

## DETERMINAÇÃO DA ADIÇÃO DE ÓLEO DE SOJA A OUTROS ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA \*

Paulo de Almeida VIDAL \*\*

Almir José RICCIARDI \*\*

Jacob Fernando FERREIRA \*\*

RIALAG/477

VIDAL, P. A.; RICCIARDI, A. J. & FERREIRA, J. F. — Determinação da adição de óleo de soja a outros óleos vegetais comestíveis por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(1):67-77, 1979.

**RESUMO:** O óleo de soja é o único óleo vegetal comestível pertencente ao grupo do ácido linolênico, produzido em larga escala. Para se identificar o óleo de soja e se constatar a sua adição a outros óleos vegetais comestíveis, foi realizada a cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos de diversas amostras de óleos, com a detecção do ácido linolênico e sua dosagem, por comparação com uma amostra de ácido padrão. Os resultados obtidos permitiram a identificação do óleo de soja e a determinação do seu teor quando adicionado a outros óleos vegetais comestíveis.

**DESCRIPTORIOS:** óleo de soja, determinação do ácido linolênico; óleos vegetais comestíveis, fraude pela adição do óleo de soja; ácido linolênico, determinação em óleos vegetais comestíveis por cromatografia em fase gasosa.

### INTRODUÇÃO

Devido à produção nos dias de hoje do óleo de soja em larga escala, a preços inferiores aos dos demais óleos vegetais comestíveis, há um campo aberto à falsificação, pela adição do óleo de soja, em variadas proporções, aos outros óleos mais caros, principalmente o de oliva.

A realização das reações de identificação do óleo de soja, assim como a determinação dos índices físico-químicos não permitem, muitas vezes, que seja constatada a mistura de óleos e, muito menos, em que proporções foram realizadas as misturas.

Como, segundo KIRK & OTHMER<sup>5</sup>, o óleo de soja é o único óleo vegetal comestível de grande produção, pertencente ao grupo do ácido linolênico (ácido 9, 12, 15)-octadecatrienóico), a

identificação e dosagem deste ácido no óleo submetido a exame têm sido consideradas, por diversos autores, para a determinação da presença de óleo de soja em outros óleos.

O'CONNOR *et alii*<sup>6</sup> usaram a espectrofotometria na dosagem do ácido linolênico, para a determinação da presença de óleo de soja no de algodão, e em outros óleos livres de ácido triênicos.

Atualmente, a determinação dos ácidos graxos constituintes dos óleos e gorduras naturais é realizada principalmente pela cromatografia em fase gasosa, após a sua transformação nos correspondentes ésteres metílicos, por diversos métodos, dos quais JAMIESON & REID<sup>4</sup> fizeram um estudo comparativo.

O "Official Method of Analysis" da A.O.A.C.<sup>1</sup> descreve um método de espectrofo-

\* Realizado no Laboratório I de Ribeirão Preto, SP, do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

\*\* Do Laboratório I de Ribeirão Preto.

tometria no ultravioleta, para a determinação de ácidos polinsaturados, inclusive o ácido linolênico, assim como um método para a separação e determinação dos ésteres metílicos de ácidos graxos de gorduras animais e vegetais, possuindo de oito a vinte e quatro átomos de carbono, por cromatografia em fase gasosa.

No presente trabalho, usamos a técnica da cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, para a identificação e dosagem do ácido linolênico nos óleos extraídos diretamente das matérias-primas mais comuns empregadas no Brasil e, por comparação com seu teor no óleo de soja, pudemos determinar as proporções em que este se encontrava misturado com outros óleos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Materiais*

O trabalho foi realizado com as seguintes amostras:

- a) Ácido linolênico padrão para cromatografia em fase gasosa\*;
- b) óleos extraídos, por éter etílico, em extrator de Soxhlet, das seguintes matérias-primas: caroço de algodão, amendoim, oliva, girassol, arroz, milho e soja;
- c) óleos de soja industrializados, comumente encontrados no comércio;
- d) óleo misto de soja e oliva.

### *Métodos*

a) *Metilação das amostras* — As amostras, antes de serem analisadas por cromatografia em fase gasosa, foram metiladas pelo processo de transesterificação empregado por BADO-LATO & ALMEIDA<sup>2</sup> descrito a seguir, observando-se que o frasco de transesterificação, usado por aqueles autores, foi substituído por um conjunto constituído de um frasco Erlenmeyer de 200 ml com boca esmerilhada, à qual foi adaptado um tubo de vidro graduado, com 1 cm de diâmetro interno (fig. 1); no frasco Erlenmeyer, foram pesados exatamente cerca de 25 mg da amostra, aos quais foram adicionados em seguida 15 ml de  $H_2SO_4$  a 2% em metanol e 3 ml de hexano. Foi feito o aquecimento, em banho-maria, em refluxo, durante uma hora. Após o resfriamento, foram adicionados 40 ml de solução saturada de NaCl, e foi feita agitação durante um minuto. Ao frasco Erlenmeyer foi adaptado o tubo de vidro graduado, e adicionada mais solução de NaCl até

a camada de hexano, contendo os ésteres metílicos, ficar contida na região graduada do tubo. Como, durante o aquecimento em refluxo, houve evaporação parcial do hexano, o seu volume foi novamente medido, antes da retirada da amostra a ser injetada.

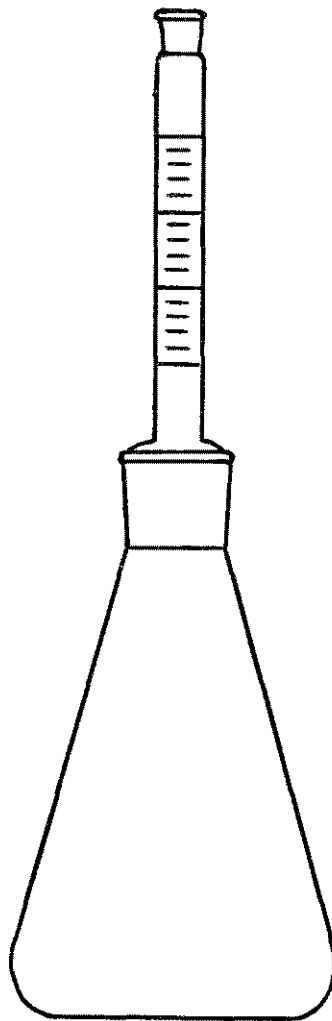


Fig. 1 — Conjunto de transesterificação.

b) *Cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos* — Para análise dos ésteres metílicos obtidos foi empregado um cromatógrafo\*\* a gás com detector de ionização de chama, com as seguintes condições de operação:

\* Carlo Erba Brasil SA Ind. Quim. Farm.

\*\* Marca CG, mod. 370.

Coluna: CG — 618 DEGS, 20% ChrW. 2 m, 3/16 pol. de diâmetro

Temperatura da coluna: 180°C

Temperatura do detector: 220°C

Temperatura do injetor: 210°C

Gás de arraste: nitrogênio

Fluxo: 30 ml/min

Velocidade do papel: 0,1 pol./min

Sensibilidade:  $1 \times 10^{-9}$  inicialmente; e  $0,3 \times 10^{-9}$ , após a saída do ácido linolênico (3,6 pol.).

c) *Identificação e dosagem do ácido linolênico* — A identificação e a dosagem do ácido linolênico foram feitas por comparação entre os tempos de retenção e as áreas relativas ao padrão injetado e os tempos de retenção e as áreas relativas às amostras dos óleos estudados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) *Cromatografia do ácido linolênico padrão* — Obtido o éster metílico da amostra do ácido linolênico padrão, foi feita uma diluição de 1:10 da solução, com hexano. Desta solução diluída, foram injetados, no cromatógrafo, volumes variados, contendo as quantidades de ácido linolênico indicadas na tabela 1, onde são dadas ainda as respectivas áreas sob os picos. Estas foram obtidas multiplicando-se a altura do pico pela largura na metade da altura. Com estes dados obtidos, foi traçado um gráfico (fig. 2).

TABELA 1

*Correspondência entre quantidades de ácido linolênico injetadas e áreas obtidas nos cromatogramas*

Ácido linolênico μg	Áreas cm <sup>2</sup>
7,78	9,43
6,67	7,91
5,55	6,52
4,44	5,04
3,33	3,81
2,22	2,81
1,11	1,42
0,55	0,79

b) *Determinação do ácido linolênico em óleos extraídos de diversas matérias-primas* — Os óleos extraídos diretamente das seguintes matérias-primas: caroço de algodão, oliva, soja, amendoim, milho, arroz e girassol foram submetidos ao processo de transesterificação e injetados no cromatógrafo, obtendo-se os dados da tabela 2, onde as quantidades de ácido linolênico foram determinadas através do gráfico (fig. 2) e as percentagens de ácido linolênico nas amostras examinadas foram calculadas pela seguinte fórmula:

$$\frac{P_2 \times V_1}{P_1 \times V_2} \times 100 = \text{ácido linolênico p/ cento, p/p}$$

$P_1$  = amostra de óleo (mg)

$P_2$  = ácido linolênico no volume  $V_2$  (μg)

$V_1$  = volume da solução da amostra em hexano, após transesterificação (ml)

$V_2$  = volume da solução da amostra injetada (μl)

c) *Determinação do ácido linolênico em amostras de óleos de soja industrializados, encontrados comumente no comércio* — Pelo processo empregado no item anterior, foram determinados os teores de ácido linolênico em amostras de sete óleos de soja de marcas comumente encontradas no comércio, segundo os dados relacionados na tabela 3.

d) *Determinação da quantidade de óleo de soja adicionado a outros óleos vegetais comestíveis* — Considerando os teores de ácido linolênico encontrados nos óleos de outras matérias-primas (tabela 2) e o teor médio deste ácido, relativo às sete amostras de óleos de soja examinadas (tabela 3), foi traçado um gráfico (fig. 3) que permite a determinação da quantidade de óleo de soja adicionado a óleos de qualquer uma das matérias-primas estudadas, após as medidas das áreas dos picos referentes ao ácido linolênico, obtidos nos cromatogramas.

As figuras 4, 5 e 6 correspondem respectivamente aos cromatogramas obtidos de óleo de soja puro, de óleo de oliva puro e de óleo misto de soja e oliva, contendo 50% em volume de cada óleo componente.

## CONCLUSÃO

A cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos de óleos vegetais comestíveis permitiu não só a identificação do óleo de soja, como também o seu teor quando adicionado a outros óleos, pela constatação da presença e pela dosagem de ácido linolênico.

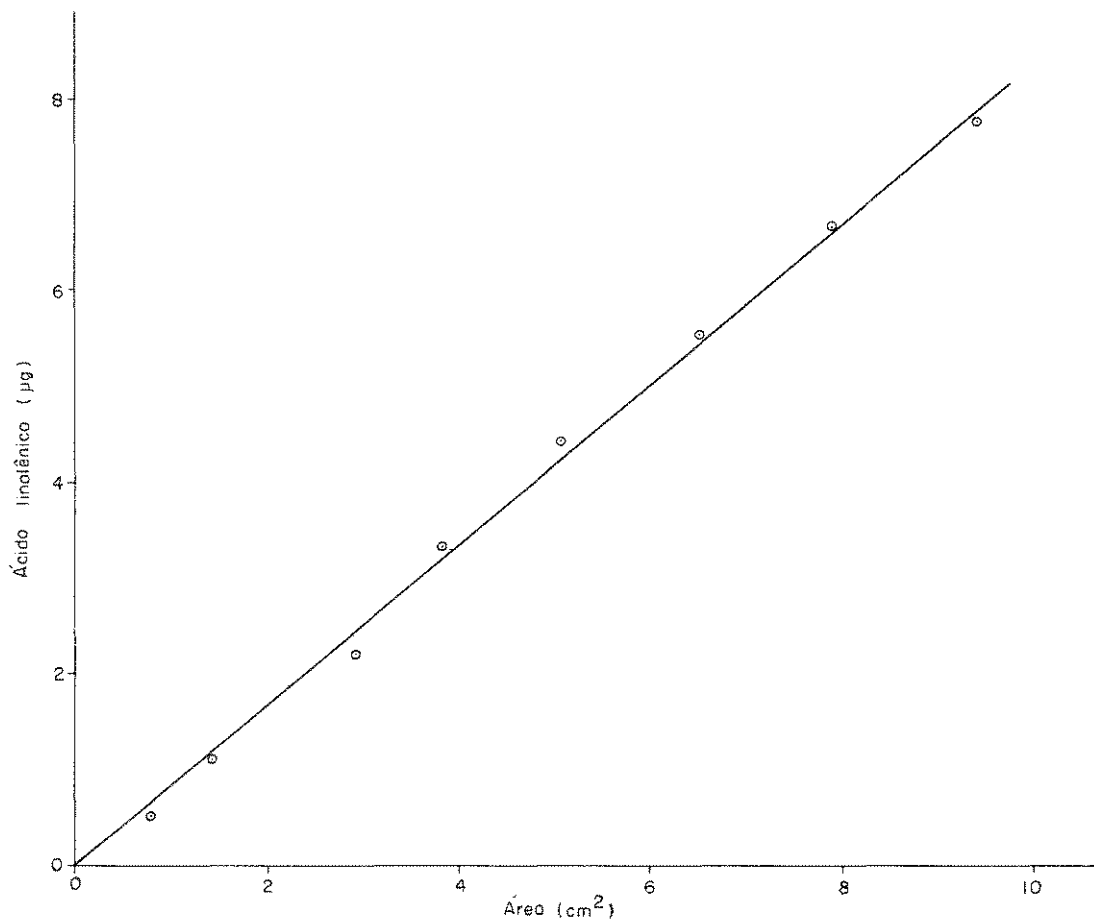


Fig. 2 — Correspondência entre quantidades de ácido linolênico injetadas no cromatógrafo e áreas sob os picos, obtidas nos cromatogramas.

TABELA 2

*Ácido linolênico em óleos vegetais comestíveis*

Óleo	Peso da amostra mg	Volume da solução em hexano, após a transesterificação ml	Volume da solução em hexano, injetado $\mu$ l	Área correspondente ao ácido linolênico $\text{cm}^2$	Ácido linolênico no volume injetado $\mu\text{g}$	Ácido linolênico na amostra de óleo percentagem, p/p
Soja	30,0	1,3	4	7,97	6,66	7,21
Oliva	33,0	0,7	4	1,83	1,52	0,81
Amendoim	27,2	1,9	6	0,00	0,00	0,00
Arroz	27,9	1,0	6	1,92	1,60	0,95
Milho	25,0	1,5	6	1,05	0,88	0,88
Algodão	45,2	1,7	6	0,35	traços	traços
Girassol	31,1	1,7	6	0,00	0,00	0,00

TABELA 3

*Ácido linolênico em diversas amostras de óleos de soja comerciais*

Amostra	Peso da amostra mg	Volume da solução em hexano, após a transesterificação ml	Volume da solução em hexano, injetado $\mu$ l	Área correspondente ao ácido linolênico $\text{cm}^2$	Ácido linolênico no volume injetado $\mu\text{g}$	Ácido linolênico na amostra de óleo percentagem, p/p
A	32,3	1,7	4	6,55	5,56	7,31
B	30,0	1,3	4	7,97	6,66	7,21
C	31,9	1,4	4	7,86	6,58	7,22
D	34,7	1,5	4	8,69	7,26	7,84
E	33,4	1,2	4	8,26	6,92	6,21
F	32,6	1,4	4	8,36	7,00	7,51
G	32,9	1,5	4	7,05	5,90	6,72
						Média 7,14

VIDAL, P. A.; RICCIARDI, A. J. & FERREIRA, J. F. — Determinação da adição de óleo de soja a outros óleos vegetais comestíveis por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39 (1):67-77, 1979.

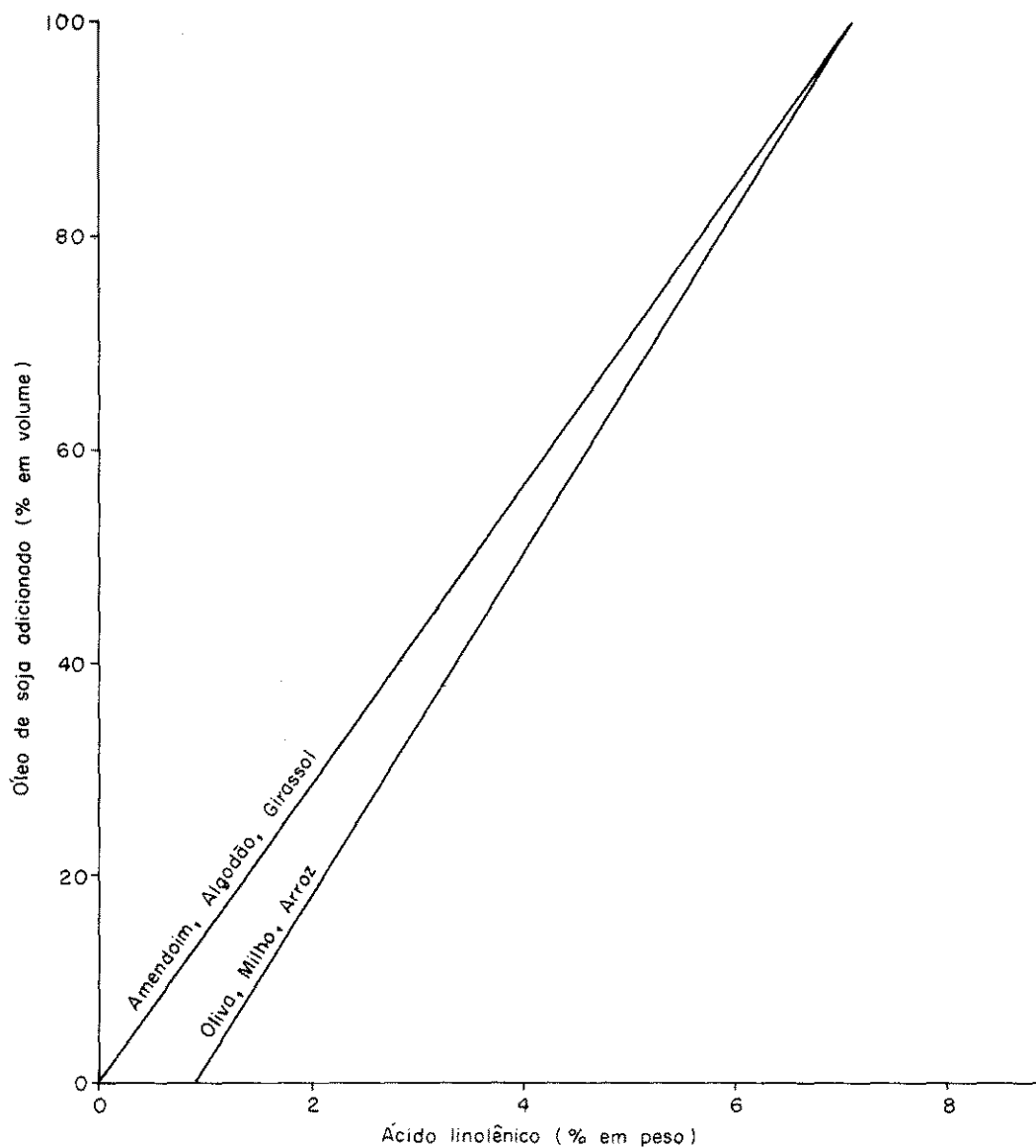


Fig. 3 — Quantidade de óleo de soja adicionado a outros óleos, em função do teor de ácido linolênico.

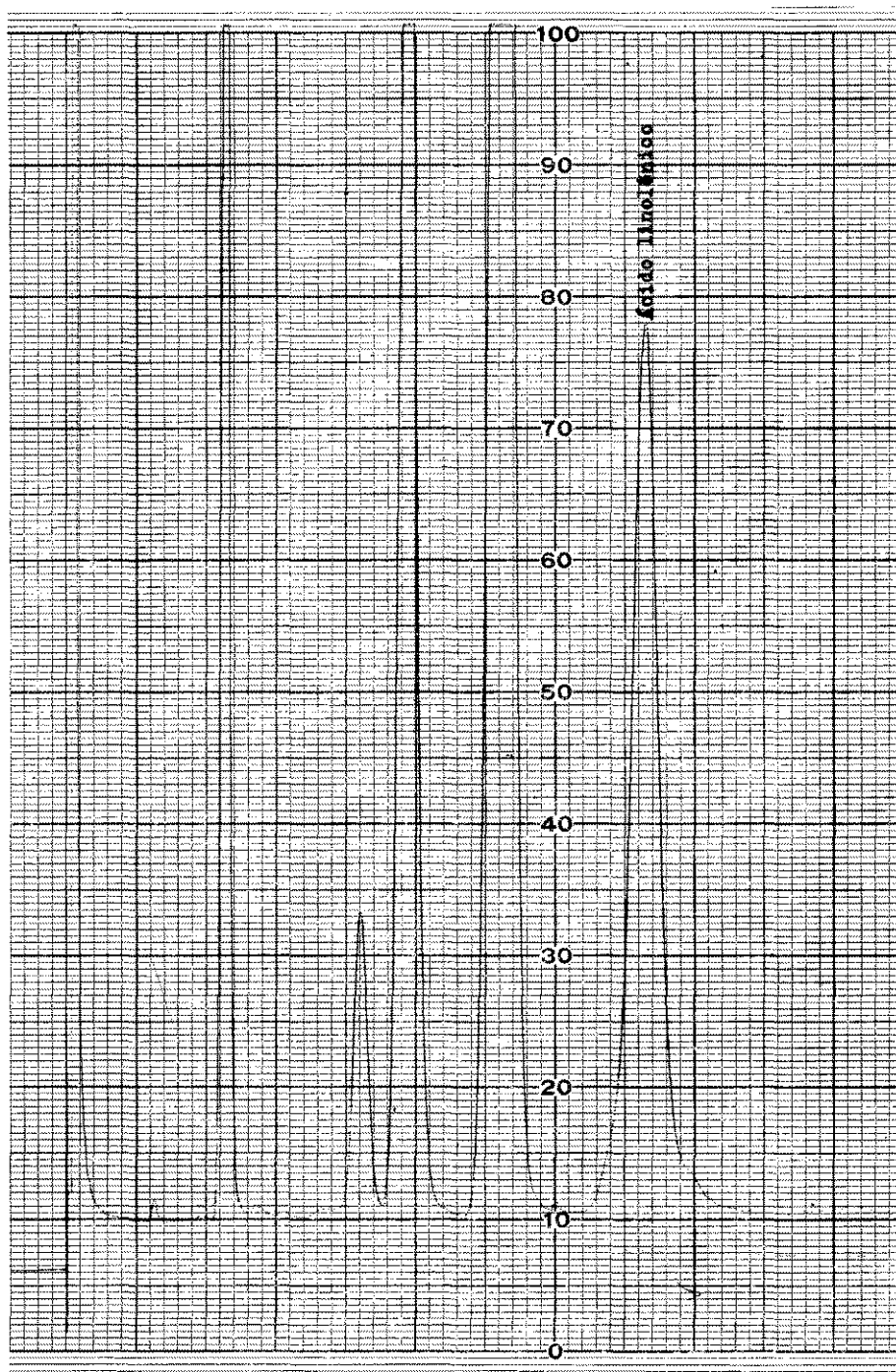


Fig. 4 -- Cromatograma de óleo de soja puro. (Conc.: 34,5 mg/1,5 ml; vol. inj.: 4  $\mu$ l; col.: CG-618 DEGS, 20% ChrW, 2 m, diâm. 3/16 pol.; D.I.C.; temp. col.: 180°C; temp. inj.: 210°C; temp. det.: 220°C; fluxo: 30 ml/min.; veloc. pap.: 0,1 pol./min.; sensib.:  $1 \times 10^{-9}$  (e  $0,3 \times 10^{-9}$ ).



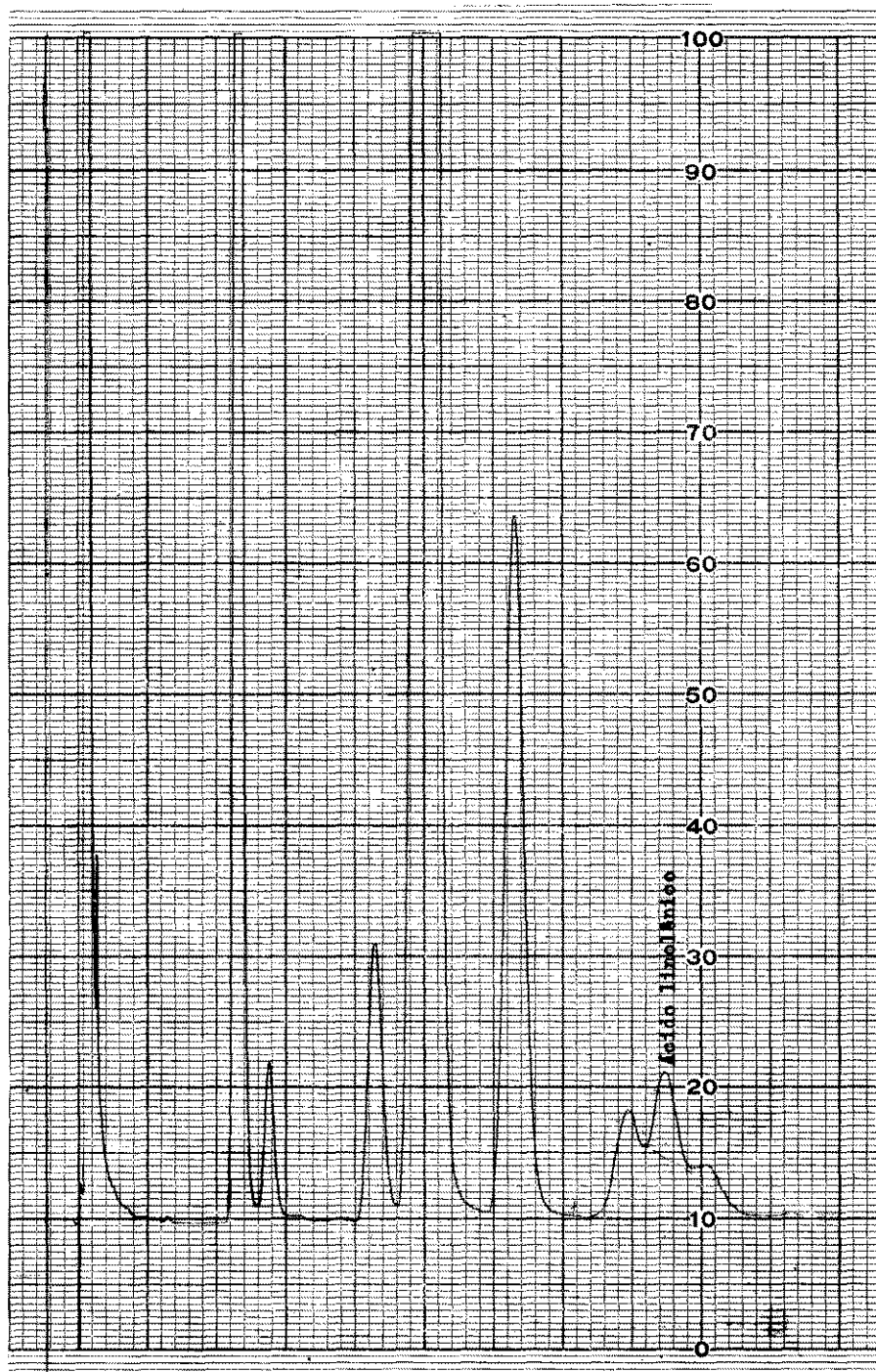


Fig. 5 — Cromatograma de óleo de oliva puro. (Conc.: 32,5 mg/0,7 ml; vol. inj.: 4  $\mu$ l; col.: CG-618 DEGS, 20% ChrW, 2m, diâm. 3/16 pol.; D.I.C.; temp. col.: 180°C; temp. inj. 210°C; temp. det. 220°C; fluxo: 30 ml/min.; sensib.:  $1 \times 10^{-9}$  (e  $0,3 \times 10^{-9}$ ).

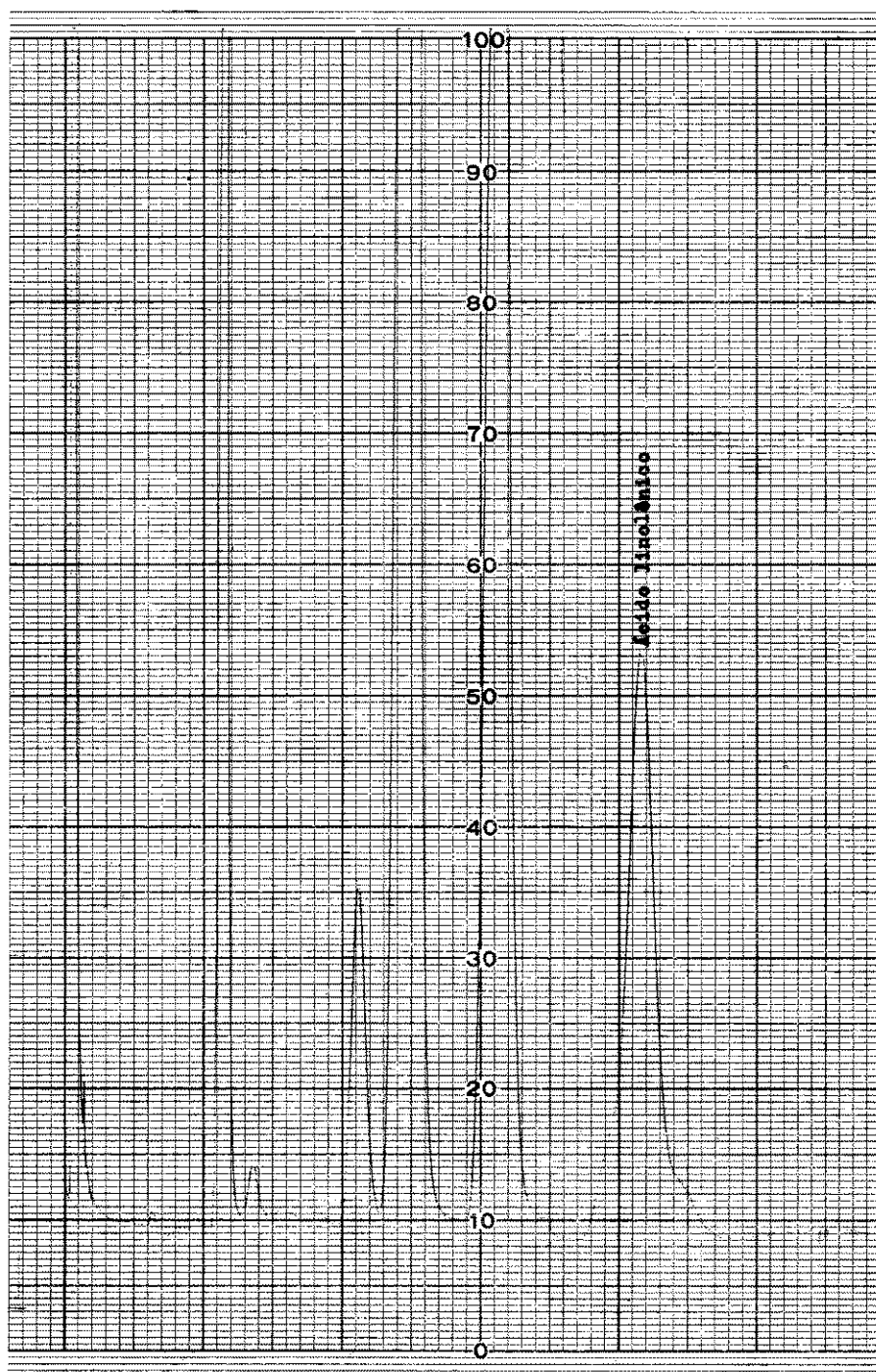


Fig. 6 — Cromatograma de óleo misto de soja e oliva, contendo 50% em volume de cada óleo componente. (Conc.: 30,0 mg/1,8; vol. inj.: 6  $\mu$ l; col.: CG-618 DEGS, 20% ChrW, 2 m, diâm. 3/16 pol.; D.I.C. temp. col.: 180°C; temp. inj.: 210°C; temp. det.: 220°C; fluxo: 30 ml/min.; veloc. pap.: 0,1 pol./min.; sensib.:  $1 \times 10^{-9}$  (e  $0,3 \times 10^{-9}$ ).

VIDAL, P. A.; RICCIARDI, A. J. & FERREIRA, J. F. — Determinação da adição de óleo de soja a outros óleos vegetais comestíveis por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(1):67-77, 1979.

---

RIALA6/477

VIDAL, P. A.; RICCIARDI, A. J. & FERREIRA, J. F. — Disclosure of soybean oil and other vegetable oils as food additives through gas-liquid chromatography. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 39(1):67-77, 1979.

SUMMARY: Gas-liquid chromatography of methyl esters of fatty acids in various oil sample was conducted to disclose the use of soybean oil as an additive to other vegetable oils. The linolenic acid was determined through comparison with a standard oil sample. The addition of soybean oil was readily detected.

DESCRIPTORS: soybean oil, linolenic acid determination; edible vegetable oils, adulteration by addition of soybean oil; linolenic acid in edible vegetable oils, determination by gas-liquid chromatography.

---

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS — *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 12nd. ed. Washington, D. C., A. O. A. C., 1975. p. 493-497, 499-500.
2. BADOLATO, E. S. G. & ALMEIDA, M. E. W. — Pesquisa por cromatografia em fase gasosa da adulteração de chocolates. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 37:47-56, 1977.
3. BAILEY, A. E. — *Aceites e grasas industriales*. Barcelona, Reverté, 1961. p. 141.
4. JAMIESON, G. R. & REID, E. H. — The analysis of oils and fats by gas-chromatography. *J. chromat.*, 17:230-7, 1965.
5. KIRK, R. E. & OTHMER, D. F., ed. — *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Interscience, 1951. v. 6, p. 147.
6. O'CONNOR, R. T.; HEINZELMAN, D. C. & DOLLEAR, F. C. — Spectrophotometric estimation of soybean in moistures admitted with cotton seed and peanut oil. *Oil Soap*, 22:257-63, 1945.

Recebido para publicação em 28 de agosto de 1978.

