandino, C.; Crude ethanol extract from babassu (*Orbignya speciose*): cytotoxicity on tumoral and non-tumoral cell lines. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2008**, *80*, 3. [CrossRef]
 20. Amorim, E.; Matias, J. E. F.; Coelho, J. C. U.; Campos, A. C. L.; Stahlke Junior, H. J.; Timi, J. R. F.; Rocha, L. C. A.; Moreira, A. T. R.; Rispoli, D. Z.; Ferreira, L. M.; Efeito do uso tópico aquoso de *Orbignya phalerata* (babaçu) na cicatrização de feridas cutâneas – estudo controlado em ratos. *Acta Cirúrgica Brasileira* **2006**, *21*, 2. [CrossRef]
 21. Batista, C. P.; Torres, O. J. M.; Matias, J. E. F.; Moreira, A. T. R.; Colman, D.; Lima, J. H. F.; Macri, M. M.; Rauen Junior, R. J.; Ferreira, L. M.; Freitas, A. C. T.; Efeito do extrato aquoso de *Orbignya phalerata* (babaçu) na cicatrização do estômago em ratos: estudo morfológico e tensiométrico. *Acta Cirúrgica Brasileira* **2006**, *21*, 3. [CrossRef]
 22. Reis, M. Y. F. A.; Dos Santos S. M.; Silva, D. R.; Silva, M. V.; Correia, M. T. S.; Navarro, D. M. A. F.; Santos, G. K. N.; Hallwass, F.; Bianchi, O.; Silva, A. G.; Melo, J. V.; Mattos, A. B.; Ximenes, R. M.; Machado, G.; Saraiva, K. L. A.; Anti-inflammatory activity of babassu oil and development of a microemulsion system for topical delivery. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* **2017**, 3647801. [CrossRef]
 23. Coelho, A. D.; Santos, K. C.; Domingues, R. C. C.; Mendes, A. A.; Produção de concentrados de ácidos graxos por hidrólise de óleos vegetais mediada por lipase vegetal. *Química Nova* **2013**, *36*, 1164. [CrossRef]
 24. Ugo1, A. K.; Amara1, A. V.; Kenechuwku, U.; CN, I.; Microbial lipases: a prospect for biotechnological industrial catalysis for green products: a review. *Fermentation Technology* **2017**, *6*, 1000144. [CrossRef]
 25. Atkins, P. W; *Moléculas*, Edusp: São Paulo, 2000.
 26. Bittencourt Filha, A. M. B.; Costa, V. G.; Bizzo, H. R.; Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume da espuma formado. *Química Nova na Escola* **1999**, *9*, 43. [Link]
 27. Woollatt, Edgar; *The Manufacture of Soaps, other detergents and glycerine*, 1ª ed. British Library Cataloguing in Publication Data, 1985.
 28. Rittner, H.; *Sabão: tecnologia e utilização*, 2a ed. São Paulo: Câmara Brasileira do livro. 1995.
 29. Mehlenbacher, V. C.; Sallee, E. M.; Hopper, T. H.; Link, W.E.; Walker, R. O. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 4a. ed., Champaign, 1993.
 30. Resolução ANVISA nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 82-87, 1999.

31. Resolução ANVISA nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 372-373, 2005.
32. Silva, F. A. M.; Borges, M. F. M.; Ferreira, M. A.; Método para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova* **1999**, *22*, 95. [CrossRef]
33. Lima, J. R. L.; Gonçalves, L. A. G.; Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. *Química Nova* **1994**, *17*, 392. [Link]
34. Vanin, J. A.; *Alquimistas e Químicos - o Passado, o Presente e o Futuro*, Editora Moderna: São Paulo, 1999.
35. Argentiére, R.; *Novíssimo Receituário Industrial*, Editora Icone: São Paulo, 1986.
36. Ribeiro, E. C. S.; Marques, T. C.; Bastos, G. L. R.; dos Santos, A. C. C.; Sabaa-Srur, A. U. O.; Crocchia, C. *Resumos do XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de alimentos*, Rio Grande do Sul, Brasil, 2016.
37. Francisco, A. M.; Silva, Fernanda M. B.; Ferreira, M. A.; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova* **1999**, *22*, 94. [CrossRef]
38. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 1313. [CrossRef]
39. Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; da Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; Rangel, M. C.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M. J. C.; da Cruz, R. S.; de Oliveira, A. M.; Torres, E. A.; de Andrade, J. B.; The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 4. [CrossRef]
40. Geris, R.; dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. N. A. C.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova* **2007**, *30*, 1365. [CrossRef]
41. Faria, R. C. M.; Rezende, M. J. C.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C.; Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. *Química Nova* **2007**, *30*, 1900. [CrossRef]
42. Hoff, N. M.; Biodiesel: Por dentro da matéria-prima. *Biodieselbr* **2009**, *3*, 13. [Link]
43. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova* **2005**, *28*, 19. [CrossRef]