

MÉTODO DE ROTINA PARA DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS BROMADOS EM REFRIGERANTES *

Walkyria H. LARA **
Nardy L. LOPES **

RIAL-A/386

LARA, W.H. & LOPES, N.L. — Método de rotina para determinação de óleos vegetais bromados em refrigerantes. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 33: 49-53, 1973.

RESUMO: É descrito um método para determinação de óleos vegetais bromados, aplicável à rotina de análise de refrigerantes. Os óleos são extraídos da amostra e submetidos a uma combustão alcalina e todo bromo existente é convertido em brometo alcalino. Em aparelho extremamente simples, o bromo é libertado pela reação com ácido sulfúrico e dicromato de potássio e absorvido em tiras de papel amido iodetado produzindo coloração azul proporcional às quantidades iniciais de óleo vegetal bromado. Por este método é possível detectar até 10 partes por milhão de óleo vegetal bromado em refrigerantes.

DESCRITORES: óleos vegetais bromados, determinação; agente de turvação; estabilizante de bebidas; refrigerantes.

INTRODUÇÃO

Óleos vegetais bromados têm sido usados como agentes de dispersão na preparação de refrigerantes à base de óleos cítricos, pois ajustam a densidade destes óleos à do produto, impedindo a separação em camadas.

Os óleos vegetais bromados são obtidos a partir de óleos de milho, sésamo, oliva ou amendoim. Detalhes de sua constituição e composição foram estudados por CONACHER *et alii*⁵, que analisaram vários desses óleos bromados, por meio de cromatografia em fase gasosa, chegando à conclusão de que consistem principalmente de misturas de ésteres dos ácidos dibromo e tetrabromoesteárico, havendo uma relação entre os ésteres oléicos

e linoléicos do óleo original e os níveis dos di e tetrabromoesteáricos. Calcularam o conteúdo de 34 a 45% de bromo para os óleos de oliva, sésamo, algodão e milho, quando bromados.

Estudos realizados em animais de laboratório mostraram a possibilidade de os óleos vegetais bromados serem causa de lesões cardíacas degenerativas⁸. Por esta razão, o "Comité Mixto FAO/OMS de Expertos em Aditivos Alimentarios"³ passou a considerar o uso destas substâncias *não seguro*, tendo alguns países proibido o seu emprego. No Brasil, a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, através de resoluções^{1,2}, restringiu o limite máximo para 0,0015%, ou seja, 15 ppm no produto a

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, S.P. Apresentado na 25.ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, realizada na Guanabara, 8 a 14 de julho, 1973.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

ser consumido e incluiu, entre os aditivos permitidos, um substituto para óleos vegetais bromados — o acetato de isobutirato de sacarose (SAIB).

Até o presente, não se conhecem dados sobre os níveis de óleos vegetais bromados nos refrigerantes expostos à venda em nosso meio. Há falta de uma metodologia adequada ao controle de rotina. Os poucos métodos descritos na literatura, como os de CONACHER *et alii*^{4, 5}, empregando espectrofluorescência de Raios X e cromatografia em fase gasosa, são de aplicação restrita. O método proposto por Dow⁶ requer um controle dos reagentes e não se presta às determinações de baixas concentrações. Mesmo o método apresentado por GREEN & KEEN⁷ para a rotina, exige dispositivo e reagentes não facilmente encontrados nos laboratórios de controle.

O método que propomos e que é descrito a seguir é de fácil execução e aplicação. Consta de uma extração, para separação dos óleos da amostra; uma combustão alcalina, para conversão de todo bromo existente em brometo inorgânico; liberação de bromo, por meio da reação com dicromato de potássio e ácido sulfúrico e determinação do bromo pela coloração obtida na reação com iodeto de potássio e amido.

MATERIAL E MÉTODO

Aparelho

Frasco Erlenmeyer de 125 ml com boca esmerilhada à qual se adapta um tubo de vidro de 12 cm, e 2 mm de diâmetro.

Reagentes

Mistura éter etílico — éter de petróleo
(1 + 1)

Solução saturada de sulfato de sódio

Sulfato de sódio anidro

Mistura de carbonato de sódio e carbonato de potássio anidros (1+1)

Ácidos sulfúrico 7N

Solução de bicromato de potássio 0.5 M

Solução de amido

Solução de iodeto de potássio a 0,5%

Papel amido iodetado: tiras de papel Whatman n.º 1, mergulhadas em solução de amido durante 30 minutos, retiradas e secas; mergulhadas a seguir na solução de iodeto de potássio a 0,5%, retiradas e secas entre 2 folhas de papel-filtro.

Procedimento

Extração: Transfira 25 ml do refrigerante (produtos concentrados podem ser diluídos convenientemente) para um funil de separação e extraia com três vezes 50 ml da mistura éter etílico — éter de petróleo (1+1) (Use a solução saturada de sulfato de sódio para quebrar a emulsão que se forma). Reuna os extratos e complete o volume de 200 ml. Passe através de filtro contendo 15 g de sulfato de sódio anidro, recolhendo 160 ml do filtrado para um béquero de 250 ml. Evapore os solventes até um volume aproximado de 0,5 ml, com corrente de nitrogênio em banho de água a 40°C.

Combustão: Transfira, com o auxílio de 2 ml do solvente, o resíduo da extração para um cadinho de porcelana contendo 2 g da mistura de carbonatos de sódio e de potássio anidros. Evapore os solventes cuidadosamente e adicione mais 0,5 g da mistura de carbonatos. Aqueça em bico de Bunsen, durante 10 minutos. Deixe esfriar. Transfira o conteúdo para o frasco Erlenmeyer do aparelho, com auxílio de 5 ml de água e 10 ml de ácido sulfúrico 7N, observando o desprendimento de CO₂.

Determinação do bromo: Adicione mais 5 ml de ácido sulfúrico 7N e 3 ml de solução de bicromato de potássio e imediatamente coloque o tubo em posição vertical, contendo uma tira de papel amido iodetado recém preparado. Coloque o conjunto em banho de água a 60°C, durante 60 minutos, mantendo o frasco mergulhado no banho. Meça em milímetros a mancha azul obtida na tira de papel e compare os valores encontrados com os obtidos a partir de alíquotas de uma solução padrão do óleo vegetal bromado, contendo de 10 a 50 ppm, submetidos ao mesmo método.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram estudadas as melhores condições para obtenção da coloração azul na tira de papel amido iodetado, na fase de determinação do bromo. Usamos alíquotas de uma solução de brometo de potásio p.a., em concentrações correspondentes às de óleo vegetal bromado, comumente usadas nos refrigerantes à base de óleos cítricos. O fator de conversão usado foi 2,5, que é aceito quando não se conhece qual o óleo vegetal bromado empregado⁵.

Verificamos uma grande influência da temperatura e tempo de aquecimento sobre a coloração azul obtida. Temperaturas acima de 60°C provocaram, em poucos minutos, nas concentrações maiores, um deslocamento da mancha na tira de papel. As temperaturas mais baixas exigiram muito tempo (cerca de 10 horas) para o aparecimento da coloração nas concentrações menores. As condições que ofereceram sensibilidade, dentro de tempo e temperatura razoáveis para a rotina, foram as de 60°C, 60 minutos de aquecimento, para concentrações de 10 até 50 partes por milhão de óleo vegetal bromado.

Quanto ao modo de preparar as tiras de papel amido iodetado, optamos por uma preparação recente, pois oferece a vantagem de evitar possíveis alterações devidas à conservação.

O método, em todas as suas fases, foi aplicado a uma série de concentrações conhecidas de óleo de milho bromado e solução de óleos cítricos (limão, laranja) sem óleo de milho bromado. Não se obteve coloração alguma com as soluções sem óleo de milho bromado. Os resultados obtidos estão na tabela 1; com os mesmos, foi traçado o gráfico da variação da coloração obtida, medida em milímetros, e as concentrações de óleo de milho bromado consideradas em partes por milhão (mg/l).

TABELA 1

Soluções com óleo de milho bromado

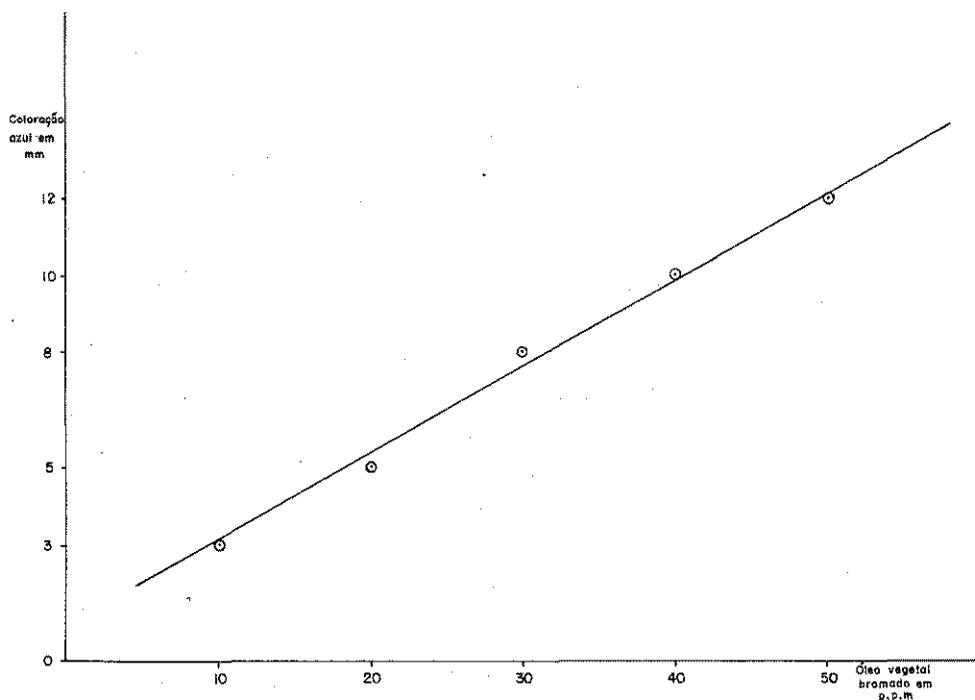
Óleo de milho bromado ppm	Coloração obtida mm
10	3
20	5
30	8
40	10
50	12

Amostras de refrigerantes, adquiridos em supermercados locais, foram examinadas pelo método descrito. Refrigerantes límpidos não apresentaram coloração alguma (como era esperado) e os turvos, das variedades mais conhecidas, apresentaram valores que estão reunidos na tabela 2:

TABELA 2

Determinação de óleo vegetal bromado em refrigerantes

Amostras	Óleo vegetal bromado ppm
Turvas	
A	40
B	30
C	45
D	27
E	30
F	17,4
Límpidas	
A	—
B	—
C	—
D	—



Varição da coloração obtida com concentrações de óleo de milho bromado adicionado.

Estes valores estão bastante abaixo do antigo limite máximo permitido, de 0,05%, ou seja, 500 ppm de óleo vegetal bromado no produto a ser consumido, mas acima do novo limite estabelecido pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, que é de 15 ppm.

Agradecimentos

Agradecemos a colaboração da senhora Mickiko Y. Takahashi na realização das análises dos refrigerantes.

RIAL-A/386

LARA, W.H. & LOPES, N.L. — Routine method for the determination of brominated vegetable oils in soft drinks. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 33: 49-53, 1973.

SUMMARY: A method for the detection and estimation of brominated vegetable oils applicable to the routine of soft drinks analysis is presented. Oils are extracted from the sample and then submitted to an alkaline combustion. The existing bromine is thus transformed in alkaline bromide. In an extremely simple device bromine is released through the reaction with sulphuric acid and potassium dichromate being then absorbed by starch-iodide paper strips producing a blue colour proportional to the original quantities of vegetable oils. By using this method it is possible to detect till 10 parts per million of brominated vegetable oils in soft drinks.

DESCRIPTORS: brominated vegetable oils, determination; dispersing agent; beverage stabilizer; soft drinks.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resoluções n.º 34/72 e 35/72. Diário Oficial da União, Rio de Janeiro, Gb., 27 dez., 1972.
2. Ibid. Resolução 7/73. Diário Oficial da União, Rio de Janeiro, Gb., 29 mar., 1973.
3. COMITÉ MIXTO FAO/OMS DE EXPERTOS EN ADITIVOS ALIMENTARIOS. Ginebra, 1970. *Evaluación de los aditivos alimentarios*, 14.º informe. Ginebra, 1971. (Org. Mund. Salud, Ser. Inf. Tecn., 462).
4. CONACHER, H.B.S.; CHADHA, R.K. & SAHASRABUDHE, M.R. — Determination of brominated vegetable oils in soft drinks by gas liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **46**: 558-60, 1969.
5. CONACHER, H.B.S.; MERANGER, J.C. & LEROUX, J. — Levels of brominated vegetable oils in soft drinks by X-ray fluorescence spectrometry and gas-liquid chromatography. *J. Ass. off. anal. Chem.*, **53**: 571-5, 1970.
6. DOW, M.L. — Oxygen combustion method for determination of bromide residues in foods. *J. Ass. off. anal. Chem.*, **53**: 1040-2, 1970.
7. GREEN, M.S. & KEEN, G. — A routine method for the detection of brominated vegetable oils in beverages. *J. Ass. publ. Analysts*, **9**: 96-9, 1971.
8. MUNRO, I.C.; MIDDLETON, E.J. & GRICE, H.C. — Biochemical and pathological changes in rats fed brominated cottonseed oil for 80 days. *Food Cosmet. Toxicol.*, **7**: 25-33, 1969.

Recebido para publicação em 14 de junho de 1973.

