

Área: Ciência de Alimentos

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS DE LINHAÇA MARROM E DOURADA

Letícia Zarnott Lages*, Eliezer Avila Gandra, Carla Rosane Barboza Mendonça

*Laboratório de Análise Instrumental de Alimentos e Biologia Molecular, Programa Pós-Graduação em
Nutrição e Alimentos, Departamento de Nutrição, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS*

**E-mail: leticiazarnott@hotmail.com*

RESUMO – A linhaça (*Linum usitatissimum* L.) é o alimento de origem vegetal mais rico em ácidos graxos ω -3. Existem duas variedades de linhaça para consumo humano, a linhaça marrom e a linhaça dourada. Seu óleo apresenta elevado teor de ácidos graxos insaturados (principalmente ω -3). Entretanto, este óleo ainda é pouco utilizado em preparações culinárias devido a seu alto custo, comparado a outros óleos comestíveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar comparativamente parâmetros de qualidade dos óleos de linhaça marrom e dourada. As amostras dos óleos, de qualidade comercial, foram analisadas quanto aos índices de iodo, refração, peróxidos e acidez, e também quanto aos teores de carotenoides e clorofilas. De acordo com os resultados, verificaram-se algumas diferenças entre os óleos, especialmente em relação ao estado de conservação, tendo o óleo de linhaça marrom mostrado maiores valores de índice de acidez e de peróxidos. Os valores obtidos no índice de iodo, de ambos os óleos, diferiram dos já reportados para óleo de linhaça, entretanto, os demais parâmetros mostraram-se de acordo com a legislação vigente e literatura encontrada. Considera-se que problemas de conservação possam ter afetado os óleos, refletindo no índice de iodo, ou ainda, pode-se inferir sobre a possibilidade de adulteração com adição de outro óleo de menor valor comercial.

Palavras-chave: ácidos graxos, físico-química, óleos comestíveis.

1 INTRODUÇÃO

A linhaça (*Linum usitatissimum* L.) é o alimento de origem vegetal mais rico em ácidos graxos ω -3, apresentando também quantidades elevadas de fibras, proteínas e compostos fenólicos (THOMPSON & CUNNANE, 2003). Existem duas variedades de linhaça para consumo humano, a linhaça marrom e a linhaça dourada. Sua cor é determinada pela quantidade de pigmentos no revestimento externo da semente (COSKUNER & KARABABA, 2007), sendo que essa quantidade é determinada por fatores genéticos e ambientais (MORRIS, 2007).

O óleo de linhaça, geralmente, prensado a frio (ou bruto) tem coloração amarelo-dourado, marrom ou âmbar. Apresenta-se mais viscoso que a maioria dos óleos vegetais (TRUCOM, 2006), entretanto, o uso de altas temperaturas durante o processo de extração constituem preocupação para a indústria, porque a auto-oxidação pode ser desencadeada (WIESENBERN *et al.*, 2004).

A qualidade final de um óleo depende de todas as etapas envolvidas na produção do mesmo. Estas etapas incluem desde o cultivo, a extração, o refino, o transporte, a distribuição e a comercialização dos óleos. Vários estudos têm utilizado métodos acelerados para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos comestíveis, mostrando-se muitas vezes, inadequados por não refletir a realidade do processo oxidativo e pela dificuldade de relacionar os resultados destes testes com a vida de prateleira do produto (OETTERER; REGITANO-D'AECE; SPOTO, 2006).

A partir disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar físico-quimicamente os óleos de linhaça marrom e dourada, através da análise de parâmetros de qualidade e da determinação dos pigmentos carotenoides e clorofilas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados óleos de linhaça de qualidade comercial (marrom e dourada), de uma mesma marca, os quais foram avaliados quanto aos índices de acidez, peróxidos, iodo e refração, também quanto ao teor dos pigmentos carotenoides e clorofilas.

Na avaliação do índice de peróxido, inicialmente pesou-se 5 g da amostra de óleo de linhaça em erlenmeyer de 250mL com tampa esmerilhada. Em seguida, foi adicionado 30 mL de solução ácido acético:clorofórmio (3:2) e 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio, logo agitou-se a solução e colocou-se no escuro durante 1 minuto. Após esta etapa foi adicionado 30 mL de água destilada e foi realizada a titulação com tiosulfato de sódio 0,01 N até o aparecimento de uma cor levemente alaranjada. Logo, adicionou-se 0,5 mL de solução de amido a 1% e novamente titulou-se até o desaparecimento da cor azul. Ainda, foi preparada uma determinação em branco para cada grupo de amostras, a qual foi realizada simultaneamente com as amostras (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1992).

Na determinação do índice de iodo, inicialmente pesou-se 0,25 g da amostra de óleo de linhaça em erlenmeyer de 250 mL, logo foi adicionado 10 mL de ciclohexano para dissolução da amostra e 20 mL da solução de Wijs com auxílio da bureta. Em seguida, arrolhou-se o frasco, agitando cuidadosamente e deixou-se em repouso durante 30 minutos ao abrigo da luz e à temperatura de 25°C. Após o período de repouso, adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Logo após, foi realizada a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N, o qual foi adicionado lentamente em agitação constante até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se então 2 mL de solução de amido e a titulação foi continuada até o desaparecimento da cor azul. Ainda, foi preparada uma determinação em branco para cada grupo de amostras, a qual foi realizada simultaneamente com as amostras (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1995).

Para o índice de acidez pesou-se 2 g da amostra de óleo de linhaça em erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionou-se 25 mL da solução éter:álcool (2:1) e 3 gotas do indicador (fenolftaleína). Após, foi realizada a titulação com NaOH 0,01 mol.L⁻¹ até o aparecimento da cor rósea (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1995).

A determinação do índice de refração foi realizada em refratômetro de bancada do tipo Abbé (Analytikjena), com controle automático de temperatura a 40 °C.

Para a análise do total de clorofilas seguindo a metodologia descrita pela AOCS (1992), pesou-se 2,5 g de amostra de óleo de linhaça em balão volumétrico de 10 mL, completou-se o volume com solução de iso-

octano:etanol (3:1). Procedeu-se a leitura em espectrofotômetro UV/VIS, utilizando-se os comprimentos de onda 630, 670 e 710 nm.

Para a análise do total de carotenoides utilizando a metodologia de Rodrigues-Amaya (2001), pesou-se 2,5 g de amostra de óleo de linhaça em balão volumétrico de 10 mL, completou-se o volume com solução de iso-octano:etanol (3:1). Realizou-se a leitura em espectrofotômetro UV/VIS, utilizando-se comprimento de onda 450 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de linhaça ainda é pouco utilizado em preparações culinárias devido a seu alto custo comparado a outros óleos comestíveis, também não há uma legislação específica para o óleo de linhaça. No Brasil, para análises em óleos vegetais (óleos brutos ou não refinados) baseia-se na legislação RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005. Na Tabela 1 estão os resultados obtidos na determinação dos parâmetros de qualidade e pigmentos dos óleos de linhaça marrom e dourada avaliados.

Tabela 1. Dados das análises físico-químicas dos óleos de linhaça marrom e dourada

Óleos		
Determinação	Linhaça Marrom	Linhaça Dourada
Índice de Peróxido (meq-g O ₂ .kg ⁻¹)	5,17 ± 0,32a	2,42 ± 0,16b
Índice de Refração	1,470 ± 0,000a	1,470 ± 0,000a
Índice de Iodo	147,01 ± 1,77a	145,31 ± 1,28a
Índice de Acidez (% acidez em ácido oleico)	2,98 ± 0,01a	1,08 ± 0,007b
Clorofilas (mg.kg ⁻¹)	0,26 ± 0,01a	0,08 ± 0,01b
Carotenoides (mg.kg ⁻¹)	14,75 ± 0,46a	16,58 ± 0,74b

Letras diferentes na linha indicam diferença estatisticamente significativa pelo teste T, ao nível de 5% de probabilidade.

O índice de peróxido é utilizado para verificar se há formação de hidroperóxidos e peróxidos (FRANKEL, 2005). Tal indicador é muito sensível logo no estágio inicial de oxidação, indicando que a deterioração do sabor e odor está prestes a ocorrer, devido à formação de novos compostos de baixo peso molecular, como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos (ARAÚJO, 2015). O índice de acidez também é um parâmetro utilizado, e reflete na determinação de ácidos graxos livres, normalmente expressos em porcentagem de ácido oleico (ARAÚJO, 2015). Os valores apresentados pelo índice de acidez e peróxido mostraram que houve diferenças significativas entre as amostras ($P < 0,05$), sendo em ambas as determinações os valores superiores no óleo de linhaça marrom. De acordo com a RDC nº 270 de 2005, a referência para óleos prensados à frio e não refinados, é de acidez máxima de 3 g ácido oleico 100 g⁻¹ e peróxidos de no máximo 15 meq-g O₂.kg⁻¹, assim, pode-se

verificar que as amostras estariam dentro de valores adequados, ainda que, uma delas no limite (acidez do óleo de linhaça marrom). Segundo Firestone (2006), os altos valores de acidez estão relacionados com as quebras na cadeia de triacilgliceróis, liberando assim os ácidos graxos livres, enquanto que os a elevação de peróxidos é indicativo de ocorrência de reações oxidativas. No estudo realizado por Ribeiro et al. (2016) com a finalidade de avaliar a qualidade físico-química do óleo de linhaça marrom, foram encontrados valores inferiores ao deste estudo para as análises de acidez e peróxidos (0,48% de ácido oleico e 1,44, meq-g O₂.kg⁻¹, respectivamente).

De forma objetiva, o índice de iodo representa a medição de insaturação de óleos e gorduras, representado em gramas de iodo absorvido por 100 g de amostra (ARAÚJO, 2015). Segundo os valores de referência de Firestone (2006), o índice de iodo realizado pelo método de Wijs do óleo de linhaça devem estar entre 170 e 203 g I₂ .100 g⁻¹, entretanto, no presente trabalho foram encontrados valores inferiores, sem diferenças significativas entre os dois óleos de linhaça (P>0,05). Em um estudo realizado por Epaminondas (2009), com o objetivo de avaliar o parâmetro de qualidade dos óleos de sementes cruas e torradas de linhaça dourada e marrom, foram obtidos valores entre 171,55 e 173,44. Maia (2006) descreve que quanto maior o índice de iodo, maior o número de duplas ligações (insaturações) presentes no óleo, havendo uma maior probabilidade da amostra ser considerada um óleo do que gordura, pois os óleos possuem um maior grau de insaturação. Ainda que na literatura o índice de iodo do óleo de linhaça seja considerado normalmente maior do que os de outros óleos, no presente trabalho obtiveram-se valores um pouco abaixo dos esperados.

Especialmente para óleos de maior valor comercial, podem ocorrer problemas de fraudes por adição de óleos refinados de menor valor, sendo estes problemas encontrados no Brasil especialmente para azeite de oliva, em que ocorre adição de outros óleos, comumente o de soja (PROTESTE, 2016). Esta fraude pode ser detectada pela determinação do índice de iodo, tendo em vista que a maioria dos óleos de grãos e sementes mostram valores que variam entre 103 a 139 g de I₂.100 g⁻¹ de óleo (por ex.: canola, girassol, milho e soja), no caso do azeite de oliva, haveria aumento no I.I., já para óleos de linhaça, ocorreria redução (ALMEIDA, 2015).

Quanto ao índice de refração, este aumenta diretamente com mais insaturações e com o comprimento da cadeia dos ácidos graxos (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2005). Em relação ao índice de refração, os óleos não mostraram diferença, obtendo-se o mesmo valor para ambos (1,47), tendo se enquadrado no intervalo de 1,472 a 1,475 (40 °C), preconizado por Gunstone, Harwood e Dijkstra (2007) e Hui (2006). Em estudos de Figueiredo et al. (2015), os óleos de linhaça marrom e dourada também apresentaram os mesmos valores, porém superiores aos encontrados neste trabalho (1,48), corroborando os dados de I.I.

Os pigmentos naturais presentes em óleos vegetais, carotenoides e clorofilas, conferem a cor característica dos óleos e também influenciam em sua estabilidade oxidativa, quando os óleos não passam por processo de refino (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). De acordo com a Tabela 1, observou-se que houve diferenças significativas entre os valores dos óleos de linhaça marrom e dourada na determinação de carotenoides e clorofilas, sendo que os valores para carotenoides foram superiores no óleo de linhaça dourada, enquanto que os de clorofila foram maiores no óleo de linhaça marrom. Sabe-se que carotenoides e clorofilas ocorrem sempre associados e que o aumento dos carotenoides em geral está associado à redução das clorofilas, comportamento observado neste estudo. Os teores encontrados de carotenoides foram bastante superiores aos de clorofilas, fato interessante, considerando os benefícios à saúde humana associados a estes compostos.

4 CONCLUSÃO

De acordo com o estudo, verificaram-se algumas diferenças entre as amostras de óleo de linhaça marrom e dourada. No geral as amostras mostraram qualidade satisfatória, entretanto, os valores de índice de iodo estiveram abaixo do esperado, podendo sugerir certo grau de alteração do produto, seja por processamento e/ou armazenamento inadequado ou mesmo pela ocorrência de adulteração, com adição de outro óleo de menor valor comercial. Por outro lado, verificou-se a carência na legislação de parâmetros específicos para estes óleos, que podem servir de base para pesquisadores e consumidores controlarem melhor sua qualidade.

5 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D.S. Caracterização de óleos vegetais através da radiação espalhada e análise multivariada. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Pós-Graduação em Engenharia Nuclear. 106f. Rio de Janeiro – RJ, 2015.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. Official and tentative methods of the American Oils Chemists' Society, Champaign, IL., 1992.
- ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 6. ed. Viçosa: UFV, 2015.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis of AOAC International. 18. ed. Washington: AOAC, 2005.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para Óleos Vegetais. **Diário Oficial da União**; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005.
- Castelo-Branco VN, Torres AG. Potential application of antioxidant capacity assays to assess the quality of edible vegetable oils. *Lipid Technology*. 2011.
- COSKUNER, Y.; KARABABA, E. Some physical properties of fl axseed (*Linum usitatissimum L.*). **Journal of Food Engineering**, v.78, n.3, p.1067-1073, 2007.
- EPAMINONDAS, P. S. Caracterização físico-química e termo-oxidativa das sementes de linhaça (*Linum Usitatissimum L.*) e de seus óleos. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA. Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT. João Pessoa: [s.n], 2009.
- FIGUEIREDO, P.S. ; CANDIDO, C. J.; ; HIANE, P. A. ; GUIMARÃES, R. C. A. **Caracterização físico-química dos óleos de linhaça marrom e dourada extraídos a quente**. Anais do Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos; vol. 2, 2015 .
- Firestone, D. *Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes*. (2. ed). Boulder, USA: AOCS. 2006.
- Frankel E. N. Recent Advances in Lipid Oxidation. *J Sci Food Agric*, 54: 495–511. 2005.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. 3. ed. London: CRC Press, 1472 p. 2007.
- HUI, Y. H. Handbook of food science, technology, and engineering. v. 1. CRC Press, 1000 p. 2006.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1. São Paulo: O Instituto, 1985.
- Maia, E.L. Material Didático Teórico. **Tecnologia do Pescado I**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2006.

MORRIS, D.H. **Flax – a health and nutrition primer**. 4th ed. Winnipeg, MB: Flax Council of Canada, 106 p. 2007.

PROTESTE. Três azeites adulterados em teste da PROTESTE. Disponível em <<http://www.proteste.org.br/azeite>>. Acesso em: 08 de março de 2018.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.; SPOTO, M. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri (SP): Manole, p.196-351. 2006.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. **B.A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: ILSI Press, 64p. 2001.

THOMPSON, L.U.; CUNNANE, S.C. **Flaxseed in human nutrition**. 2.ed. Champaign, Illinois: AOCS, 458p, 2003.

TRUCOM, C. **A importância da linhaça na saúde**. São Paulo: Alaúde, 151 p. 2006.

WIESENBORN, D.P.; ZHENG, Y.; KANGAS, N.; TOSTENSON, K.; HALL C.; CHANG, K.C. **Quality of screw-pressed flaxseed oil**. In: PROCEEDINGS of the 60th Flax Institute of the United States. Fargo, ND: Flax Institute of the United States, p.8-14. 2004.