

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS ALIMENTOS

PAULA HEIDY AGUILERA FUENTES

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E
GIRASSOL DURANTE O ARMAZENAMENTO**

FLORIANÓPOLIS

2011

PAULA HEIDY AGUILERA FUENTES

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E
GIRASSOL DURANTE O ARMAZENAMENTO**

**Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do grau de Mestre em Ciência
dos Alimentos, Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Alimentos,
Universidade Federal de Santa Catarina.**

**Orientadora: Prof^ª. Dra. Jane Mara
Block**

FLORIANÓPOLIS

2011

ii

PAULA HEIDY AGUILERA FUENTES

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E
GIRASSOL DURANTE O ARMAZENAMENTO**

**Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de
Santa Catarina.**

Aprovado pela banca examinadora em 07 de junho de 2011.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Jane Mara Block
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Orientadora

Prof.^o. Dr. Daniel Barrera-Arellano
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Prof.^o. Dr. Paulo Jose Ogliari
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof.^a. Dr.^a Roseane Fett
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Ao meu amado marido Daniel, à minha família e queridos amigos, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, amor e graças recebidas.

Ao meu querido marido e família pelo amor, apoio, incentivo, compreensão, carinho e ombro amigo nas horas difíceis.

À minha orientadora Dra. Jane Mara Block pela confiança, respeito e pela oportunidade concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos - PGCAL - pela oportunidade.

Ao CNPq e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Daniel Barrera-Arellano e toda equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras – FEA/Unicamp, pela grande contribuição neste trabalho.

Aos professores Dr. Francisco Carlos Deschamps e Dr. Paulo José Ogliari pela dedicação, atenção e ajuda.

À Professora Roseane por aceitar a responsabilidade de ser minha tutora durante o meu mestrado.

As minhas queridas amigas Ana Cristina, Jucieli e Gisele pela amizade, incentivo e ajuda em vários momentos.

À Ana Salvador, Marisa e Renata pela colaboração nos dias de análises.

Aos meus queridos amigos que tanto me apoiaram nesta trajetória.

E a todos aqueles, que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A reação de oxidação que ocorre em óleos, gorduras e alimentos gordurosos constitui uma das principais causas da deterioração de alimentos, ocasionando a perda da qualidade organoléptica e a diminuição da qualidade nutricional dos mesmos. Muitos estudos utilizam métodos acelerados para a avaliação da estabilidade oxidativa, os quais não refletem o real processo oxidativo dos óleos comestíveis durante o período de armazenamento. No presente trabalho foi avaliada a qualidade dos óleos de soja, canola, milho e girassol embalados em PET durante o armazenamento, pelo período de um ano. Foram realizadas as análises dos parâmetros de identidade (matéria saponificável, matéria insaponificável, densidade relativa, índice de refração, perfil de ácidos graxos, índice de iodo e estabilidade oxidativa) e análises dos parâmetros de qualidade (índice de peróxido, índice de acidez, umidade por Karl Fischer, ponto de fumaça, análise sensorial e voláteis no *headspace*). De acordo com os resultados obtidos os parâmetros de identidade de todos os óleos estavam de acordo com os limites preconizados pela legislação brasileira. Entre as análises de qualidade observou-se que o parâmetro crítico foi o índice de peróxido, cujo valor máximo permitido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é de 2,5 mEq/kg de óleo. Assim, o óleo de soja A estaria fora da especificação após três meses e meio, soja B após dois meses e meio, canola após cinco meses e meio, milho após oito meses e girassol após um mês e meio. Porém, de acordo com o Codex Alimentarius (1999), órgão de referência internacional, as amostras ainda estariam dentro dos seus prazos de validade mesmo após um ano de análise.

Palavras-chave: estabilidade oxidativa; vida de prateleira; óleos refinados.

ABSTRACT

The oxidation reaction that occurs in oils, fats and fatty foods is a major cause of food spoilage, causing the loss its organoleptic quality and reducing its nutritional quality. Many studies have used accelerated methods to evaluate the oxidative stability, which does not reflect the real oxidation process of edible oils during the storage period. The present study evaluated the quality of soybean, canola, corn and sunflower oils packaged in PET during its storage, for one year period. Analyses were performed using identity parameters (saponifiable matter, unsaponifiable matter, specific gravity, refractive index, fatty acids composition, iodine value and oil stability index) and quality parameters (peroxide value, acid value, moisture content by Karl Fischer method, smoke point, sensory analysis and volatiles in the headspace). According to the results obtained the identity parameters of all oils were in accordance with the limits prescribed by Brazilian law. During the analysis it was observed that the peroxide value was the most critical quality parameter, whose maximum value allowed by the Ministry of Agriculture, Cattle and Supplying (MAPA) is 2.5 mE/kg oil. Thus, the soybean oil A would be out of specification after three and a half months, soybean B after two and a half months, canola after five and a half months, corn after eight months and sunflower after a month and a half. However, according to the Codex Alimentarius (1999), the samples were still within the validity even after a year of analysis.

Keywords: oxidative stability; shelf life; refined oils.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – ESQUEMA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005)	16
FIGURA 1.2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE FOTOXIDAÇÃO (WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005).....	18
FIGURA 2.1 – ÍNDICE DE PERÓXIDOS AO LONGO DO TEMPO.....	50
FIGURA 2.2 – EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ AO LONGO DO TEMPO..	53
FIGURA 2.3 – TEOR DE UMIDADE AO LONGO DO TEMPO	55
FIGURA 2.4 – PONTOS DE FUMAÇA AO LONGO DO TEMPO.....	56
FIGURA 2.5 – REGRESSÕES LINEARES PARA OS TESTES DESCRITIVOS DE SABOR PARA OS ÓLEOS DE SOJA A, B E GIRASSOL.....	65
FIGURA 2.6 – REGRESSÕES LINEARES PARA OS TESTES DESCRITIVOS DE AROMA PARA OS ÓLEOS DE GIRASSOL, SOJA B E MILHO....	65
FIGURA 2.7 – AMOSTRA DE ÓLEO ADICIONADA DE PADRÕES (10 μ L DE CADA PADRÃO EM 10ML DE AMOSTRA). EIXO Y: CONTAGEM TOTAL DE ÍONS; EIXO X: TEMPO DA CORRIDA EM MINUTOS.	69
FIGURA 2.8 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE SOJA A COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.	69
FIGURA 2.9 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE SOJA B COM 10 MESES DE ARMAZENAMENTO.....	69
FIGURA 2.10 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE CANOLA COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.	69
FIGURA 2.11 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE MILHO COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO....	69
FIGURA 2.12 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE GIRASSOL COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – GRUPOS DE ÓLEOS VEGETAIS POR TIPO DE ÁCIDO GRAXO.	6
TABELA 2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E GIRASSOL.....	46
TABELA 2.2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE AVALIADOS NOS ÓLEOS ESTUDADOS PELO PERÍODO DE 1 ANO	48
TABELA 2.3 – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (%M/M) E ÍNDICE DE IODO.....	58
TABELA 2.4 – NOTAS DOS TERMOS DESCRITORES DURANTE O ARMAZENAMENTO	61
TABELA 2.5 – TESTE DE ACEITAÇÃO PARA OS ÓLEOS DURANTE ARMAZENAMENTO	63
TABELA 2.6 – MATRIZ DA CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA O ÍNDICE DE ACIDEZ, PONTO DE FUMAÇA E UMIDADE	70
TABELA 3.1 – TEOR DE UMIDADE DETERMINADO PELO MÉTODO GRAVIMÉTRICO.....	85
TABELA 3.2 – TEOR DE UMIDADE DETERMINADO POR KARL FISCHER....	86
TABELA 3.3 – ESTIMATIVA DAS EQUAÇÕES DOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICO E KARL FISCHER.....	88
TABELA 3.4 – VALORES DE P , COEFICIENTES LINEARES E ANGULARES, E OS DESVIOS PADRÕES (DP) DOS RESÍDUOS OBTIDOS DA COMPARAÇÃO DO MÉTODO GRAVIMÉTRICO EM RELAÇÃO AO KARL FISCHER.	88

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
	CAPÍTULO 1	4
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1	CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	5
1.2	ÓLEOS VEGETAIS	7
1.2.1	Soja	7
1.2.2	Canola	9
1.2.3	Milho	10
1.2.4	Girassol	11
1.3	LIPÍDIOS	12
1.4	OXIDAÇÃO DE LIPÍDIOS	13
1.4.1	Autoxidação	15
1.4.2	Fotoxidação	17
1.4.3	Hidrólise de triglicerídeos	18
1.4.4	Fatores que afetam a oxidação em óleos	19
1.5	EMBALAGEM PET [POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)]	20
1.6	MÉTODOS ANALÍTICOS	20
1.6.1	Índice de peróxido (IP)	21
1.6.2	Índice de acidez	23
1.6.3	Umidade	23
1.6.4	Ponto de fumaça	24
1.6.5	Estabilidade oxidativa (OSI)	24
1.6.6	Índice de iodo	25
1.6.7	Matéria saponificável	26
1.6.8	Matéria insaponificável	26
1.6.9	Índice de refração	26
1.6.10	Composição em ácidos graxos	27
1.6.11	Análise sensorial	27
1.6.12	Headspace	29

CAPÍTULO 2	37
1 INTRODUÇÃO	39
2 MATERIAL E MÉTODOS	41
2.1 MATERIAL.....	41
2.2 MÉTODOS	41
2.2.1 Caracterização dos óleos estudados.....	41
2.2.2 Avaliação da qualidade dos óleos durante o armazenamento	42
2.2.3 Análise Sensorial	42
2.2.4 Análise de compostos voláteis no Headspace	43
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS ESTUDADOS	45
3.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DURANTE O ARMAZENAMENTO	47
3.2.1 Índice de Peróxido	50
3.2.2 Índice de Acidez	52
3.2.3 Umidade por Karl Fischer	54
3.2.4 Ponto de Fumaça	56
3.2.5 Perfil de Ácidos Graxos e Índice de Iodo.....	57
4 ANÁLISE SENSORIAL	59
5 COMPOSTOS VOLÁTEIS NO HEADSPACE	67
6 CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE	70
7 CONCLUSÃO	72
8 AGRADECIMENTOS	73
CAPÍTULO 3	77
1 INTRODUÇÃO	79
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	83
2.1 MATÉRIA-PRIMA	83
2.2 CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO	83
2.3 METODOLOGIA.....	84
2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	84
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4 CONCLUSÕES	94
CONCLUSÕES	97

1 INTRODUÇÃO

No Brasil os óleos de soja, canola, milho e girassol são os óleos com maior volume de produção e comercialização. Exemplo disto é a produção brasileira representada pela safra de 2006/2007 em que foram produzidos 5,76 milhões de toneladas de óleo de soja; 79,0 mil toneladas de óleo de milho; 41,3 mil toneladas de óleo de girassol e 39,4 mil toneladas de óleo de canola (NETO, 2009). Com destaque para soja, o Brasil é o segundo maior produtor e exportador mundial em grão, farelo e óleo de soja. De acordo com os dados estatísticos da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE, a produção de óleo de soja somente para o mês de fevereiro de 2011 foi de 380 mil toneladas, com um consumo interno de 291 mil toneladas e 66 mil toneladas de óleo direcionado à exportação (ABIOVE, 2011).

De acordo com a sensibilidade à rancidez dos óleos vegetais, a embalagem possui papel fundamental no controle das interações entre o óleo e o ambiente, protegendo contra a oxidação e auxiliando na manutenção da qualidade do produto. Atualmente a grande maioria dos óleos comercializados no Brasil são envasados em embalagens PET (tereftalato de etileno) (DATAMARK, 2006). Embora elas sejam boa barreira contra o oxigênio e odores, o produto fica mais exposto à luz, além de permitir a alta permeabilidade ao vapor d'água, o que pode afetar a estabilidade oxidativa do óleo (TAWFIK; HUYGHEBAERT, 1999).

Existem vários métodos disponíveis para determinar a oxidação de lipídios em óleos. A escolha é influenciada por dois critérios: a sensibilidade do teste em relação às mudanças oxidativas e sua correlação com a avaliação sensorial. A utilização da análise sensorial em condições de ensaio adequado pode fornecer informações essenciais e necessárias para a decisão sobre a qualidade dos óleos comestíveis, uma vez que a rancidez se caracteriza por alterações sensoriais. É muito comum utilizar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras, e em seguida aplicar métodos estáticos que possibilita avaliar o estágio de oxidação. Assim como também é comum a utilização

de métodos dinâmicos de envelhecimento acelerado que medem o grau de oxidação em certo período do tempo (BARRERA-ARELLANO, 1998; MALCOLMSON, 2005).

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).

O regulamento técnico oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), mais especificamente a Instrução Normativa N° 49 de 22 de dezembro de 2006, define que para óleos vegetais refinados os parâmetros de qualidade são verificados através dos índices de acidez, índice de peróxido, teor de umidade, impurezas, sabões, aspecto, cor, odor, sabor e ponto de fumaça. O item 2.29 do mesmo regulamento define prazo de validade como o período propício para o consumo do alimento sendo que o mesmo deve ser determinado pelas empresas produtoras (BRASIL, 2006). No Brasil, dependendo da empresa produtora, os prazos de validade estabelecidos para os óleos vegetais podem variar entre seis e doze meses.

No presente trabalho foram avaliados os parâmetros de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados de soja, canola, milho e girassol embalados em garrafas PET, por um período de um ano, com o objetivo de obter informações que possam auxiliar a reavaliar o prazo de validade dos mesmos.

Por fim, esta pesquisa poderá constituir-se numa valiosa ferramenta que dê embasamento técnico-científico para a definição de critérios de padronização para o óleo de soja, canola, milho e girassol na definição de políticas de inspeção e fiscalização da identidade e qualidade de óleos vegetais refinados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os padrões de identidade e qualidade dos óleos de soja, canola, milho e girassol embalados em garrafas PET pelo período de um ano, a fim de obter informações a respeito das mudanças nos padrões de qualidade durante o prazo de validade estipulado pelas indústrias.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterização dos óleos de soja, canola, milho e girassol através dos parâmetros de identidade (índice de iodo calculado, índice de saponificação calculado, matéria insaponificável, densidade relativa a 20°C, índice de refração e composição de ácidos graxos) e qualidade (índice de peróxido, índice de acidez, umidade, ponto de fumaça e OSI);
- b) Avaliação da qualidade dos óleos durante o armazenamento: quinzenalmente através das análises: índice de peróxido, índice de acidez, teor de umidade por Karl Fischer e ponto de fumaça. Mensalmente, análise sensorial e análise de voláteis no headspace. E a cada dois meses perfil de ácidos graxos e índice de iodo calculado;
- c) Verificar se os resultados obtidos se ajustam ao regulamento técnico da Instrução Normativa N° 49 do MAPA e comparar com as especificações do CODEX ALIMENTARIUS;
- d) Determinar a partir dos resultados obtidos os possíveis parâmetros de qualidade críticos que definem os prazos de validade;
- e) Comparar duas metodologias oficiais para a determinação de umidade (gravimétrica e por Karl Fischer), e verificar o método capaz de determinar teores de umidade em amostras de óleos vegetais com maior precisão pelo período de um ano.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais podem ser classificados de várias maneiras, sendo uma delas a classificação por composição de ácidos graxos. A lista dos ácidos graxos naturais é superior a 1000, mas os de interesse comercial estão limitados a um menor número, talvez cerca de 20. Nos óleos vegetais três ácidos graxos são dominantes: palmítico, oléico, linoléico e por vezes acompanhado de ácido esteárico e pelo ácido linolênico. Os outros, que ocorrem em óleos especiais, incluem o mirístico, láurico, erúico, hexadecenóico, ácido γ -linolênico, eleostearico e isômeros, ricinoléico e vernólico (GUNSTONE, 2005).

Embora seja conveniente categorizar os óleos de acordo com a sua composição em ácidos graxos, deve-se lembrar que esse não é o único índice a ser avaliado no valor nutricional ou na estabilidade oxidativa. A atenção deve ser dada ao conjunto total da composição de ácido graxo no óleo bruto e no óleo refinado. Assim como também a outros fatores como a posição dos ácidos graxos individuais dentro da molécula de triacilglicerol, a presença e composição de tocoferóis, carotenóides e esteróis, a variedade do grão e as condições de processamento que podem apresentar influência sobre a estabilidade dos mesmos (MERRILL et al., 2008; JACHMANIÁN et al., 2006). Na Tabela 1.1 são apresentados alguns grupos com seus respectivos exemplos.

TABELA 1.1 – GRUPOS DE ÓLEOS VEGETAIS POR TIPO DE ÁCIDO GRAXO

Ácido Graxo	Óleo Vegetal
Láurico	Azeite de dendê e coco
Palmítico	Óleo de Palma e algodão
Oléico/ Linoléico	Óleo de amendoim, cártamo, gergelim, girassol, algodão, canola, soja
Alto Oléico	Azeite de oliva, óleo de cártamo, girassol, canola, amendoim, soja
Linolênico	Óleo de linhaça, canola e soja
Gordura vegetal	Coco
Ácido conjugado	Óleo de calêndula

FONTE: GUNSTONE, 2005

Dos ácidos graxos relacionados na Tabela 1.1 serão descritos os grupos ácidos graxos mais importantes para este trabalho.

Grupo de óleos ácido Oléico/Linoléico: este é o grupo mais comum dos óleos vegetais e incluem o óleo de amendoim (38% oléico e 41% de linoléico), cártamo (14% e 75%), gergelim (38% e 45%) e girassol (20% e 69%). A soma destes dois ácidos é geralmente de 80-90% nos óleos vegetais pertencentes a este grupo. Isto indica que outros ácidos graxos estão em menor concentração. Atualmente há uma demanda de óleos com alto teor de ácido oléico, assim foram desenvolvidos alguns óleos enriquecidos de oléico, exemplo disso é o óleo de algodão (18% e 51%) com alto teor de ácido palmítico, óleo de canola (56% e 26%) com baixo teor de ácido erúico e o óleo de soja (22% e 53%). Estes óleos mesmo pertencendo ao grupo dos ácidos oléico/linoléico, também possuem ácido linolênico nas quantidades por volta de 10% e 8% respectivamente (GUNSTONE, 2005).

Grupo de óleos alto oléico: o óleo de oliva é um importante exemplo de óleo alto oléico (78%). Este óleo é consumido geralmente na forma não refinada, o que mantém naturalmente a matéria insaponificável e inclui valiosos antioxidantes. Outros óleos alto oléico foram desenvolvidos por métodos tradicionais de melhoramento ou por engenharia genética. Entre eles obtiveram-se variações de óleo de cártamo (77%

de ácido oléico), girassol (80 – 90%), canola (78%), amendoim (76%) e soja (79 – 86%) (GUNSTONE, 2005).

Grupo de óleos ácido Linolênico: o mais familiar exemplo de alto teor de ácido linolênico é o óleo de linhaça (50-60%), mas os óleos de canola e soja são importantes óleos comestíveis comerciais que contém teores de ácido linolênico de 10% e 8% respectivamente. Este ácido graxo poliinsaturado possui vantagens nutricionais e desvantagens devido à facilidade para sofrer com o processo oxidativo, sendo que os produtos oriundos da oxidação têm fortes sabores indesejáveis, como por exemplo, 2,4 – heptadienal derivado do ácido linolênico (SNYDER; FRANKEL; SELKE, 1985).

Para contornar as desvantagens do grupo de óleos ácido linolênico, tanto o óleo de soja como o de canola, são frequentemente submetidos à hidrogenação para reduzir o teor de ácido linolênico. Além disso, os pesquisadores estão se esforçando para produzir sementes de colza / canola e soja com baixo teor de ácido linolênico. No entanto, os nutricionistas pensam de forma diferente, pois há um aumento consciente da necessidade de aumentar o consumo de n-3 ao invés de n-6, já que atualmente se observa que há o desequilíbrio nutricional. Isto é particularmente um problema para aqueles países cuja dieta contém altos níveis de óleos ômega-6 PUFA como nos Estados Unidos (GUNSTONE, 2005).

1.2 ÓLEOS VEGETAIS

1.2.1 Soja

A soja [*Glycine max* (L.) Merr.] é uma leguminosa pertencente à família Fabaceae, à sub-família das Papilionoidea e do grupo das Faseoleas, originária do atual território do Vietnam, no leste da Ásia. Seu cultivo é conhecido na China à cerca de 5.000 anos. A semente de *Glycine max* desenvolveu-se como fonte de proteína (em

torno de 79%) de alta qualidade, muito utilizada em alimentos para humanos e como proteína predominante na alimentação animal (GUNSTONE, 2005).

As sementes de soja também são fonte de óleo de altíssima qualidade, com teor em torno de 18% no grão. O óleo se caracteriza por ser rico em ácidos graxos insaturados (aproximadamente 85% do total), mais especificamente ácido palmítico (variação entre 7 – 14%), ácido oléico (faixa de 19 – 30%), ácido linoléico (entre 44 – 62%) e ácido linolênico (entre 4 – 11%). O óleo se caracteriza também por ter vários componentes menores que podem ser recuperados durante o processo de refino. Estes incluem os fosfolipídios recuperados como lecitina, esteróis mistos, que servem como matéria-prima para a produção de produtos farmacêuticos valiosos, além dos tocoferóis (vitamina E) (GUNSTONE, 2005).

A composição e o teor de cada ácido graxo do óleo de soja podem ser afetados pelas diferenças de variedade e pelos vários fatores geográficos e do meio ambiente, principalmente das condições climáticas (HAMMOND et al., 2005). O teor elevado de ácidos graxos insaturados e, o teor relativamente elevado de ácido linolênico, torna o óleo de soja muito suscetível às reações de oxidação. Por este motivo, o óleo geralmente é submetido ao processo de hidrogenação antes de ser usado como óleo para fritura ou como óleo para salada. E mais extensivamente hidrogenado quando o objetivo é a produção de margarinas e gorduras de cozinha (GUNSTONE, 2005).

O óleo de soja é produzido em maior quantidade do que qualquer outro óleo vegetal. É cultivada principalmente nos Estados Unidos, Brasil, Argentina e China. É uma parte muito significativa da dieta nos três primeiros países (talvez mais de 80% da ingestão de gorduras nos Estados Unidos). O Brasil é responsável por cerca de 28% da produção mundial de soja, com a safra de 2010/11 estimada ao redor de 75 milhões de toneladas. O país é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja. O Complexo Soja, que reúne a cadeia produtiva de soja em grão, farelo e óleo, é um dos principais itens da Balança Comercial Brasileira e exportou

cerca de US\$29 bilhões em 2010, colocando o país na liderança mundial nas exportações do setor em valor (ABIOVE, 2011a).

1.2.2 Canola

O nome canola é derivado da sigla Canadian Oil Low Acid, as sementes foram obtidas por modificação genética das espécies *Brassica napus* e *Brassica rapa (campestris)*. As cultivares de canola se caracterizam por conter baixo teor de ácido erúico e glucosinolatos, e são diferentes em física, química e propriedades nutricionais em relação ao óleo de colza (PRZYBYLSKI et al.,2005).

A canola é o único cultivo oleaginoso adaptado para as regiões temperadas. Possibilitando a germinação e o crescimento em baixas temperaturas, o que permite o cultivo em regiões mais frias e de maiores altitudes. Em 2006, os maiores produtores mundiais eram a China continental, Canadá, Índia, Paquistão, Alemanha, França, Polônia, Suécia, Inglaterra e Dinamarca (ESKIN et al.,2006).

Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem de 24 a 27% de proteína e em média 38% de óleo. Além de óleo usado para consumo humano ou para produção de biodiesel, se extrai o farelo, que possui de 34 a 38% de proteínas, sendo excelente suplemento protéico na formulação de rações para bovinos, suínos, ovinos e aves (EMBRAPA, 2011 c).

A estabilidade de óleo de canola é limitada principalmente pela presença de ácido linolênico, clorofila, e seus produtos de decomposição e outros componentes tais como pequenas quantidades de ácidos graxos com mais de três duplas. Estes ácidos graxos altamente insaturados podem possivelmente ser formados durante refino e branqueamento. A presença de 7% a 11% de ácido linolênico na composição do óleo de canola coloca este óleo na mesma categoria que o óleo de soja em relação a sabor e estabilidade oxidativa (PRZYBYLSKI et al.,2005).

Os programas de reprodução da canola abordam modificações genéticas desde a década de 80 a fim de obter vários objetivos entre eles o aumento do rendimento, teor de óleo e proteína, amadurecimento das sementes, resistência às doenças e pragas, além do desenvolvimento de cultivares com baixo teor de ácido linolênico e alto teor de oléico (ESKIN et al.,2006).

1.2.3 Milho

O milho (*Zea mays L.*) é um dos principais cereais cultivados no mundo. O Brasil é o terceiro produtor mundial (6 a 7% da produção mundial). Em 2005, a produção brasileira de milho foi de 35,5 milhões de toneladas em 12 milhões de hectares colhidos. O Rio Grande do Sul é o segundo estado com maior área plantada de milho, tendo esta ocupado, em 2004/2005, 1,2 milhão de hectares e o volume produzido foi de 1,5 milhão de toneladas (EMBRAPA, 2011 b).

O milho é especialmente rico em carboidratos (açúcares), essencialmente o amido, o que o caracteriza como alimento energético. Essa fração corresponde, em média, a 72% dos grãos, porém outros importantes nutrientes estão presentes, como os lipídios (Ex.: óleo) e as fibras dietéticas, que constituem 4,5 e 2,0% dos grãos, respectivamente (EMBRAPA, 2011 b).

O gérmen de milho é rico em óleo (> 30%), é a fonte de todo o óleo de milho comercial, por este motivo óleo de milho poderia ser chamado mais precisamente de "óleo de gérmen de milho". Apresenta um alto valor nutricional e propriedades sensoriais desejáveis como um leve sabor de noz (MOREAU, 2005).

Os principais ácidos graxos que constituem o óleo de milho são: ácido palmítico (9-17%), oléico (20-42%) e linoléico (39-63%). A pesar da alta insaturação, o óleo apresenta boa estabilidade oxidativa devido aos altos níveis de compostos insaponificáveis que inclui os fitosteróis e tocoferóis. O óleo refinado de milho é usado

para frituras, óleo para salada, e parcialmente hidrogenado na produção de margarinas (GUNSTONE, 2005; MOREAU, 2005).

1.2.4 Girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é considerado uma das espécies mais antigas de sementes oleaginosas na América do Norte, pertence à família Compositae (Asteraceae) e ao gênero *Helianthus*. O cultivo de girassol possui registros de tempos anteriores a 3000 aC., como indicado por evidências arqueológicas obtidas nas áreas que foram habitadas pelos índios Hopi, no norte do Arizona (GROMPONE, 2005).

O óleo de girassol é obtido a partir *Helianthus annuus* cultivado principalmente na Rússia, Argentina, Europa Ocidental e Oriental, China e Estados Unidos. Tem se observado uma produção crescente no Brasil, já que representa uma alternativa econômica na rotação de cultivares, destacando-se pela demanda comercial pela sua excelente qualidade (TELLES; BLOCK, 2010).

A semente de girassol possui cerca de 24% de proteínas e 47, 3% de óleo. O óleo de girassol possui características valiosas do ponto de vista culinário, nutricional e físico-químicas. Apresenta sabor suave e aroma neutro, ideais para uso em saladas, margarina, maionese e frituras. Apresenta em sua composição baixa quantidade de ácidos graxos saturados e alto teor de ácidos graxos poliinsaturados. Além disso, a massa resultante da extração do óleo rende uma torta altamente protéica, usada na produção de ração (EMBRAPA, 2011c).

O óleo normalmente contém entre 60-75% de ácido linoléico, quantidades superiores que 90% de ácido linoléico e oléico combinados, e ausência ou traços de ácido linolênico. Várias pesquisas estão sendo feitas com o objetivo de desenvolver variedades com alto oléico. A partir destes estudos já foram produzidos a Sunola ou Highsun que possuem cerca de 85% de ácido oléico, sendo que algumas amostras podem chegar a 90% (GUNSTONE, 2005).

1.3 LIPÍDIOS

Os lipídios desempenham um importante papel na qualidade de produtos alimentares, principalmente em relação às propriedades organolépticas que os tornam desejáveis, como por exemplo, flavor, cor e textura. Assim com também incrementam o valor nutritivo aos alimentos, constituindo uma fonte de energia metabólica, como também é fonte de ácidos graxos essenciais e de vitaminas lipossolúveis como A, D, E e K (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Os lipídios constituem um grupo de diversos compostos biológicos não solúveis em água (hidrofóbicos) e solúveis em solventes orgânicos (como clorofórmio, éter e benzeno). Esse grupo de substâncias inclui os óleos, as gorduras, algumas vitaminas e hormônios, além de muitos componentes não protéicos das membranas celulares. Nas células vivas os lipídios fazem parte da estrutura da membrana funcionando de modo a manter energia disponível para a célula, além de iniciarem a síntese de prostaglandinas, vitaminas e hormônios. Além, de contribuírem para o sabor no cozimento e no processamento dos alimentos (NAWAR, 2000).

A composição química dos lipídios presentes nos sistemas biológicos e alimentares é constituída por uma mistura de tri-, di- e monoglicerídeos, ácidos graxos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis, etc. Sendo que estes constituintes são oxidáveis em diferentes graus. Os triglicerídeos, por sua vez, resultam da esterificação de uma molécula de glicerol com os ácidos graxos. Os triglicerídeos mistos de ácidos graxos insaturados ou saturados de cadeia longa, que contém um número par de átomos de carbono são os principais componentes das gorduras naturais comestíveis (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

Os óleos vegetais e as gorduras são constituídos predominantemente por triglicerídios (mais de 98%), que são ésteres de três ácidos graxos com glicerol. A molécula de glicerol possui três grupos hidroxila nos quais as moléculas de ácidos

graxos podem formar ligações éster, resultando na molécula de triglicerídeo (GUNSTONE, 2005). Estão também presentes nos óleos, em menor quantidade, outros constituintes de grande interesse, os componentes minoritários, tais como tocoferóis, diglicerídios, ácidos graxos livres, esteróis, fosfolipídios e pigmentos (O'BRIEN et al., 2000).

As propriedades físicas e químicas de um óleo estão relacionadas principalmente com a sua composição em ácidos graxos, com o grau de insaturação e posição destes na molécula de glicerol e com o comprimento da cadeia carbônica dos mesmos. A diferença entre uma gordura e um óleo está no estado físico em temperatura ambiente, isto é, uma gordura é um sólido e um óleo é um líquido (O'BRIEN, 2000; WHITE, 2000). Geralmente, as gorduras sólidas são indicadas por uma dominância em ácidos graxos saturados, e os líquidos por um alto nível de ácidos graxos insaturados (O'BRIEN, 2000).

Entre os fatores que afetam a composição dos ácidos graxos dos óleos vegetais está o clima, o tipo de solo, estação de desenvolvimento, maturidade e saúde da planta, fatores microbiológicos, posição da semente dentro da flor e variação genética da planta. A composição em ácidos graxos das gorduras animais varia de acordo com a espécie animal, dieta, saúde, localização da gordura na carcaça e maturidade (GUNSTONE, 2005).

1.4 OXIDAÇÃO DE LIPÍDIOS

Os processos de oxidação em alimentos são responsáveis pela redução da vida de prateleira das matérias-primas e dos produtos industrializados levando a importante perda econômica. A rancidez ocorre principalmente durante o processamento e armazenagem, resulta em alterações dos principais parâmetros de qualidade como a cor, produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos (*off flavors* e *off odors*). Afeta também o valor nutritivo, pela inativação de

vitaminas (A, D, E, K e C), além da modificação na estrutura de ácidos graxos essenciais, clorofila, carotenos, aminoácidos, proteínas e enzimas. Desta forma, o conhecimento dos mecanismos das reações e formas de controle são de suma importância para a indústria de alimentos. Entre as principais reações de oxidação em alimentos se destacam o escurecimento enzimático e a oxidação de lipídios (DEGÁSPARI e WASZCZYNSKYJ, 2004; NOGALA-KALUCKA et al., 2005; O'BRIEN, 2000).

As alterações na qualidade sensorial, que se deve à produção de sabores e odores desagradáveis oriundos da oxidação lipídica, definem o prazo de validade de diversos produtos alimentícios processados, além de provocar outras alterações que irão afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (RAMALHO; JORGE, 2005; MALCOLMSON, 2005). Logo, a estabilidade oxidativa é um importante indicador para determinar a qualidade do óleo e sua vida de prateleira (CHOE; MIN, 2006).

Os fenômenos de oxidação dos lipídios dependem de diversos mecanismos de reação extremamente complexos, os quais estão relacionados com o tipo de estrutura lipídica e o meio onde esta se encontra. O número e a natureza das insaturações presentes, o tipo de interface entre os lipídios e o oxigênio, a exposição à luz e ao calor, a presença de pró-oxidantes (ex. íons metálicos de transição) ou de antioxidantes, são fatores determinantes para a estabilidade oxidativa dos lipídios (FRANKEL et al., 1994; SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

A oxidação dos lipídios pode ocorrer através de uma reação em cadeia entre radicais livres (autooxidação), pela fotoxidação, e/ou pela rota da lipoxigenase. O mecanismo de autooxidação é basicamente explicado por envolver reações de radicais livres, enquanto a fotoxidação e a rota da lipoxigenase diferem da autooxidação apenas no estágio de iniciação (WANASUNDARA e SHAHIDI, 2005).

1.4.1 Autoxidação

De acordo com Wanasundara e Shahidi (2005), a autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras, consistindo na deterioração oxidativa de ácidos graxos através de um processo autocatalítico mediado por radicais livres. A autoxidação ocorre basicamente quando as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados da molécula de gordura reagem com o oxigênio atmosférico. É uma reação quase espontânea favorecida por altas temperaturas, incidência de luz, presença de metais pró-oxidantes e grande concentração de duplas ligações (SHERWIN, 1978).

A oxidação de um lipídio é iniciada pelo ataque do oxigênio molecular às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados que o compõem (GORDON, 2001). O oxigênio molecular é quimicamente pouco reativo, por isso ataca as duplas ligações somente em condições extremas, como alta temperatura e/ou pressão. Desta forma, é pouco provável que ele inicie um processo de rancidez oxidativa. Porém, a estrutura eletrônica do oxigênio permite que ele possa receber ou perder elétrons, fazendo com que ocorra um desapareamento eletrônico que converte a molécula do oxigênio em um radical livre de alta reatividade química. Por este processo, o oxigênio pode sofrer diferentes tipos de reduções que o transformam em diferentes radicais livres. Os radicais livres de maior importância e reatividade química que se formam a partir da redução sequencial univalente do oxigênio são o radical livre superóxido e o radical livre hidroxil (VALENZUELA e NIETO, 2001). Esses radicais são formas ativas do oxigênio e podem atacar a estrutura dos ácidos graxos insaturados de um lipídio iniciando o processo de rancidez oxidativa. Essas reações caracterizam o chamado período de iniciação, que é conhecido por gerar radicais livres a partir do substrato (WANASUNDARA e SHAHIDI, 2005).

Para a transformação do oxigênio molecular em radicais livres são requeridos catalisadores, sendo que os metais de valência +2 são os mais importantes. O efeito

catalisador dos metais é facilitado pela temperatura, pressão, luz e concentração de oxigênio. A presença de microrganismos pode também facilitar o desenvolvimento do processo oxidativo pelo efeito de enzimas e outras moléculas que favorecem a formação de radicais livres de oxigênio (VALENZUELA e NIETO, 2001).

Quando o radical livre de oxigênio ataca uma molécula de ácido graxo insaturado, esta se converte em um radical livre de alta reatividade que pode ser atacado pelo oxigênio molecular gerando diferentes tipos de produtos intermediários, como peróxidos, alcóxidos, epóxidos, etc. (GORDON, 2001). Estes produtos possuem propriedades radicalares que ao estabilizarem-se subtraem hidrogênios de ácidos graxos, transformando-os em radicais livres de ácidos graxos. Esta etapa, chamada de propagação, é um processo autocatalítico que não requer a participação dos radicais livres de oxigênio da etapa de iniciação. Durante a propagação, a formação de peróxidos adquire velocidade, acompanhada pelo consumo elevado de oxigênio causando grandes modificações estruturais no lipídio (VALENZUELA e NIETO, 2001).

Na Figura 1.1 pode ser observado o mecanismo proposto para a autoxidação, com as reações de iniciação, propagação e terminação.

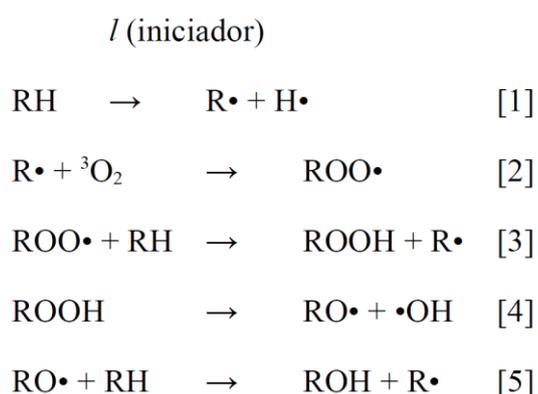


FIGURA 1.1 – ESQUEMA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO
(WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005)

No processo de iniciação, o átomo de hidrogênio α -metilênico é retirado da molécula lipídica para formar um radical livre alquil ($\text{R}\cdot$) [1]. O radical lipídico é

altamente reativo podendo reagir com o oxigênio atmosférico ($3O_2$), produzindo um radical peroxil ($ROO\bullet$) [2]. Nas reações de propagação, o radical peroxil ($ROO\bullet$) reage com outra molécula de lipídio insaturado para formar um hidroperóxido e um novo radical lipídico instável [3]. Como um novo radical livre é gerado a cada passo, mais oxigênio é incorporado no sistema, resultando num mecanismo de reação cíclica [4]. Hidroperóxidos são instáveis e podem degradar para radicais que aceleram a reação de propagação [5]. A terminação ocorre somente quando dois radicais livres se combinam para formar um produto não radicalar.

A autoxidação pode tanto quebrar moléculas, como formar novos compostos causando mudanças nas propriedades químicas e físicas do substrato oxidado. A degradação de hidroperóxidos pode gerar novas moléculas como os aldeídos, alcoóis, cetonas, hidroperóxidos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, que geralmente são voláteis e de baixo peso molecular e originam o sabor e o odor das substâncias que sofreram rancidez oxidativa do lipídio. Esses compostos possuem potencial tóxico e o seu consumo pode acarretar riscos para a saúde (WANASUNDARA e SHAHIDI, 2005; GORDON, 2001).

1.4.2 Fotoxidação

O mecanismo da fotoxidação ocorre de forma diferenciada da autoxidação mediada por radicais livres e utiliza uma rota alternativa na formação de hidroperóxidos. A oxidação ocorre na presença de componentes naturalmente presentes no sistema lipídico e em presença de luz. Estes componentes são conhecidos como fotossensibilizadores ou cromóforos, devido à sua capacidade de capturar e concentrar energia luminosa (GORDON, 2001).

A fotoxidação é a reação direta da luz ativada e do oxigênio singlete com ácidos graxos insaturados formando hidroperóxidos. A fotoxidação ocorre devido à presença de moléculas fotossensíveis (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que

podem absorver energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e na região da radiação ultravioleta (UV) tornando-se eletronicamente excitadas e capazes de sensibilizar fotoquimicamente radicais livres e transferir essa energia para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) e estabelecendo a fase inicial da fotoxidação. Num segundo momento, o oxigênio singlete, mais reativo e instável que o oxigênio no estado fundamental, reage diretamente com os elétrons das duplas ligações dos ácidos graxos polinsaturados para formar hidroperóxidos diferentes dos que são observados na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (WANASUNDARA e SHAHIDI, 2005; SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

A Figura 1.2 demonstra a formação de hidroperóxidos por fotoxidação de um lipídio com a ação de uma molécula fotossensibilizadora.

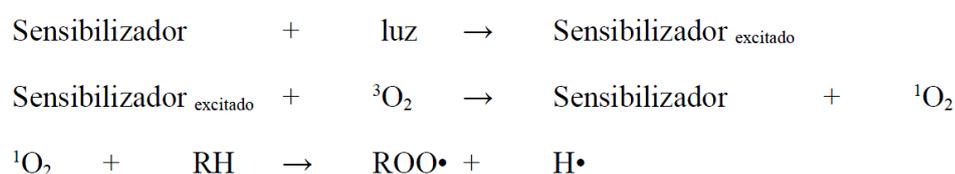


FIGURA 1.2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE FOTOXIDAÇÃO
(WANASUNDARA E SHAHIDI, 2005)

O oxigênio singlete também pode reagir diretamente com um carbono com dupla ligação, ocorrendo alteração na posição da dupla ligação e a produção de um hidroperóxido de configuração trans. Este mecanismo é conhecido como reação ene (ZAMBIAZI, 1999).

1.4.3 Hidrólise de triglicerídeos

A rancidez hidrolítica se refere à reação de hidrólise dos triglicerídeos das gorduras com a subsequente produção de ácidos graxos livres. Esta reação pode ser catalisada por lipases presentes nos grãos, sementes oleaginosas e alimentos, ou até

mesmo produzidas por microorganismos. Também pode ocorrer de forma não enzimática, por exemplo, nos processos de fritura, na qual a hidrólise se deve às altas temperaturas utilizadas. Essas reações envolvem a quebra dos ésteres das moléculas dos triglicerídios e resultam na formação de diglicerídios, monoglicerídios e ácidos graxos livres, facilitando a ocorrência de degradações oxidativas com posterior produção de compostos capazes de gerar odores desagradáveis nos óleos e gorduras que possuem ácidos graxos de cadeia curta. A hidrólise enzimática, em alguns casos é desejável, por exemplo, em queijos e outros produtos derivados do leite, onde o sabor e o odor característicos se devem aos ácidos graxos de cadeia curta produzidos por esta reação (BARRERA-ARELLANO, 1998; ZAMBIAZI, 1999).

1.4.4 Fatores que afetam a oxidação em óleos

Óleo comestível sofre autooxidação e fotooxidação durante o processamento e armazenamento. A oxidação do óleo é influenciada pela composição de ácidos graxos, processamento do óleo, luz, temperatura, concentração e o tipo de oxigênio, ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, metais de transição, peróxidos, compostos termicamente oxidados, pigmentos e antioxidantes. Esses fatores de forma interativa afetam a oxidação do óleo e não é fácil diferenciar o efeito individual destes fatores (VELASCO; DOBARGANES, 2002; CHOE; MIN, 2006).

Para minimizar a oxidação de óleos comestíveis durante o processamento e armazenamento, recomenda-se diminuir a temperatura, ausência de luz e oxigênio, remover metais e compostos oxidado, e usar concentrações adequadas antioxidantes, tais como tocoferóis e compostos fenólicos (CHOE; MIN, 2006).

1.5 EMBALAGEM PET [POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)]

A embalagem tem um papel fundamental no controle das interações entre o óleo e o meio ambiente, além de proteger contra a oxidação e preservar a qualidade do produto até o final de sua vida útil. O plástico PET (tereftalato de polietileno) tem dominado o mercado brasileiro nas últimas duas décadas (ARRUDA et al., 2006). Embora as embalagens PET sejam uma boa barreira ao oxigênio, a sua permeabilidade ao vapor de água é relativamente alta, e o produto contido nela é mais exposto à luz, que pode afetar na estabilidade oxidativa do óleo (TAWFIK; HUYGHEBAERT, 1999).

Observa-se no mercado o crescimento da utilização do plástico pet devido às vantagens fornecidas como resistência mecânica a impactos e quedas; boa rigidez e estabilidade a deformações; visualização do produto pelo consumidor; novos designs de embalagens, o uso de bicos dosadores e ser um produto reciclável.

1.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

A oxidação lipídica é um processo complexo que implica em numerosas reações que dão lugar a uma grande variedade de reações químicas e físicas. Mesmo que estas reações seguem um modelo de etapas já conhecidos, freqüentemente se produz de forma simultânea e competitiva. A natureza e a extensão de todas estas modificações se vê influenciada por um grande número de variáveis, muitas das quais já foram mencionadas neste trabalho. A decomposição pela oxidação tem grande importância tanto do ponto de vista da aceitabilidade como da qualidade nutritiva dos produtos alimentícios. Por isso, muitos métodos foram propostos a fim de avaliar a extensão da oxidação. Entretanto, nenhum método avalia todas as reações de oxidação de uma só vez, tampouco existe um método que possa ser utilizado igualmente em todas as etapas do processo de oxidação, ou que possa ser aplicado para gorduras, ou

no alimento, ou ainda em todas as etapas do processamento. No melhor dos casos é possível obter, a partir de uma análise, o controle de um ou alguns poucos indicadores que permitem fornecer suficiente informação para um sistema específico de uma dada condição (NAWAR, 2000; BARRERA-ARELLANO, 1998).

Durante a oxidação lipídica modificações primárias podem ser detectadas pela perda dos ácidos graxos insaturados, ganho de massa por incorporação de oxigênio ou formação de hidroperóxidos e dienos conjugados. Modificações secundárias podem ser monitoradas pela detecção da presença de compostos carbonil, malonaldeído e outros aldeídos, hidrocarbonetos e produtos fluorescentes formados (ALMEIDA-DÓRIA; REGITANO-D'ARCE, 2000). Os métodos sensoriais são considerados como padrão ótimo para avaliar a qualidade de óleos e gorduras, porém são dispendiosos e demorados como análise de rotina (NOGALAKALUCKA et al., 2005).

Naturalmente, é possível obter resultados confiáveis com o emprego de uma combinação de análises. Levando isto em consideração, será descrito algumas metodologias empregadas neste trabalho.

1.6.1 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxido é um método clássico e sensível na determinação de hidroperóxidos, produtos primários da oxidação. A presença destes compostos é um indício do início da deterioração das amostras de óleos e gorduras (HAMMOND et al., 2005; AOCS, 2004). A oxidação lipídica envolve a formação contínua de hidroperóxidos como produtos primários da oxidação que podem quebrar em uma variedade de produtos não voláteis e voláteis secundários. A taxa de formação de hidroperóxidos supera a sua taxa de decomposição durante o estágio inicial da oxidação, e isto se reverte em estágios posteriores. Portanto, o índice de peróxido é um indicador do estágio inicial de alterações oxidativas. Entretanto é possível verificar se

o lipídio está na fase de crescimento ou diminuição de sua concentração de hidroperóxidos monitorando em função do tempo (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

Teoricamente, o óleo recém desodorizado deve apresentar um IP de 0,0 mEq/Kg de óleo, embora quantidades mínimas de peróxidos comecem a se formar em um óleo quase imediatamente após a desodorização (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

O método mais utilizado é o iodométrico e se baseia na medida do iodo (I_2) produzido por oxidação a partir do iodeto de potássio (KI) pelos hidroperóxidos presentes no óleo, o iodo produzido é titulado com o tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. O índice de peróxido é geralmente expresso em termos de miliequivalentes de O_2 por quilograma do óleo (WHITE, 2000; MORETTO et al., 2002).

Entre as vantagens em utilizar esta técnica estão a rapidez, simplicidade e a não necessidade da utilização de equipamentos caros. Se realizado sob certas condições adequadas, o método é razoavelmente exato, resultando em coeficiente de variação de <1%. As desvantagens incluem problemas no procedimento, pois o índice de peróxido é altamente empírico, a alteração do tempo e/ou temperatura das etapas pode resultar em um resultado não fidedigno. Desta forma, aconselha-se que somente um operador analise todas as avaliações em um teste (WHITE, 2000).

Para interpretar os resultados dos testes de índice de peróxidos, deve-se lembrar que os peróxidos são instáveis e formam componentes transitórios durante a oxidação. De fato, são os produtos intermediários que levam aos produtos reais da rancidez (oxidação) que causam *off-flavors*. Como resultado deste processo, o índice de peróxido passa por um valor máximo em algum ponto durante a oxidação excessiva, quando a taxa de formação de hidroperóxidos é similar à taxa de decomposição dos mesmos. Após esta etapa, o valor declina gradualmente. Assim a medida periódica do índice de peróxido durante a oxidação lipídica permite o reconhecimento desses vários estágios de formação e decomposição de peróxidos.

Sendo assim, seu uso se limita aos estágios iniciais da oxidação, já que quantifica produtos primários da reação, e quanto maior o índice de peróxido inicial do óleo, maior é a fragilidade da amostra às reações de oxidação (WHITE, 2000).

1.6.2 Índice de acidez

O índice de acidez pode ser definido como a quantidade (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres de 1 g da amostra de óleo em análise, também podendo ser expresso em mL de solução normal v/p ou em g de ácido oléico p/p. (AOCS, 2004).

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, visto que a decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. A acidez livre de uma gordura não é uma constante ou característica, mas é uma variável relacionada com a natureza, qualidade da matéria-prima, grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação do óleo (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

1.6.3 Umidade

A água contida nos alimentos pode encontrar-se sob as seguintes formas: livre e ligada. A água livre ou absorvida é a forma predominante e não se encontra ligada a nenhuma estrutura molecular dentro da célula, isto é, encontra-se em estado livre e é relativamente fácil de ser eliminada e determinada pela maioria dos métodos para determinação do teor de umidade. Em contrapartida a água ligada é também chamada de estrutural ou de constituição, por se encontrar nos alimentos como água de cristalização, ligada às moléculas de proteínas e carboidratos ou absorvida na superfície de moléculas coloidais. (MORETTO et al., 2002).

A umidade representa para óleos, gorduras e sementes oleaginosas um dos parâmetros de controle mais importantes, já que é conhecido que a estabilidade desses alimentos diminui com o aumento do teor de umidade (KAIJSER et al., 2000). Entre os métodos utilizados, o mais comum é o gravimétrico, que se baseia na determinação da perda de peso do material submetido ao aquecimento a 105°C até peso constante, sob determinada temperatura e pressão (AOCS, 2004).

A titulação por Karl Fischer é um método analítico químico que determina traços de água em uma amostra usando titulação coulométrica. O processo de teste envolve uma reação química em meio anidro entre as moléculas de água da amostra e o iodo produzido pelo eletrodo gerador, até que o ponto final da reação é atingido. A quantidade de iodo utilizado na reação é diretamente proporcional à quantidade de água presente na amostra. A titulação por Karl Fischer é um método rápido, específico e sensível (KOCH et al., 2007).

1.6.4 Ponto de fumaça

O ponto de fumaça é um método que está relacionado com o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo, que são muito mais voláteis que os glicerídeos. Para todos os óleos vegetais que possuem uma composição em ácidos graxos similares, o valor de ponto de fumaça é geralmente próximo. A temperatura de fumaça é um dado importante no processo de fritura no qual o óleo é submetido a altas temperaturas (AOCS, 2004).

1.6.5 Estabilidade oxidativa (OSI)

Devido à necessidade de avaliar o comportamento de um óleo ou gordura quanto à oxidação, foram desenvolvidos os métodos de estabilidade oxidativa que aceleram o processo e dão uma idéia de resistência ou suscetibilidade à oxidação.

Neste caso, a amostra é submetida a um teste de oxidação acelerado (NOGALA-KALUCKA et al., 2005).

A análise de estabilidade oxidativa (OSI) consiste em um método condutimétrico de análise de produtos secundários da oxidação realizada a partir de equipamentos disponíveis comercialmente (Rancimat ou Omnion Instrument). Consiste em monitorar os compostos voláteis produzidos a partir de uma amostra de óleo aquecida sob aeração constante. Os voláteis são retirados em água e sua taxa de formação é monitorada com base em alterações na condutividade elétrica da solução (WAN, 2000). Normalmente, a curva de oxidação que é formada indica o período de indução, seguida por uma elevação da curva resposta como resultado do aumento da razão de oxidação. O resultado para este tipo de teste é quantificado como o tempo em horas que é requerido até o fim do período de indução para a amostra testada (O'BRIEN, 2000).

1.6.6 Índice de iodo

O Índice de iodo é a medida do grau de insaturação de um óleo ou de uma gordura, ou seja, relaciona-se com a quantidade de duplas ligações presentes na amostra. Mais especificamente significa o número de gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo. O índice de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas com éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice (MORETTO et al., 2002).

A redução observada neste índice se deve à quebra de duplas ligações resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação, sempre associada com um aumento do ponto de fusão e consistência da amostra, principalmente, à incorporação de gorduras saturadas ao óleo. Sob determinadas condições o iodo pode

ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e nos triglicerídeos (MORETTO et al., 2002; NAWAR, 2000).

1.6.7 Matéria saponificável

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Ele é expresso como o número de miligramas de KOH necessário para saponificar 1g de amostra (AOCS, 2004). É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular em mistura com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. Grosseiramente, para as gorduras vegetais, quanto mais alto for o índice de saponificação, mais indicado é esta gordura para fins alimentares (MORETTO et al., 2002).

1.6.8 Matéria insaponificável

Matéria insaponificável são substâncias freqüentemente encontradas dissolvidas em gorduras e óleos, que não podem ser saponificadas pelo tratamento cáustico usual (AOCS, 2004). E não são solúveis em éter de petróleo ou éter etílico, após a saponificação da amostra (BRASIL, 2006). Este grupo inclui alcoóis alifáticos superiores, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos (AOCS, 2004).

1.6.9 Índice de refração

Os óleos e as gorduras possuem poderes de refringência diferentes e, de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos

que os atravessam. O índice de refração, tanto para óleos como para as gorduras, é indicado à temperatura de 40°C. O índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonada e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO et al., 2002).

1.6.10 Composição em ácidos graxos

A composição de ácidos graxos por cromatografia gasosa é aplicável aos ésteres metílicos de ácidos graxos com 8 a 24 átomos de carbono de gordura animal, óleos vegetais, óleos marinhos e ácidos graxos após a sua conversão em ésteres metílicos. O método permite separar quantitativamente as misturas de ésteres metílicos saturados e insaturados (AOCS, 2004).

Os óleos que são mais insaturados são oxidados mais rapidamente do que óleos menos insaturados. À medida que o grau de insaturação aumenta, tanto a taxa de formação como a quantidade de compostos primários da oxidação é maior no final do período de indução (CHOE; MIN, 2006). Logo, a medição das mudanças na composição de ácidos graxos é útil para a identificação de classe de lipídeos e ácidos graxos que estão envolvidos em reações de oxidação (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

A oxidação lipídica também pode ser avaliada a partir da perda inicial de substrato de forma quantitativa. Em alimentos contendo gorduras ou óleos, os ácidos graxos insaturados são os principais reagentes cuja composição muda significativamente durante a oxidação. Mudanças na composição de ácidos graxos podem fornecer uma medida indireta do grau de oxidação lipídica (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

1.6.11 Análise sensorial

Avaliação sensorial é uma disciplina científica que utiliza seres humanos para medir a aceitabilidade e propriedades sensoriais de alimentos e outros materiais

(MALCOLMSON, 2005). É realizada em função das respostas transmitidas pelos indivíduos às várias sensações que se originam de reações fisiológicas e são resultantes de certos estímulos, gerando a interpretação das propriedades intrínsecas aos produtos. Para isto é preciso que haja entre os indivíduos e produtos, contato e interação (IAL, 2008).

O estímulo é medido por processos físicos e químicos e as sensações por efeitos psicológicos. As sensações produzidas podem dimensionar a intensidade, extensão, duração, qualidade, gosto ou desgosto em relação ao produto avaliado. Nesta avaliação, os indivíduos, por meio dos próprios órgãos sensoriais, numa percepção somato-sensorial, utilizam os sentidos da visão, olfato, audição, tato e gosto (IAL, 2008).

A avaliação da qualidade por análise sensorial em óleos e gorduras consiste em coletar e degustar as amostras ao longo do tempo, o que permite detectar o aparecimento dos produtos de degradação dos lipídios causadores de *off flavors* ou de *off odors*. É considerada a mais fidedigna de todas as determinações, pois mede aquilo que o consumidor percebe, traduzindo a sua aceitação pelo produto (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

A análise sensorial por ser uma medida direta da resposta humana, pode apresentar grande variação nos resultados. Para reduzir a variabilidade das respostas, é possível utilizar provadores treinados. Provadores não treinados também podem ser utilizados, e, neste caso, na maioria dos testes é necessário um número maior de provadores (STONE; SIDEL, 1993).

A seleção da metodologia e dos provadores que fazem parte dos testes é feita de acordo com o objetivo da análise (MALCOLMSON, 2005). Existem muitas metodologias disponíveis para os testes sensoriais que são divididos em três classes principais, os testes subjetivos, análise descritiva quantitativa e os testes de aceitabilidade. (MEILGAARD et al., 1999).

A Análise Descritiva Quantitativa é um método de avaliação sensorial desenvolvido por Stone e Sidel (1993), que identifica, descreve e quantifica os atributos sensoriais de um produto, medindo a intensidade em que as sensações foram percebidas pelos provadores.

O teste de aceitação consiste no consumo real do alimento pelo avaliador, em que este expressa o grau de gostar. Os testes de aceitabilidade, também conhecidos como hedônicos ou afetivos têm como objetivo principal obter uma resposta pessoal (preferência e/ou aceitação) dos consumidores potenciais em relação a um produto ou características específicas deste produto. Para o desenvolvimento deste tipo de teste, a escala hedônica tradicional é muito utilizada. A vantagem desta escala se deve a possibilidade de utilizar provadores não treinados, requer pouco tempo para a avaliação, e é fácil de ser utilizada, pois possui nove pontos que expressam graus sucessivos entre gostar e não gostar, além da ampla faixa de possibilidades de aplicação (MEILGAARD et al., 1999).

Avaliação sensorial pode desempenhar um papel importante em programas de avaliação da qualidade. Desde que sejam controladas e usadas condições de teste apropriadas, painel treinado e metodologias apropriadas. A avaliação sensorial pode fornecer informações essenciais para tomar uma decisão sobre a qualidade, e pode contribuir para uma melhor compreensão do comportamento do produto (MALCOLMSON, 2005).

1.6.12 Headspace

O desenvolvimento de compostos de sabor desagradável devido à oxidação tem importantes efeitos prejudiciais sobre sua aceitação pelos consumidores de óleos comestíveis. Nas últimas quatro décadas, muito progresso foi feito na química de produtos voláteis, principalmente como resultado dos avanços nas técnicas de

separação e metodologias, principalmente cromatografia gasosa e espectrometria de massa (HO; SHAHIDI, 2005).

A combinação da cromatografia gasosa com a espectroscopia de massa (CG/EM) constitui uma técnica analítica altamente sensível, permitindo a obtenção de dados relativos à identificação, origem e quantificação dos compostos responsáveis por *off flavors* e *off odors*, e seus precursores (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

A composição de compostos voláteis consiste na análise de uma alíquota de fase gasosa que entrou em equilíbrio com a amostra em um frasco selado que foi submetido a uma temperatura determinada por um período de tempo. Este método requer um controle rígido de temperatura e do tempo de recolhimento da amostra. As concentrações de voláteis em ambas as fases não modificam com o tempo uma vez que é alcançado o equilíbrio. Estes métodos utilizam seringas devido a uma série de vantagens como a não introdução de substâncias estranhas, redução ao mínimo de trocas devido às reações químicas e sem perda de substâncias voláteis (MORALES; APARICIO; GUTIÉRREZ, 1992). Desta forma, a análise por Headspace possibilita a avaliação do flavor dos alimentos e a determinação do grau de oxidação através da composição de compostos voláteis (LEE et al., 2006).

De forma geral a análise da fração volátil dos alimentos requer quatro etapas bem definidas: separação da fração volátil da amostra, concentração da mesma, fracionamento dos diferentes componentes e identificação (MORALES; APARICIO; GUTIÉRREZ, 1992).

Warner e Nelsen (1996) relataram sobre a variação de metodologias para determinar os compostos voláteis, no estudo em questão foram selecionadas três técnicas diferentes: injeção direta, headspace dinâmico e estático. Os laboratórios colaboradores escolheram suas próprias condições de análise para determinar os compostos voláteis das amostras de óleo de soja, canola, milho e girassol em diferentes níveis de oxidação. Observaram com isto variações das respostas sendo

necessário avaliar somente os dados obtidos dos voláteis pentano e hexanal, os resultados dos outros compostos voláteis não foram expostos no estudo.

O pentano e o hexanal são os compostos usualmente determinados, já que, provêm da degradação do ácido linoléico e araquidônico, os quais fazem parte integrante de uma grande variedade de produtos. A determinação dos referidos produtos é geralmente realizada por cromatografia gasosa por injeção direta do headspace. Este método dispensa a extração prévia e adapta-se à análise de matrizes complexas. Os cromatogramas obtidos nem sempre são fáceis de interpretar pelo elevado número de picos presentes. Porém, observa-se uma perfeita correlação entre os resultados obtidos e a avaliação sensorial (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999).

O método da injeção direta, não possui a etapa de concentração, e é a técnica mais simples para a análise de compostos voláteis, além de requerer menor manipulação da amostra. Observa-se na bibliografia uma elevada utilização deste método em óleos vegetais principalmente nos estudos de oxidação (SNYDER; MOUNTS, 1990).

Os compostos voláteis, hidrocarbonetos (pentano, n-hexano, etano), aldeídos (pentanal, hexanal, hexenal, 2-octenal, 2-nonenal), cetonas (1,5-octadien-3-ona, 1-octen-3-ona) ou ácidos (ácido fórmico), resultam da decomposição dos produtos primários do processo oxidativo (peróxidos). Aparecem numa fase bastante precoce do ciclo evolutivo e estão na origem do ranço (SILVA, BORGES e FERREIRA, 1999; HO; SHAHIDI, 2005).

REFERÊNCIAS

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS BRASILEIRAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Informativo Abiove**. Disponível em: <http://www.abiove.com.br/estatistica_br.html>. Acesso em: 28 maio de 2011.

ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, p.197-213, 2000.

ALVES, M.A.O.; ARRUDA, C.S.; OGLIARI, P.J.; MEINERT, E.M.; TEIXEIRA, E.; BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J.M. Effect of the addition of ultraviolet absorber (Tinuvin 234) on the quality of soybean oil packaged in polyethylene terephthalate (PET). **Grasas y Aceites**. v. 56, p.245-253, 2005.

AMERICAN OIL CHEMISYS SOCIETY – AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2004.

ARRUDA, C. S. ; GARCEZ, W. S. ; BARRERA-ARELLANO, D. ; BLOCK, J. M. Industrial trial to evaluate the effect of oxygen concentration on overall quality of refined, bleached and desodorized soybean oil in PET bottles. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 83, n. 9, p. 797-802, 2006.

BARRERA-ARELLANO, Daniel. Estabilidad y utilización de nitrógeno en aceites y grasas. **Grasas y Aceites**, Campinas, v. 49, n. 1, p.55-63, 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA – Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. **Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados**, Brasília: Diário Oficial da União de 26/12/2006 , Seção 1 , Página 140.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, Ohio, v. 5, n. , p.169-186, 13 jul. 2006.

DATAMARK. Disponível em <<http://www.datamark.com.br>>. Acesso em 11 de janeiro de 2011.

DEGÁSPARI, C.H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v.5, n.1, p.33-40, 2004.

EMBRAPA SOJA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: < <http://www.cnpso.embrapa.br>>. Acesso em: 20 maio de 2011(a).

EMBRAPA MILHO E SORGO – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <<http://www.cnpms.embrapa.br/milho/cultivares/index.php>>. Acesso em: 20 maio de 2011(b).

EMBRAPA TRIGO – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/aspectos_nutricionais.htm>. Acesso em: 20 maio de 2011(C).

ESKIN, N. A. M.; MC DONALD, B. E.; PRZYBYLSKI, R.; MALCOLMSON, L. J.; SCARTH, R.; MAG, T.; WARD, K.; ADOLPH, D. Aceite de canola: Historia y desarrollo. **Aceites & Grasas**, Rosário, v. 4, n. 65, p.594-604, 2006.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, Mashhad, n. 115, p.933-938, 08 jan. 2009.

FRANKEL, E.N.; HUANG, S.-W.; KANNER, J.; GERMAN, J.B. Interfacial Phenomena in the Evaluation of Antioxidants: Bulk Oils vs Emulsionst. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, p.1054 - 1059, 1994.

GORDON, M.H. Measuring antioxidant activity. In: POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M.H. **Antioxidants in food: Pratical applications**. Published by Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington Cambridge CB1 6AH, England, CRC Press, 2001.

GROMPONE, Maria A. Sunflower Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.2. Cap. 14, p. 655-730.

GUNSTONE, Frank D.. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.1. Cap. 6, p. 213-268.

HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L.A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P.J. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oils**. 6.ed. v.2. Cap. 13. EUA: Wiley-interscience, 2005.

HO, Chi-Tang; SHAHIDI, Fereidoon. Flavor Components of Fats and Oils. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.1. Cap. 9, p. 387-411.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (Brasil) – IAL- **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. IV Ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, Cap. 6, p 279 – 320, 2008.

JACHMANIÁN, I.; MARGENAT, L.; TORRES, A.; GROMPONE, M. Estabilidad oxidativa y contenido de tocoferoles en el aceite de canola extraído con CO₂ supercrítico. **Grasas Y Aceites**, Montevideo, v. 2, n. 57, p.155-159, abr. 2006.

KOCH, M. et al. Reliability and Improvements of Water Titration by the Karl Fischer Technique. In: **15th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING (ISH)**, Ljubljana, p. 27 - 31, august. 2007.

LEE, Jaehwan et al. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) analysis of oxidized volatiles from free fatty acids (FFA) and application for measuring hydrogen donating antioxidant activity. **Food Chemistry**, Republic of Korea, v. 2007, n. 105, p.414-420, 19 dez. 2006.

MALCOLMSON, L.J. Flavor and Sensory Aspects. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects**. 6.ed., v.1, EUA, Wiley – interscience, 2005.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. Affective Tests: Consumer Test and In- House Panel Acceptance Tests. In: **Sensory Evaluation Techniques**. 3rd ed., CRC Press, London, 1999.

MERRILL, Lilon I. et al. Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Provo, n. 85, p.771-776, 03 jun. 2008.

MORALES, M. T.; APARICIO, R.; GUTIÉRREZ, F. Técnicas de aislamiento y concentración de volátiles de aceites vegetales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 43, n. 3, p.164-173, 1992.

MOREAU, Robert A. Corn Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.2. Cap. 4, p. 149-172.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.; KUSKOSKI, E. Introdução à ciência de alimentos. Florianópolis, SC: Ed. da UFSC, 2002. 255p

NAWAR, Wassef W.. LIPIDOS. In: FENNEMA, Owen R.. **QUÍMICA DE LOS ALIMENTOS**. Zaragoza: Acribia, 2000. Cap. 4, p. 157-274.

NETO J. N. N. Petrobras Biocombustível. Disponível em: http://www.senado.gov.br/sf/comissoes/ci/ap/AP20091111_Joao_Norberto_Neto.pdf> Acesso em: 28 maio 2011.

NOGALA-KALUCKA, M., KORCZAK, J., DRATWIA, M., LAMPSRT-SZCZAPA, E., SIGER, A. e BUCHOWSKI, M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**, v. 93, p.227-235, 2005.

O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

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

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N.A.M.; MCDONALD, B.E. Canola Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon et al. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Wiley: Hoboken, 2005. V. 2. Cap. 2, p. 61-122.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São José do Rio Preto, v. 29, n. 4, p.755-760, 01 dez. 2005.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed., v.1, Newfoundland: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 8, p. 357-386.

SHERWIN, E.R. Antioxidants for vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.53, n.6, p.430 - 436, 1978.

SILVA, Francisco A. M.; BORGES, M. Fernanda M.; FERREIRA, Margarida A.. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, Porto, v. 1, n. 22, p.94-103, 17 abr. 1999.

SNYDER, J. M.; FRANKEL, E. N.; SELKE, E.. Capillary Gas Chromatographic Analyses of Headspace Volatiles from Vegetable Oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, Peoria, v. 62, n. 12, p.1675-1679, dez. 1985.

SNYDER, J. M.; MOUNTS, T. L.. Analysis of vegetable oil volatiles by multiple headspace extraction. **Journal Of The American Oil Chemists**, Peoria, v. 67, n. 11, p.800-804, nov. 1990.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1993. 338 p.

TAWFIK, M. S.; HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. **Food Chemistry**, Ghent, n. 64, p.451-459, 09 set. 1999.

TELLES, Michele Marcon; BLOCK, Jane Mara. Caracterización físico química de los granos, la torta y el aceite de tres variedades de girasol (*Helianthus annuus* L.) cultivadas en sistemas orgánicos. **Aceites & Grasas**, Florianópolis, v. 2, n. 20, p.216-222, jun. 2010.

VALENZUELA, A. B.; NIETO S. K. Los antioxidantes: protectores de la calidad en La industria alimentaria. **Asociación Argentina de Grasas y Aceites. Libro 10º Aniversario. Recopilación de Artículos Técnicos de 1990 - 2000**. Ed 1 - 41, Tomo III, p. 85 - 94, 2001.

VELASCO, Joaquín; DOBARGANES, Carmen. Oxidative stability of virgin olive oil. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**, Sevilla, n. 104, p.661-676, 2002.

WAN, P.J. Properties of fats and oils. In: O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000, cap. 2, p. 20-48.

WANASUNDARA, P.K.P.D.; SHAHIDI, F. Antioxidants: Science, Technology, and Applications. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects**. 6.ed., v.1, cap.11, EUA, Wiley – interscience, 2005.

WARNER, K.; NELSEN, T. AOCS Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, Illinois, v. 73, n. 2, p.157-166, 1996.

WHITE, P.J. Flavor quality of fats and oils. In: O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

ZAMBLIAZI, C. Oxidation reactions of vegetable oils and fats. **Boletim SBCTA**, v. 33, n. 1, p. 1 –7, 1999.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS EMBALADOS EM PET DURANTE O ARMAZENAMENTO

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS EMBALADOS EM PET DURANTE O ARMAZENAMENTO

Paula Heidy Aguilera Fuentes^a; Paulo Jose Ogliari^a; Francisco Carlos Deschamps^b; Daniel Barrera Arellano^c; Jane Mara Block^{a*}

^a Universidade Federal de Santa Catarina. Rod. Ademar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil; ^b Universidade do Vale do Itajaí. Rua Uruguai, 458, Centro - Itajaí - Santa Catarina, Brasil; ^c Universidade Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas, São Paulo, Brasil.

*e-mail: jmblock@cca.ufsc.br

RESUMO

No Brasil o prazo de validade de óleos vegetais é determinado pelas indústrias produtoras que estabelecem prazos que variam entre 6 meses e 1 ano. Durante este período os óleos produzidos deveriam apresentar características de qualidade estabelecidas pela legislação brasileira através do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Neste trabalho a qualidade dos óleos de soja, canola, milho e girassol embalados em PET foram avaliados por um período de um ano. Foram realizadas análises de índice de peróxido, acidez, umidade por Karl Fischer, ponto de fumaça, perfil de ácidos graxos, índice de iodo, análise sensorial e de compostos voláteis no “headspace”. Os valores máximos de índice de peróxido foram atingidos no 330º dia de armazenamento para os óleos de soja A (7,35 mEq/Kg óleo); canola (8,71 mEq/Kg óleo), milho (3,90 mEq/Kg óleo) e girassol (9,36 mEq/Kg óleo). No 270º dia de armazenamento obteve-se o valor máximo de IP para o óleo de soja B (5,39 mEq/Kg óleo). Foi observado um aumento linear significativo ($p < 0,05$) para o índice de acidez (valores finais entre 0,09 e 0,29 mg KOH/g) e umidade (0,07%) durante o armazenamento. Para o ponto de fumaça foi observada uma diminuição linear significativa ($p < 0,05$) ao longo do tempo de armazenamento (valores finais de 200°C e 211°C para os óleos de soja A e B; 201°C para os óleos de canola e milho, 207°C para o óleo de girassol. Não foram observadas mudanças significativas no perfil de ácidos graxos e índice de iodo nos óleos estudados. A análise sensorial indicou diminuição linear significativa ($p < 0,05$) para o óleo de soja A e B na nota atribuída no teste descritivo. Na análise de “headspace” não foram detectados compostos voláteis de degradação em todo período da pesquisa. Levando em consideração a legislação brasileira os óleos saíram da especificação para índice de peróxido após 116; 83; 172; 246 e 53 dias (óleos de soja A; soja B; canola; milho e girassol respectivamente). Os resultados indicam que apesar do nível de alteração dos óleos durante o armazenamento não ter sido elevado, os mesmos saíram da especificação estabelecida para o índice de peróxido em um período bem anterior ao prazo de validade. O que indica que este índice deveria ser revisto uma vez que parece bastante restritivo (máximo de 2,5 mEq/Kg).

Palavras-chave: estabilidade oxidativa, vida de prateleira, óleos refinados.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil os óleos de soja, canola, milho e girassol são os óleos com maior volume de produção e comercialização. Na safra de 2006/2007 foram produzidos 5,76 milhões de toneladas de óleo de soja; 79,0 mil toneladas de óleo de milho; 41,3 mil toneladas de óleo de girassol e 39,4 mil toneladas de óleo de canola (NETO, 2009). Nos óleos vegetais as reações de oxidação constituem a principal causa da deterioração com perda das qualidades organoléptica e nutricional (O'BRIEN, 2000). O processo oxidativo ocorre basicamente quando os carbonos alílicos dos ácidos graxos insaturados presentes nos triglicerídios reagem com o oxigênio atmosférico e/ou o oxigênio presente no espaço livre da embalagem e dissolvido na amostra. A reação que é espontânea é favorecida por altas temperaturas, incidência de luz, presença de metais pró-oxidantes e grande número duplas ligações (SCRIMGEOUR, 2005).

A maior parte dos óleos comestíveis comercializados são embalados em garrafas PET (polietileno tereftalato), um material que apresenta menor permeabilidade ao oxigênio quando comparado com outras embalagens plásticas como o cloreto de polivinila (PVC), polipropileno (PP) e poliestireno (PS). As embalagens PET são pouco eficientes contra a exposição à luz e ao vapor de água, o que pode afetar na estabilidade oxidativa dos óleos (TAWFIK; HUYGHEBAERT, 1999).

Nos óleos vegetais comercializados são observados diferentes prazos de validade para o mesmo tipo de óleo. As empresas produtoras declaram para o óleo de soja embalado em PET prazos de validade de 6, 9 e 12 meses. Para os óleos de milho e girassol os prazos variam de 9 meses a 1 ano e para o óleo de canola 1 ano. De acordo com a legislação brasileira, para que um óleo seja considerado de qualidade ao longo da sua vida de prateleira, estabelece parâmetros mínimos para diferentes características de qualidade entre eles o índice de peróxido, índice de acidez, umidade e material volátil e ponto de fumaça. O índice de peróxido pode ser considerado um parâmetro restritivo, pois o valor máximo permitido é de 2,5 mEq /Kg de óleo, valor este muito

inferior ao estabelecido pelo Codex Alimentarius que é de 10 mEq /Kg de óleo (CODEX ALIMENTARIUS, 1999).

A importância da realização de estudos relativos à qualidade oxidativa de óleos e gorduras se deve à complexidade das reações de oxidação e dos produtos destas reações, especialmente os de baixo peso molecular, que podem levar a formação de odores perceptíveis pelo consumidor mesmo em níveis muito baixo nos alimentos podendo levar a rejeição do produto, uma vez que o odor e sabor estão entre as características de qualidade de maior relevância nos óleos comestíveis (ALVES et al., 2005).

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, além da dificuldade para se fazer a correlação entre estes resultados e a vida de prateleira dos óleos em estudo.

Desta forma o presente trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade dos óleos de soja, canola, milho e girassol pelo período de um ano, a fim de obter informações a respeito da qualidade dos mesmos durante período estabelecido como prazo de validade para os mesmos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Sessenta unidades amostrais de óleos refinados de soja (amostra A), canola, milho e girassol e, 40 unidades amostrais de óleo de soja (amostra B) foram produzidos e fornecidos por duas empresas brasileiras. Os óleos foram embalados em PET (polietileno tereftalato) com capacidade para 900 mL de óleo e pertenciam ao mesmo lote. Para os óleos estudados as empresas estabeleceram como prazo de validade 1 ano para os óleos de soja A, canola, milho e girassol, e 6 meses para o óleo de soja B. As amostras de óleo foram recebidas no laboratório entre 6 e 10 dias após a data de fabricação quando foram identificadas, caracterizadas e armazenadas nas caixas de papelão fornecidas pelas empresas produtoras. A temperatura e a umidade relativa do ambiente foram monitoradas diariamente durante todo o período do experimento, com o auxílio de um termo-higrômetro da marca J.Prolab®. A média observada para a temperatura foi de $24^{\circ}\text{C} \pm 2,6$ e para a umidade relativa do ar de $65,3\% \pm 10$.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Caracterização dos óleos estudados

Os óleos foram caracterizados de acordo com a metodologia oficial da AOCS para os seguintes parâmetros: índice de iodo calculado (Tz 1c - 85); matéria saponificável calculado (Cd 3a-94); matéria insaponificável (Ca 6a-40); densidade relativa (Cc 10a-25); índice de refração (Cc 7-25); índice de peróxido (Cd 8b - 90); índice de acidez (Ca 5a - 40); estabilidade oxidativa (OSI - Oil Stability Index - Cd 12b - 92); umidade por Karl Fischer (Ca 2e-84); ponto de fumaça (Cc 9a-48) e perfil

de ácidos graxos (Ce 1-62) – condições de análise: Cromatógrafo Gasoso Capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM Coluna capilar: DB-23 AGILENT (50% cyanopropyl) – methylpolysiloxane, dimensões 60 m, Ø int: 0,25 mm, 0,25 µm filme. Condições de operação do cromatógrafo: fluxo coluna = 1,00 mL/min.; Velocidade linear = 24 cm/seg; Temperatura do detector: 280°C; Temperatura do injetor: 250°C; Temperatura Forno: 110°C – 5 minutos, 110°C – 215°C (5°C/min), 215°C – 34 minutos; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1,0 µL.

2.2.2 Avaliação da qualidade dos óleos durante o armazenamento

A qualidade dos óleos de soja A, canola, milho e girassol foi avaliada quinzenalmente por um período de doze meses e quinzenalmente por 10 meses para o óleo de soja B, através das seguintes análises: índice de peróxido (Cd 8b – 90), índice de acidez (Ca 5a - 40), teor de umidade por Karl Fischer (Ca 2e-84) e ponto de fumaça (Cc 9a-48). A análise sensorial e a análise de voláteis no headspace foram realizadas uma vez por mês. E as análises de índice de iodo calculado (Tz 1c - 85) e perfil de ácidos graxos (Ce 1-62) foram realizados a cada dois meses a partir do segundo mês.

2.2.3 Análise Sensorial

2.2.3.1 Análise descritiva quantitativa para determinação do perfil sensorial das amostras

O painel de provadores consistiu de 15 pessoas rigorosamente selecionadas e treinadas com validação estatística do treinamento. As amostras foram servidas em três repetições de 20 ml, em copos plásticos descartáveis codificados com algarismos de três dígitos, sendo a amostra retirada para ser provada com auxílio de colher plástica branca descartável. Este procedimento foi realizado em cabines individuais, sob luz

branca e temperatura ambiente, permitindo dessa forma, conforto e individualidade aos provadores.

2.2.3.2 Testes de aceitação

Participaram do teste de aceitação 120 consumidores de óleo, adultos e não treinados. Foi utilizada a escala não estruturada de nove centímetros em relação à aparência, aroma, sabor, textura e impressão global. As amostras foram apresentadas individualmente para os consumidores.

2.2.4 Análise de compostos voláteis no Headspace

A determinação de compostos voláteis no headspace foi realizada através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS – Shimadzu QP-2010). Amostras de 10 mL de óleo foram colocadas em frascos de 20 mL de volume e em seguida foram lacrados com tampas metálicas e septo de teflon. As mesmas foram aquecidas a 80°C durante 20 minutos e submetidas à agitação a cada 30 segundos com igual tempo de repouso. Após este período foi retirado 0,8 mL da fase gasosa no headspace com seringa aquecida a 85°C e em seguida injetada no sistema. As injeções foram realizadas por um sistema automatizado AOC5000 (CombiPal® – Shimadzu). O injetor foi previamente aquecido a 250°C e a coluna utilizada foi a ValcoBond VB5 (Vici), 30m x 0,25mm x 0,25µm, acomodada no forno de coluna a 35°C. Após a injeção, manteve-se a temperatura inicial durante 5 minutos, iniciando-se a rampa de aquecimento de 4°C por minuto até 95°C, seguindo 10°C por minuto até 215°C e assim permanecendo por 3 minutos, totalizando 35 minutos, tempo total da corrida. O modo de injeção foi splitless, utilizando gás hélio como fase móvel no fluxo de 1 mL por minuto. Os espectros foram obtidos a 70 eV, com a temperatura da fonte de íons fixada em 200°C e da interface de 210°C. A identificação dos compostos foi realizada por um sistema misto de padrões da Sigma Aldrich® e seus respectivos tempos de

retenção (hexanal, 1- heptanal e 2,4 – heptadienal) além do uso da biblioteca de espectro de massas NIST.

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados foi realizada com o auxílio do programa Statistica® versão 7.0, considerando o nível de significância de 5%. Foram realizadas análises de regressão linear simples nos parâmetros de qualidade para avaliação do comportamento dos óleos ao longo do tempo. Para o índice de peróxido foi realizada análise de regressão linear múltipla ajustando-se um modelo de segundo grau. A análise de correlação entre os métodos de acidez, ponto de fumaça e umidade foi realizada através da correlação linear de Pearson. Para cada dia de análise foram realizados sorteios aleatórios sem reposição das unidades amostrais para cada tipo de óleo, com o propósito de diminuir a influência dos erros sistemáticos e aleatórios nos resultados. As análises foram realizadas em triplicata. Para a análise sensorial utilizou-se blocos completos balanceados para o delineamento experimental, os resultados foram avaliados com ANOVA utilizando o teste Tukey. Para as amostras que apresentaram variação deste teste ($p < 0,05$) a análise foi complementada com regressão linear com nível de significância de 5%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS ESTUDADOS

Na Tabela 2.1 podem ser observados os valores obtidos para os parâmetros de identidade (índice de iodo calculado, índice de saponificação calculado, matéria insaponificável, densidade relativa a 20°C, índice de refração e composição de ácidos graxos) e qualidade (índice de peróxido, índice de acidez, umidade, ponto de fumaça e OSI) para os óleos de soja A e B, canola, milho e girassol.

De acordo com os resultados obtidos é possível observar que as amostras analisadas estão dentro dos parâmetros de identidade especificados pela legislação brasileira e internacional (BRASIL, 2006; CODEX ALIMENTARIUS, 1999). Após aproximadamente uma semana do refino e embalagem, o índice de peróxido apresentou valores entre 0,5 e 1,1 mEq/Kg nos óleos estudados. Para óleos recém refinados o valor de peróxido dever ser próximo ou igual a zero, não devendo ultrapassar 0,5 mEq/Kg (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

Com relação à estabilidade oxidativa (OSI) o óleo de milho apresentou um período de indução de 12,1 horas; seguido dos óleos de soja A (10 horas), canola (9,4 horas) e girassol (6 horas). A análise do perfil de ácidos graxos indicou um teor de ácidos graxos poliinsaturados de 56,7% para os óleos de soja e girassol e de 48,8% e 29,1% para os óleos de milho e canola respectivamente. Apesar do teor relativamente elevado de ácido linolênico nos óleos de soja e canola (4,7% e 7,4% respectivamente), foi observada uma estabilidade oxidativa menor para o óleo de girassol, que apresentou um índice de peróxido inicial bastante elevado (1,1 mEq/Kg de óleo).

TABELA 2.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E GIRASSOL

Análise	Soja A	Soja B	Canola	Milho	Girassol	
Índice de Peróxido (mEq/kg)	1,0 ± 0,05	0,7 ± 0,06	0,6 ± 0,01	0,5 ± 0,09	1,1 ± 0,02	
Índice de Acidez (KOH/g)	0,08 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,08 ± 0,04	
Umidade (%)	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,02	
Ponto de Fumaça (°C)	230 ± 3	231 ± 2	233 ± 5	220 ± 3	227 ± 2,5	
OSI (h)	10,0	nd	9,4	12,1	6,0	
Índice de Iodo	125	125	110	117	127	
Índice de Saponificação	195	193	193	193	192	
Matéria Insaponificável g/100g	0,5 ± 0,04	0,5 ± 0,14	0,7 ± 0,02	0,1 ± 0,04	0,4 ± 0,26	
Densidade relativa a 20°C	0,920 ± 0,216	0,919 ± 0,03	0,917 ± 0,04	0,918 ± 0,03	0,920 ± 0,08	
Índice de Refração a 40°C	1,4691 ± 0,03	1,4683 ± 0,05	1,4670 ± 0	1,4680 ± 0	1,4680 ± 0	
Perfil de Ácidos Graxos (%)						
C 12:0	Láurico	-	-	0,03	-	-
C 14:0	Mirístico	0,1	-	0,1	0,04	0,1
C 15:0	Pentadecanóico	-	-	0,03	-	0,03
C 16:0	Palmítico	10,8	11,4	4,6	12	6,1
C 16:1	Palmitoléico	0,1	-	0,2	0,1	0,1
C 17:0	Margárico	0,1	-	0,05	0,1	0,1
C 17:1	Margaroléico	0,1	-	0,1	0,04	0,04
C 18:0	Estearico	4	4,3	2,4	2,3	3,1
C 18:1	Oléico	26,8	29,5	61	35,3	32,2
C 18:2 Trans	Linoeláídico	0,4	-	0,1	0,2	0,3
C 18:2	Linoléico	50,4	50,9	20,7	47,7	55,7
C 18:3 Trans	Translinolênico	1,2	-	0,9	0,1	0,1
C 18:3	Linolênico	4,7	4,3	7,4	0,8	0,6
C 20:0	Araquídico	0,4	-	0,7	0,5	0,3
C 20:1	Gadoléico	0,2	-	1	0,3	0,2
C 22:0	Behênico	0,5	-	0,4	0,2	0,7
C 22:1	Erúcico	-	-	0,1	-	0,1
C 24:0	Lignocérico	0,2	-	0,2	0,3	0,3
C 24:1	Nervônico	-	-	0,1	-	-

nd = não determinado

Merrill et al. (2008) reportaram valores de período de indução, determinados através do equipamento OSI, para óleo de milho de 9,8 horas; óleo de canola 8,4

horas; soja 7,6 horas e girassol 5,2 horas. Além da composição em ácido graxo, outros fatores como a posição dos ácidos graxos individuais dentro da molécula de triacilglicerol, a presença e composição de tocoferóis, carotenóides e esteróis, a variedade do grão e as condições de processamento podem apresentar influência sobre a estabilidade dos mesmos (MERRILL et al., 2008; KAIJSER; DUTTA; SAVAGE; 2000). A mesma conclusão foi observada em estudo sobre a comparação das características do óleo de canola extraído em diferentes condições de operação de CO₂ supercrítico em relação ao óleo extraído com hexano, em que este apresentou teores maiores de tocoferóis e carotenóides explicando sua maior estabilidade oxidativa (6,0 à 6,5 h) contra resultados que variaram de 1,8 à 5,3 h na extração supercrítica (JACHMANIÁN et al.,2006).

Os óleos apresentaram valores para o índice de acidez e umidade baixos (entre 0,04 e 0,13% e 0,03% e 0,05% respectivamente). Valores de índice de acidez e umidade próximos a zero indicam um refino eficiente (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009). Além disso, a estabilidade oxidativa de um óleo é mais elevada em atividade de água extremamente baixa, onde a hidrólise dos ácidos graxos do glicerol é mais improvável (KAIJSER; DUTTA; SAVAGE, 2000).

3.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DURANTE O ARMAZENAMENTO

Na Tabela 2.2 podem ser observados os resultados para os parâmetros de qualidade índice de peróxido, índice de acidez, umidade e ponto de fumaça avaliados quinzenalmente pelo período de um ano dos óleos estudados de soja A e B, canola, milho e girassol.

TABELA 2.2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE AVALIADOS NOS ÓLEOS ESTUDADOS
PELO PERÍODO DE 1 ANO

continua

		Tempo (dias)						
		01	15	30	45	60	75	90
Soja A	IP	1,0 ± 0,05	1,19 ± 0,05	1,40 ± 0,01	1,40 ± 0,06	0,97 ± 0,05	1,60 ± 0,06	2,31 ± 0,13
	IA	0,08 ± 0,003	0,08 ± 0,002	0,08 ± 0,004	0,09 ± 0,005	0,10 ± 0,001	0,07 ± 0,005	0,12 ± 0,006
	U	0,05 ± 0,001	0,05 ± 0,001	0,05 ± 0,001	0,07 ± 0,002	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,001
	PF	230 ± 0,00	230 ± 0,00	230 ± 0,00	228 ± 1,00	227 ± 1,00	228 ± 1,53	228 ± 1,53
Soja B	IP	0,7 ± 0,06	1,69 ± 0,05	2,18 ± 0,12	2,27 ± 0,02	2,31 ± 0,30	2,84 ± 0,13	2,97 ± 0,10
	IA	0,04 ± 0,001	0,04 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,002	0,08 ± 0,001
	U	0,04 ± 0,003	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,003	0,06 ± 0,002	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,004	0,06 ± 0,001
	PF	231 ± 0,58	230 ± 3,00	231 ± 1,00	230 ± 1,00	231 ± 1,00	229 ± 1,15	227 ± 1,00
Canola	IP	0,6 ± 0,001	0,75 ± 0,05	0,90 ± 0,05	0,94 ± 0,05	0,74 ± 0,09	1,42 ± 0,40	1,80 ± 0,01
	IA	0,11 ± 0,002	0,11 ± 0,004	0,13 ± 0,003	0,13 ± 0,005	0,12 ± 0,007	0,11 ± 0,001	0,13 ± 0,003
	U	0,04 ± 0,001	0,06 ± 0,002	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,002	0,06 ± 0,001
	PF	233 ± 5,00	225 ± 0,01	223 ± 3,51	227 ± 0,58	223 ± 1,00	228 ± 0,58	222 ± 2,08
Milho	IP	0,5 ± 0,09	0,69 ± 0,03	0,89 ± 0,35	0,91 ± 0,09	0,79 ± 0,06	1,19 ± 0,06	1,63 ± 0,06
	IA	0,13 ± 0,001	0,13 ± 0,002	0,12 ± 0,009	0,13 ± 0,008	0,13 ± 0,004	0,12 ± 0,001	0,13 ± 0,004
	U	0,04 ± 0,001	0,05 ± 0,001	0,05 ± 0,001	0,06 ± 0,003	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,003	0,06 ± 0,001
	PF	220 ± 0,00	220 ± 0,00	220 ± 2,00	226 ± 1,53	224 ± 0,58	223 ± 1,00	220 ± 1,53
Girassol	IP	1,1 ± 0,002	1,19 ± 0,08	1,11 ± 0,19	1,62 ± 0,06	2,30 ± 0,03	3,36 ± 0,15	3,86 ± 0,03
	IA	0,08 ± 0,004	0,08 ± 0,001	0,10 ± 0,001	0,09 ± 0,001	0,08 ± 0,003	0,08 ± 0,001	0,09 ± 0,002
	U	0,03 ± 0,002	0,05 ± 0,010	0,05 ± 0,002	0,06 ± 0,002	0,07 ± 0,012	0,06 ± 0,012	0,06 ± 0,001
	PF	227 ± 2,52	228 ± 0,58	230 ± 0,00	231 ± 1,00	228 ± 2,00	229 ± 1,00	228 ± 0,58

		Tempo (dias)						
		105	120	135	150	165	180	195
Soja A	IP	2,15 ± 0,06	2,61 ± 0,29	2,83 ± 0,11	3,22 ± 0,07	3,26 ± 0,08	3,08 ± 0,14	4,09 ± 0,12
	IA	0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,001	0,16 ± 0,008	0,19 ± 0,002	0,20 ± 0,003	0,20 ± 0,009	0,21 ± 0,003
	U	0,06 ± 0,002	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,08 ± 0,001	0,07 ± 0,003	0,08 ± 0,001
	PF	228 ± 1,73	224 ± 2,08	220 ± 1,53	219 ± 1,53	221 ± 6,08	217 ± 2,31	216 ± 1,15
Soja B	IP	2,91 ± 0,16	2,38 ± 0,01	3,38 ± 0,10	2,85 ± 0,18	3,66 ± 0,12	2,60 ± 0,06	2,25 ± 0,06
	IA	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,002	0,05 ± 0,002	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,002	0,09 ± 0,002
	U	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,004	0,07 ± 0,002	0,07 ± 0,004	0,07 ± 0,002
	PF	228 ± 1,73	229 ± 1,00	226 ± 1,15	226 ± 1,00	225 ± 1,00	225 ± 0,58	223 ± 1,00
Canola	IP	1,83 ± 0,02	1,38 ± 0,05	2,32 ± 0,06	2,44 ± 0,09	2,52 ± 0,08	1,80 ± 0,01	3,31 ± 0,02
	IA	0,12 ± 0,006	0,13 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,004	0,15 ± 0,005	0,13 ± 0,003	0,14 ± 0,002
	U	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,003	0,06 ± 0,004	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,002
	PF	224 ± 3,61	223 ± 0,58	222 ± 1,73	227 ± 1,53	225 ± 2,00	216 ± 2,65	223 ± 1,73
Milho	IP	1,67 ± 0,07	1,86 ± 0,002	2,00 ± 0,10	1,96 ± 0,12	2,09 ± 0,06	1,68 ± 0,06	2,53 ± 0,10
	IA	0,13 ± 0,001	0,15 ± 0,001	0,14 ± 0,002	0,14 ± 0,002	0,16 ± 0,001	0,14 ± 0,007	0,15 ± 0,001
	U	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,002	0,06 ± 0,003	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,002	0,06 ± 0,001
	PF	223 ± 1,00	225 ± 0,58	212 ± 0,58	219 ± 1,00	219 ± 2,08	217 ± 2,00	219 ± 1,00
Girassol	IP	4,38 ± 0,04	5,13 ± 0,07	5,31 ± 0,08	5,31 ± 0,07	5,86 ± 0,04	5,39 ± 0,21	6,39 ± 0,41
	IA	0,09 ± 0,004	0,11 ± 0,003	0,11 ± 0,002	0,11 ± 0,004	0,12 ± 0,001	0,11 ± 0,006	0,12 ± 0,002
	U	0,06 ± 0,004	0,06 ± 0,009	0,05 ± 0,021	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,007	0,07 ± 0,010	0,07 ± 0,013
	PF	228 ± 0,58	238 ± 2,00	223 ± 1,00	227 ± 1,15	228 ± 0,00	225 ± 0,58	225 ± 1,00

IP – índice de peróxido (mEq/kg); IA- índice de acidez (KOH/g); U%-umidade por Karl Fischer (%); PF- ponto de fumaça (°C); nd = não determinado.

TABELA 2.2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE AVALIADOS NOS ÓLEOS ESTUDADOS
PELO PERÍODO DE 1 ANO

conclusão

		Tempo (dias)					
		210	225	240	255	270	285
Soja A	IP	4,24 ± 0,06	4,30 ± 0,12	3,99 ± 0,21	3,46 ± 0,09	4,69 ± 0,23	3,96 ± 0,03
	IA	0,20 ± 0,004	0,21 ± 0,002	0,20 ± 0,005	0,23 ± 0,003	0,23 ± 0,006	0,24 ± 0,008
	U	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,002	0,07 ± 0,004	0,06 ± 0,003	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,006
	PF	217 ± 1,00	215 ± 1,73	212 ± 2,89	212 ± 0,58	210 ± 0,58	207 ± 1,73
Soja B	IP	3,09 ± 0,01	2,19 ± 0,03	4,2 ± 0,02	4,01 ± 0,08	5,39 ± 0,12	2,60 ± 0,15
	IA	0,07 ± 0,002	0,08 ± 0,002	0,08 ± 0,004	0,08 ± 0,006	0,09 ± 0,003	0,08 ± 0,001
	U	0,07 ± 0,002	0,07 ± 0,005	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,001
	PF	222 ± 1,00	222 ± 1,00	220 ± 0,58	218 ± 0,58	225 ± 0,58	220 ± 1,00
Canola	IP	2,64 ± 0,07	3,51 ± 0,04	3,08 ± 0,27	3,11 ± 0,02	4,49 ± 0,14	4,17 ± 0,16
	IA	0,12 ± 0,002	0,13 ± 0,001	0,13 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,002
	U	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,002	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,002	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,003
	PF	217 ± 0,58	221 ± 0,58	216 ± 1,15	217 ± 2,08	214 ± 1,73	214 ± 0,58
Milho	IP	2,14 ± 0,04	2,20 ± 0,003	2,50 ± 0,03	2,14 ± 0,06	2,32 ± 0,03	2,10 ± 0,10
	IA	0,12 ± 0,001	0,13 ± 0,002	0,13 ± 0,002	0,16 ± 0,002	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,004
	U	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,004	0,07 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,003
	PF	217 ± 1,15	220 ± 1,00	217 ± 1,73	216 ± 1,00	215 ± 1,73	214 ± 0,00
Girassol	IP	5,92 ± 0,03	6,94 ± 0,08	6,19 ± 0,07	6,00 ± 0,19	6,64 ± 0,03	6,40 ± 0,13
	IA	0,10 ± 0,003	0,12 ± 0,001	0,11 ± 0,003	0,12 ± 0,004	0,12 ± 0,003	0,14 ± 0,001
	U	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,004	0,07 ± 0,009	0,06 ± 0,006	0,07 ± 0,013	0,06 ± 0,018
	PF	222 ± 0,58	222 ± 1,00	218 ± 0,58	219 ± 0,58	217 ± 1,73	221 ± 1,15

		Tempo (dias)					
		300	315	330	345	360	375
Soja A	IP	4,93 ± 0,13	6,22 ± 0,17	7,35 ± 0,53	4,93 ± 0,13	5,58 ± 0,12	5,29 ± 0,12
	IA	0,25 ± 0,005	0,25 ± 0,002	0,26 ± 0,003	0,27 ± 0,002	0,29 ± 0,007	0,29 ± 0,007
	U	0,05 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,006	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,004
	PF	208 ± 0,58	208 ± 1,53	203 ± 2,52	205 ± 2,08	204 ± 0,58	200 ± 1,53
Soja B	IP	3,46 ± 0,23	2,90 ± 0,08	Nd	Nd	Nd	Nd
	IA	0,08 ± 0,002	0,09 ± 0,003	Nd	Nd	Nd	Nd
	U	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,001	Nd	Nd	Nd	Nd
	PF	213 ± 1,00	211 ± 0,58	Nd	Nd	Nd	Nd
Canola	IP	5,88 ± 0,08	6,46 ± 0,26	8,71 ± 0,22	5,33 ± 0,16	6,84 ± 0,22	5,80 ± 0,03
	IA	0,14 ± 0,003	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,001	0,14 ± 0,006	0,15 ± 0,005	0,15 ± 0,003
	U	0,06 ± 0,004	0,06 ± 0,008	0,07 ± 0,002	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,004	0,07 ± 0,001
	PF	215 ± 0,58	217 ± 0,58	211 ± 1,00	212 ± 1,00	215 ± 0,58	201 ± 1,53
Milho	IP	3,17 ± 0,08	3,37 ± 0,21	3,90 ± 0,18	2,41 ± 0,10	3,31 ± 0,20	2,69 ± 0,05
	IA	0,13 ± 0,002	0,15 ± 0,003	0,15 ± 0,001	0,17 ± 0,002	0,16 ± 0,004	0,16 ± 0,002
	U	0,06 ± 0,005	0,06 ± 0,001	0,07 ± 0,004	0,07 ± 0,001	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,002
	PF	210 ± 1,00	213 ± 1,15	214 ± 0,00	212 ± 1,53	207 ± 1,00	201 ± 1,00
Girassol	IP	7,66 ± 0,08	8,50 ± 0,09	9,36 ± 0,21	7,19 ± 0,15	8,24 ± 0,09	6,25 ± 0,42
	IA	0,13 ± 0,001	0,14 ± 0,002	0,15 ± 0,001	0,15 ± 0,002	0,15 ± 0,001	0,15 ± 0,003
	U	0,05 ± 0,007	0,06 ± 0,006	0,07 ± 0,021	0,07 ± 0,011	0,07 ± 0,004	0,06 ± 0,006
	PF	219 ± 1,15	219 ± 1,15	217 ± 1,53	218 ± 1,00	207 ± 0,58	207 ± 1,53

IP – índice de peróxido (mEq/kg); IA- índice de acidez (KOH/g); U%-umidade por Karl Fischer (%); PF- ponto de fumaça (°C); nd = não determinado.

3.2.1 Índice de Peróxido

A evolução do índice de peróxido ao longo do tempo pode ser explicada pelo modelo de regressão múltipla ($\hat{y}_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot t_i + \beta_2 \cdot t_i^2 + \epsilon_i$). Os resultados obtidos e as equações estimadas a partir dos mesmos podem ser observados na Figura 2.1.

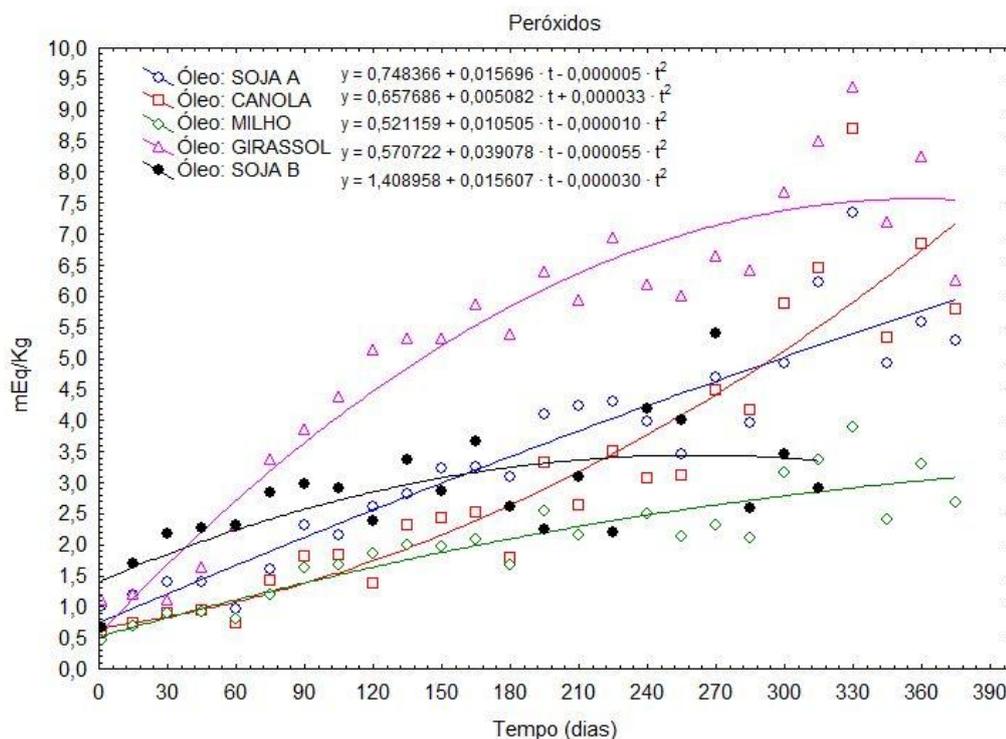


FIGURA 2.1 – ÍNDICE DE PERÓXIDOS AO LONGO DO TEMPO

Para os cinco óleos estudados foi observado um aumento do índice de peróxido significativo ao longo do tempo. O óleo de girassol apresentou os maiores índices de peróxido, além de apresentar uma curva em forma de parábola, típica para o índice de peróxido, e um coeficiente de curvatura significante $p < 0,05$. Durante o processo oxidativo, em função da formação de compostos transitórios durante o processo oxidativo, é possível observar um valor máximo durante a oxidação, quando a taxa de formação de hidroperóxidos é similar à taxa de decomposição dos mesmos. Após esta etapa, o índice de peróxido declina gradualmente formando uma parábola quando monitorado em função do tempo (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

O óleo de canola apresentou um coeficiente de curvatura significativo ($p < 0,05$) e os óleos de soja A, soja B e milho apresentaram um coeficiente de curvatura não significativo. Para estes óleos não foram observadas curvas em forma de parábola, indicando que nestes óleos ainda estão na fase de formação dos hidroperóxidos ou na fase em que a taxa de formação de hidroperóxidos é similar à taxa de decomposição dos mesmos. Arruda et al. (2006), Alves et al. (2005) e Carvalho et. al. (2008) observaram variação linear do índice de peróxido em óleo de soja durante 6 meses de armazenamento.

Os coeficientes de determinação (R^2) das equações variaram entre 0,78 e 0,91 o que indica que o modelo é adequado para explicar a relação da variação do índice de peróxido em relação ao tempo. A partir deste modelo foram estimados os períodos em que cada óleo ultrapassou o limite máximo de 2,5 mEq / Kg definido pela legislação brasileira (MAPA, 2006). Os prazos máximos estimados foram de 116 dias (três meses e meio) para o óleo de soja A; 83 dias (dois meses e meio) para o óleo de soja B; 172 dias (cinco meses e meio) para o óleo de canola; 246 dias (oito meses) para o óleo de milho, e 53 dias (um mês e meio) para o óleo de girassol. Estas datas se aproximam muito quando observamos os dados obtidos experimentalmente (120, 75, 165, 195 e 75 dias para os óleos de soja A e B; canola, milho e girassol respectivamente). De acordo com o Codex Alimentarius (1999), que estabelece um máximo de 10 mEq /Kg de índice de peróxido para óleos e gorduras, todos os óleos estariam dentro do limite após um ano de armazenamento.

Para óleo de soja Carvalho et. al. (2008) reportaram índice de peróxido de $2,5 \pm 0,3$ mEq /Kg após 4 meses de armazenamento. Arruda et. al. (2006) e Alves et al. (2005) após 180 dias de armazenamento obtiveram índices de 1,7 e 2,4 mEq /Kg respectivamente. Nieblas, Burgueño e Vásques (2001), observaram aumento do índice de peróxido em óleo extraído de milho silvestre, armazenado por 122 dias a temperatura ambiente, de 2 para 5 mEq/Kg.

Steil et. al. (2009), estudaram a qualidade e estabilidade do óleo virgem de girassol embalado em vidro âmbar e observaram um aumento significativo do índice de peróxido que atingiu o valor de 7,2 mEq/kg após 180 dias de armazenamento a temperatura ambiente.

Warner e Nelsen (1996) em um estudo colaborativo com a AOCS sobre compostos voláteis e sensorial de óleos vegetais sugeriram uma classificação para o nível de oxidação de óleos vegetais levando em conta o índice de peróxido apresentado pelos mesmos: óleos com valores entre 3 e 5 mEq/kg foram considerados pouco oxidados; entre 10 e 12 mEq/kg com moderada oxidação e, entre 16 e 18 mEq/kg com alto nível de oxidação. Este pode ser mais um indicativo de quão restritivo é o parâmetro máximo estabelecido para o índice de peróxido pela legislação brasileira.

3.2.2 Índice de Acidez

De acordo com os dados obtidos para o índice de acidez o óleo de soja A apresentou um índice de 0,21 KOH/g após 195 dias, valor acima de 0,20 KOH/g que é o estabelecido como máximo pelo MAPA (2006). Os óleos de soja B, canola, milho e girassol permaneceram dentro dos parâmetros de referência ao longo do período de estudo (entre 0,09 e 0,16 KOH/g). O Codex Alimentarius (1999) estabelece um valor limite máximo de 0,6 KOH/g.

O comportamento dos óleos estudados em relação ao índice de acidez durante o armazenamento pode ser explicado pelo modelo de regressão linear simples ($\hat{y}_i = \beta_0 + \beta_1.t_i + \epsilon_i$). As equações estimadas a partir dos dados experimentais e o coeficiente de determinação podem ser observados na Figura 2.2.

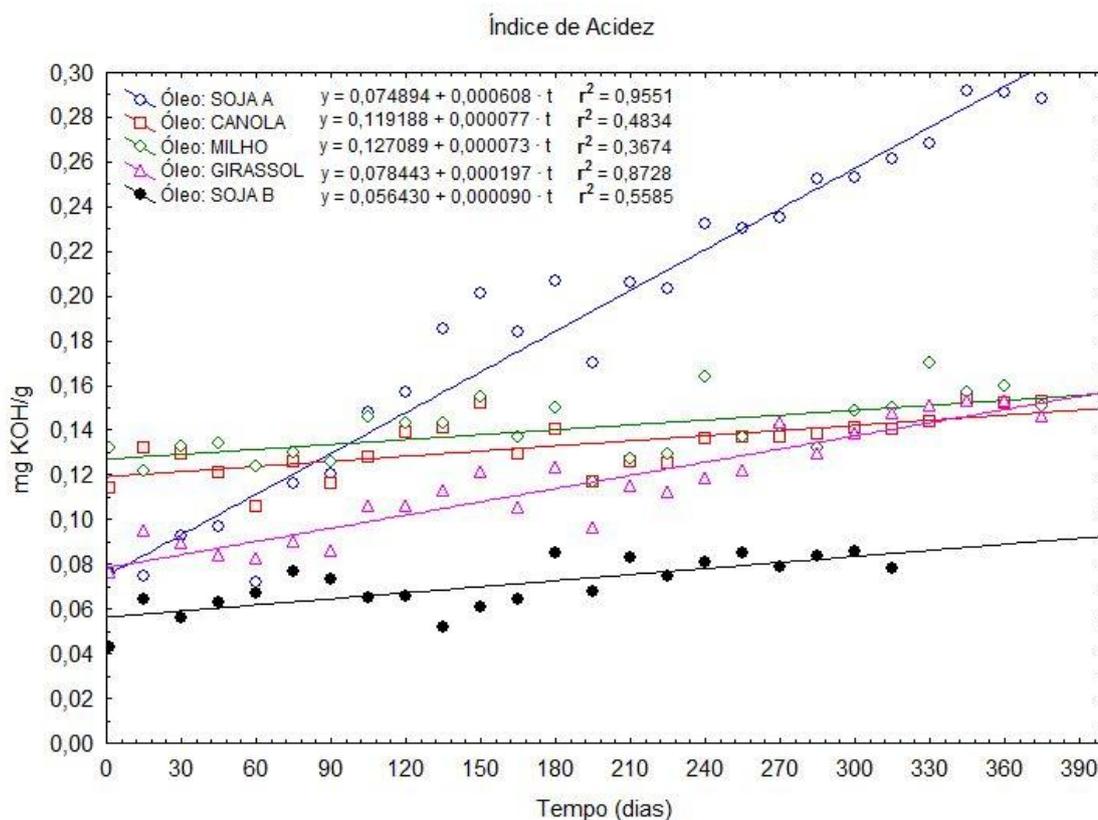


FIGURA 2.2 – EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ AO LONGO DO TEMPO

As análises de regressão linear indicaram que os índices de acidez apresentaram variação linear positiva altamente significativas ($p < 0,0001$) ao longo do período de armazenamento para os cinco óleos analisados. Foi observado um coeficiente de determinação maior para o óleo de soja A, seguido pelo óleo de girassol; óleo de soja B; óleo de canola e óleo de milho ($R^2 = 0,95; 0,87; 0,56; 0,48; 0,37$ respectivamente). Os baixos valores dos coeficientes de determinação indicam que o tempo explica 56% das alterações do índice de acidez do óleo de soja B, 48% para o óleo de canola e 37% para o óleo de milho, indicando que outros fatores, além do tempo, podem influenciar o índice de acidez.

De acordo com as equações estimadas o óleo de soja A ultrapassaria o parâmetro definido pelo MAPA após 206 dias, valor bem próximo do período determinado experimentalmente (195 dias). Utilizando o mesmo modelo, o óleo de soja B ultrapassaria o valor estimado em 1595 dias (53 meses); o óleo de canola em

1049 dias (35 meses); o óleo de milho de 999 dias (33 meses) e o óleo de girassol 617 dias (20,5 meses).

Carvalho et al. (2008) observou um aumento altamente significativo ($p < 0,01$) do índice de acidez em óleo de soja que após 6 meses de armazenamento atingiu $0,14 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. Anwar et al. (2007) reportam valores de $2,91 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ e $1,77 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ para óleo de soja após 6 meses de armazenamento em amostras expostas a luz e no escuro respectivamente.

3.2.3 Umidade por Karl Fischer

Após um ano de armazenamento o óleo de girassol apresentou um teor de umidade de 0.06% e os demais óleos de 0.07%. Todas as amostras atenderam às especificações máximas determinadas pelo Codex Alimentarius (0,2%) e pelo MAPA (0,1%), durante o período de armazenamento.

As equações estimadas da análise de regressão linear para o teor de umidade das amostras estudadas podem ser observadas na Figura 2.3. Para os óleos analisados foi observado um aumento linear significativo ($p < 0,05$) do teor de umidade.

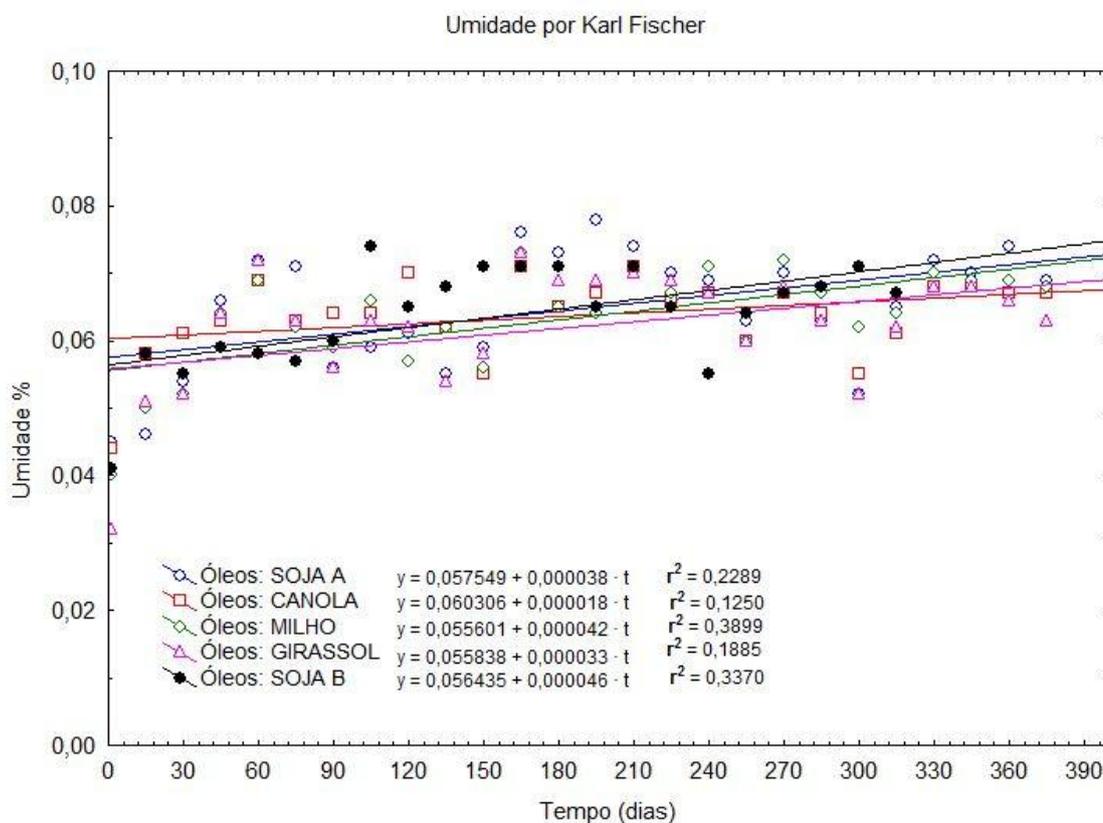


FIGURA 2.3 – TEOR DE UMIDADE AO LONGO DO TEMPO

Os baixos valores obtidos para os coeficientes de determinação (R^2) indicaram que a variável umidade está associada com outros fatores além do tempo, tais como a embalagem, qualidade da vedação, processamento, entre outros. Logo, a variável tempo pode explicar 23% da variação da umidade para o óleo de soja A, 34% para o óleo de soja B, 12% para o óleo de canola, 39% para o óleo de milho e 19% para o óleo de girassol.

Em estudo sobre a qualidade do óleo bruto de noz-pecã durante o armazenamento, ORO et al. (2009) verificaram que o teor de umidade e compostos voláteis do óleo permaneceu baixa durante 120 dias. E de acordo com a análise de regressão linear, não houve variação significativa ($p > 0,05$). Arruda et al. (2006) e Carvalho et al. (2008) observaram um aumento linear significativo ($p < 0,05$) no teor de umidade em amostras de óleo de soja, as pesquisas obtiveram valores 0,05% à 0,08% de umidade após seis meses de armazenamento.

3.2.4 Ponto de Fumaça

De acordo com os resultados obtidos o óleo de soja A apresentou para o ponto de fumaça 200°C; o óleo de soja B 211°C; os óleos de canola e milho 201°C e o óleo de girassol 207°C no final do período de armazenamento. O MAPA estabelece um valor mínimo de ponto de fumaça somente para o óleo de soja de 210°C.

As curvas e as equações estimadas de regressão linear para o ponto de fumaça podem ser observadas na Figura 2.4.

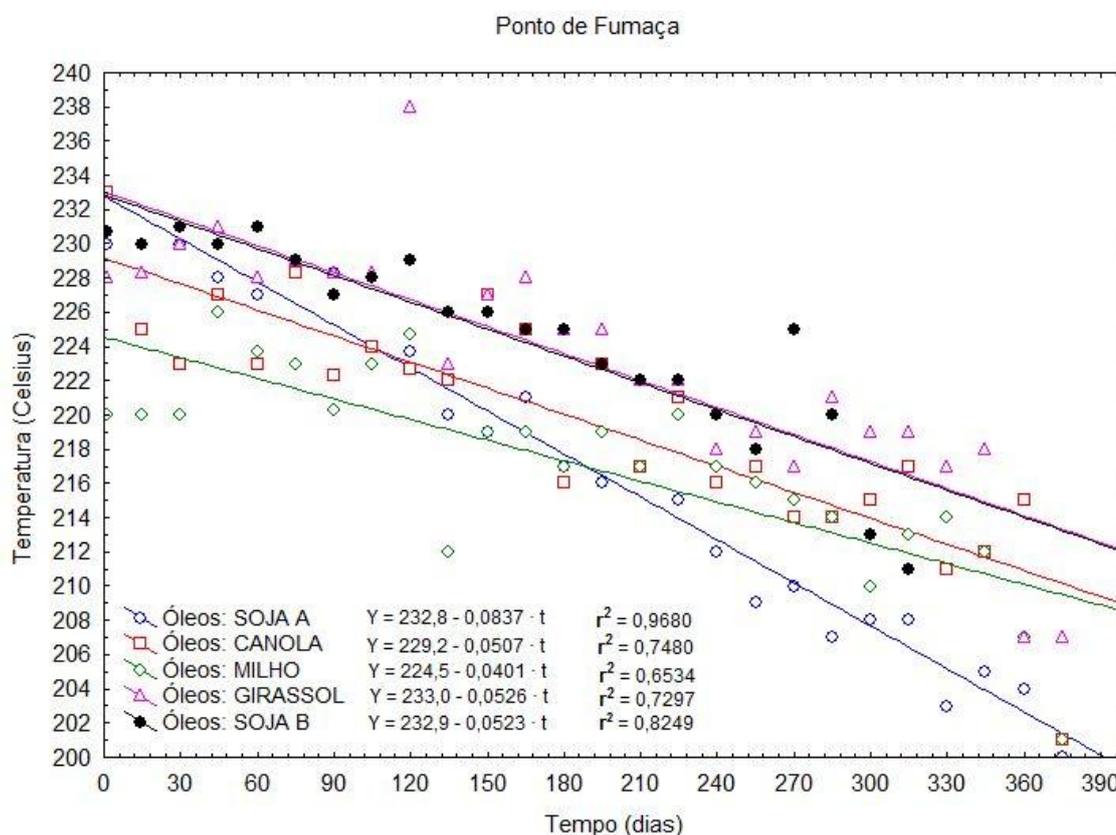


FIGURA 2.4 – PONTOS DE FUMAÇA AO LONGO DO TEMPO

Foi observada diminuição significativa ($p < 0,05$) nos pontos de fumaça para as cinco amostras de óleo analisadas durante o armazenamento. Os coeficientes de determinação (R^2) variaram de 0,65 (óleo de milho) a 0,97 (óleo de soja A), indicando forte relação entre o tempo e a diminuição do ponto de fumaça das amostras.

Aplicando o modelo estatístico para a previsão da mudança deste parâmetro a amostra de óleo de soja A estaria fora dos parâmetros em 272 dias (9 meses), período próximo ao determinado experimentalmente (285 dias). Para o óleo de soja B, estimou-se o tempo máximo de 438 dias ou 14 meses, sendo que experimentalmente obteve-se temperatura de 211°C após 315 dias.

Carvalho et al. (2008) reportaram, para óleo de soja embalado em PET, ponto de fumaça de 210°C após 6 meses de armazenamento e Arruda et al. (2006), obtiveram valores entre 180°C e 190°C também após seis meses de armazenamento.

3.2.5 Perfil de Ácidos Graxos e Índice de Iodo

Na Tabela 2.3 são apresentados os resultados para o perfil de ácidos graxos e índice de iodo dos óleos estudados.

De acordo com os resultados obtidos para os óleos estudados, o perfil de ácidos graxos e o índice de iodo não apresentaram alterações significativas ($p > 0,05$) nas amostras estudadas. Anwar, Chatha e Hussain (2007) reportam diminuição significativa do índice de iodo em óleo de soja após 180 dias de armazenamento em temperatura ambiente e sob luz solar. Nieblas, Burgueño e Vásques (2001) também observaram diminuição do índice de iodo no óleo de milho e no óleo de soja (de 115 mg/KI/g à 94 mg/KI/g e de 130 mg/KI/g à 80 mg/KI/g respectivamente) após armazenamento de 122 dias em temperatura ambiente e protegidos de luz.

TABELA 2.3 – PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (%M/M) E ÍNDICE DE IODO

Ácido Graxo / Óleo		Mês 2	Mês 4	Mês 6	Mês 8	Mês 10	Mês 12
Soja A	C 16:0	11,11	11,19	11,13	11,22	11,15	11,2
	C 18:0	4,20	4,20	4,17	4,19	4,17	4,19
	C 18:1	28,83	28,75	28,63	28,9	28,79	28,74
	C 18:2	51,74	51,68	51,76	51,65	51,71	51,66
	C 18:3	4,11	4,19	4,30	4,06	4,17	4,20
	Índice de Iodo	125,2	125,2	125,5	124,9	125,2	125,2
Soja B	C 16:0	11,04	11,03	11,03	11,03	11,03	nd
	C 18:0	4,26	4,28	4,28	4,28	4,28	nd
	C 18:1	29,50	29,56	29,46	29,54	29,52	nd
	C 18:2	50,87	50,8	50,87	50,8	50,83	nd
	C 18:3	4,35	4,33	4,36	4,35	4,34	nd
	Índice de Iodo	124,9	124,7	124,8	124,8	124,8	nd
Canola	C 16:0	4,47	4,46	4,45	4,42	4,47	4,45
	C 18:0	2,35	2,33	2,35	2,34	2,32	2,34
	C 18:1	65,77	65,94	65,87	65,78	66,07	66,04
	C 18:2	20,50	20,38	20,38	20,51	20,31	20,35
	C 18:3	6,91	6,88	6,95	6,95	6,82	6,83
	Índice de Iodo	110,1	110,0	110,1	110,3	109,8	109,9
Milho	C 16:0	12,02	12,11	12,06	12,09	12,33	12,06
	C 18:0	2,23	2,29	2,27	2,27	2,32	2,28
	C 18:1	37,02	37,34	37,18	37,29	36,90	37,22
	C 18:2	48	48,27	47,77	48,36	47,74	47,73
	C 18:3	0,73	-	0,70	-	0,71	0,71
	Índice de Iodo	116,9	115,7	116,5	115,8	116,3	116,5
Girassol	C 16:0	6,15	6,2	6,31	6,22	6,30	6,25
	C 18:0	3,10	3,14	3,19	3,14	3,19	3,13
	C 18:1	11,04	11,03	11,03	11,03	11,03	nd
	C 18:2	4,26	4,28	4,28	4,28	4,28	nd
	C 18:3	29,50	29,56	29,46	29,54	29,52	nd
	Índice de Iodo	50,87	50,8	50,87	50,8	50,83	nd

*nd – não determinado

4 ANÁLISE SENSORIAL

Os resultados obtidos para a análise sensorial podem ser observados na Tabela 2.4 (termos descritores) e Tabela 2.5 (testes de aceitação). Foram detectadas alterações sensoriais significativas para sabor nas amostras de óleo de soja A, soja B e girassol, e para o aroma nas amostras de soja B, milho e girassol. Em nenhuma das amostras foi detectado aroma e sabor oxidado ao longo do período de armazenamento. As notas iniciais obtidas para os diferentes óleos foram baixas (entre 6,0 e 7,4). De acordo com Zehnder (1995), o óleo de soja recém produzido é classificado como aceitável em termos sensoriais quando apresenta uma nota mínima de 7,5. A nota considerada de corte para óleos vegetais é de 6,0 (Wan, 2000).

A partir do 10º mês é possível observar notas de corte (6,0) para sabor do óleo nas amostras de óleo de soja A e canola. E a partir do 11º mês para sabor de óleo vegetal na amostra de óleo de milho. Apesar disto as notas não apresentaram diferença significativa ao longo do período de armazenamento.

Carvalho et al. (2008); Arruda et al. (2006) e Alves et al. (2005) reportaram notas iniciais para óleo de soja de 7,7, 8,0 e 9,0, respectivamente. Nos três estudos foram observados diminuição linear significativa ($p < 0,05$) das notas sensoriais, que atingiram após seis meses de armazenamento notas entre 6,0, 3,0 e 4,9 respectivamente.

Shen et al. (2001) em estudo com óleos estocados no escuro e à 60°C por 12 dias atribuíram notas sensoriais de 8,5 à 2,9 para o óleo de canola, de 8,6 à 4,5 para o óleo de milho e de 8,7 à 3,5 para o óleo de soja. Observaram diminuição significativa ($p < 0,05$) devido ao processo oxidativo.

Warner e Nelsen (1996) contaram com a participação de oito laboratórios para determinar escala de qualidade para o atributo sabor em diferentes níveis de oxidação (não oxidado, pouco oxidado, moderadamente oxidado e altamente oxidado) a média respectivamente para o óleo de soja foi (7,6; 6,0; 4,8 e 3,9), para o óleo de canola (7,6;

6,3; 3,7 e 3,4), para o óleo de milho (6,8; 6,5; 5,8; 5,2) e para o óleo de girassol (7,5; 6,1; 5,5; 4,8). A análise mostrou diferença significativa ($p < 0,05$) para as médias dos diferentes níveis de oxidação para os óleos de soja, canola e girassol. Não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para o óleo de milho entre os níveis de oxidação: não oxidado e pouco oxidado, pouco oxidado e moderadamente oxidado, e moderadamente oxidado e altamente oxidado. Isto possivelmente ocorreu por erros de percepção do painel ao diferenciar os níveis de oxidação.

Para os testes de aceitação aparência, aroma, sabor, textura e impressão global não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) pelo teste de Tukey nos óleos analisados de soja A e B, canola, milho e girassol em função do tempo de armazenamento. As alterações sensoriais significativas detectadas nos testes descritivos para sabor nas amostras de óleo de soja A, soja B e girassol, e para o aroma das amostras de soja B, milho e girassol, não promoveu alterações dos produtos na aceitação durante o período da pesquisa.

Soares et al.(2004) atribuíram notas de aceitação sensorial para sete amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração e desodorizado de 7,625 à 7,100 para aroma e de 7,475 à 6,975 para sabor, não houve diferença significativa pelo teste Tukey ($p < 0,05$) entre as sete amostras e com a amostra comercial que apresentou nota de 7,575 para aroma e 7,350 para sabor.

Oro et al. (2009) observaram para o teste descritivo para o óleo de noz pecã variação significativa de aroma, sabor oxidado, e sabor amargo em 120 dias. Somente o atributo gosto de noz manteve-se inalterado. De acordo com o teste Tukey observou-se após os 90 dias de armazenamento aumento do gosto oxidado e após 120 dias foi possível observar diminuição significativa no aroma e aumento significativo ($p < 0,05$) do sabor oxidado e amargura. Isto promoveu alterações da aceitação com diminuição significativa ($p < 0,05$) das notas após 90 dias com posterior diminuição acentuada em 120 dias.

TABELA 2.4 – NOTAS DOS TERMOS DESCRITORES DURANTE O ARMAZENAMENTO

continua

ÓLEO	Termo descritivo	Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6
Soja A	Aroma	7,4 ^a	7,5 ^a	7,5 ^a	7,0 ^a	7,5 ^a	7,2 ^a
	Aroma Oxidado	0,0 ^a					
	Sabor de óleo Vegetal	7,1 ^a	7,4 ^a	7,5 ^a	7,3 ^a	7,2 ^a	7,1 ^a
	Sabor do óleo *	7,3 ^a	7,0 ^a	7,0 ^a	7,3 ^a	7,3 ^a	7,3 ^a
	Sabor oxidado	0,0 ^a					
	Viscosidade	6,5 ^a	6,3 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a
Soja B	Aroma	7,0 ^a	6,9 ^a	6,9 ^a	7,0 ^a	6,9 ^a	6,4 ^b
	Aroma Oxidado	0,0 ^a					
	Sabor de óleo Vegetal	6,1 ^a	6,2 ^a	6,1 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	6,1 ^a
	Sabor do óleo *	7,2 ^a	7,0 ^a	7,0 ^a	6,9 ^a	7,1 ^a	6,9 ^a
	Sabor oxidado	0,0 ^a					
	Viscosidade	6,4 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	6,4 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a
Canola	Aroma	7,1 ^a	7,0 ^a	7,3 ^a	7,0 ^a	7,3 ^a	7,4 ^a
	Aroma Oxidado	0,0 ^a					
	Sabor de óleo Vegetal	6,5 ^a	6,1 ^a	6,4 ^a	6,1 ^a	6,2 ^a	6,5 ^a
	Sabor do óleo *	6,0 ^a	6,4 ^a	6,1 ^a	6,3 ^a	6,5 ^a	6,1 ^a
	Sabor oxidado	0,0 ^a					
	Viscosidade	4,4 ^a	4,7 ^a	4,5 ^a	4,6 ^a	4,6 ^a	4,4 ^a
Milho	Aroma	7,3 ^a	7,4 ^a	7,2 ^a	6,7 ^b	7,0 ^a	7,3 ^a
	Aroma Oxidado	0,0 ^a					
	Sabor de óleo Vegetal	6,0 ^a	6,2 ^a	6,1 ^a	6,2 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a
	Sabor do óleo *	6,5 ^a	6,8 ^a	6,4 ^a	6,7 ^a	6,6 ^a	6,5 ^a
	Sabor oxidado	0,0 ^a					
	Viscosidade	4,4 ^a	4,2 ^a	4,4 ^a	4,1 ^a	4,1 ^a	4,2 ^a
Girassol	Aroma	7,3 ^a	7,7 ^a	7,5 ^a	7,2 ^a	7,7 ^a	6,5 ^b
	Aroma Oxidado	0,0 ^a					
	Sabor de óleo Vegetal	6,3 ^a	6,0 ^a	6,4 ^a	6,0 ^a	6,5 ^a	6,2 ^a
	Sabor do óleo *	7,2 ^a	7,4 ^a	7,0 ^a	6,4 ^b	7,4 ^a	6,7 ^{a,b}
	Sabor oxidado	0,0 ^a					
	Viscosidade	4,6 ^a	4,7 ^a	4,5 ^a	4,3 ^a	4,6 ^a	4,7 ^a

Médias marcadas com letras iguais numa mesma linha não diferem entre si significativamente pelo teste de médias de Tukey; Sabor do óleo* - corresponde ao sabor característico do óleo analisado; nd- não determinado.

TABELA 2.4 – NOTAS DOS TERMOS DESCRITORES DURANTE O ARMAZENAMENTO

ÓLEO	Termo descritivo	conclusão					
		Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12
Soja A	Aroma	7,5 ^a	7,2 ^a	7,5 ^a	7,4 ^a	7,3 ^a	7,1 ^a
	Aroma Oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Sabor de óleo Vegetal	7,3 ^a	7,5 ^a	7,1 ^a	7,3 ^a	7,1 ^a	7,1 ^a
	Sabor do óleo *	7,2 ^a	7,4 ^a	7,2 ^a	6,0 ^b	6,0 ^b	6,2 ^b
	Sabor oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Viscosidade	6,2 ^a	6,4 ^a	6,4 ^a	6,3 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a
Soja B	Aroma	6,5 ^b	6,4 ^b	6,4 ^b	6,5 ^b	nd	nd
	Aroma Oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	nd	nd
	Sabor de óleo Vegetal	6,3 ^a	6,0 ^a	6,0 ^a	6,1 ^a	nd	nd
	Sabor do óleo *	7,0 ^a	6,5 ^b	6,3 ^b	6,5 ^b	nd	nd
	Sabor oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	nd	nd
	Viscosidade	6,5 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a	6,3 ^a	nd	nd
Canola	Aroma	7,0 ^a	7,3 ^a	7,1 ^a	7,0 ^a	7,5 ^a	7,1 ^a
	Aroma Oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Sabor de óleo Vegetal	6,1 ^a	6,3 ^a	6,2 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a	6,1 ^a
	Sabor do óleo *	6,4 ^a	6,5 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	6,4 ^a	6,2 ^a
	Sabor oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Viscosidade	4,5 ^a	4,4 ^a	4,7 ^a	4,6 ^a	4,8 ^a	4,5 ^a
Milho	Aroma	7,2 ^a	7,2 ^a	7,2 ^a	7,4 ^a	7,3 ^a	6,9 ^b
	Aroma Oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Sabor de óleo Vegetal	6,3 ^a	6,3 ^a	6,3 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	6,0 ^a
	Sabor do óleo *	6,7 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a	6,5 ^a
	Sabor oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Viscosidade	4,4 ^a	4,3 ^a	4,3 ^a	4,4 ^a	4,1 ^a	4,2 ^a
Girassol	Aroma	6,5 ^b	7,3 ^a	7,8 ^a	7,4 ^a	7,6 ^a	6,7 ^b
	Aroma Oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Sabor de óleo Vegetal	6,4 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	6,3 ^a
	Sabor do óleo *	6,5 ^b	6,7 ^{a,b}	7,3 ^a	6,8 ^a	7,1 ^a	6,5 ^b
	Sabor oxidado	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a
	Viscosidade	4,5 ^a	4,5 ^a	4,5 ^a	4,7 ^a	4,4 ^a	4,6 ^a

Médias marcadas com letras iguais numa mesma linha não diferem entre si significativamente pelo teste de médias de Tukey; Sabor do óleo* - corresponde ao sabor característico do óleo analisado; nd- não determinado.

TABELA 2.5 – TESTE DE ACEITAÇÃO PARA OS ÓLEOS DURANTE ARMAZENAMENTO

continua

ÓLEO		Mês 1	Mês 2	Mês 3	Mês 4	Mês 5	Mês 6
Soja A	Aparência	6,7 ^a	6,8 ^a	6,8 ^a	6,9 ^a	7,0 ^a	6,6 ^a
	Aroma	7,1 ^a	6,8 ^a	6,9 ^a	6,5 ^a	7,0 ^a	6,9 ^a
	Sabor	6,8 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,2 ^a	6,2 ^a	6,0 ^a
	Textura	6,7 ^a	6,9 ^a	6,5 ^a	6,4 ^a	6,7 ^a	6,8 ^a
	Impressão Global	6,7 ^a	6,8 ^a	6,5 ^a	6,6 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a
Soja B	Aparência	6,8 ^a	6,7 ^a	6,8 ^a	6,9 ^a	6,5 ^a	6,8 ^a
	Aroma	6,7 ^a	6,9 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a	6,8 ^a	6,8 ^a
	Sabor	6,4 ^a	5,9 ^a	5,9 ^a	5,9 ^a	6,2 ^a	6,0 ^a
	Textura	6,2 ^a	6,5 ^a	6,9 ^a	6,4 ^a	6,9 ^a	6,0 ^a
	Impressão Global	6,9 ^a	6,8 ^a	6,1 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a
Canola	Aparência	6,8 ^a	6,9 ^a	7,1 ^a	7,1 ^a	7,1 ^a	6,9 ^a
	Aroma	6,1 ^a	6,4 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,2 ^a
	Sabor	5,9 ^a	6,3 ^a	6,0 ^a	5,8 ^a	6,4 ^a	6,1 ^a
	Textura	6,9 ^a	7,1 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,8 ^a	7,0 ^a
	Impressão Global	6,2 ^a	6,1 ^a	5,8 ^a	6,0 ^a	6,3 ^a	5,8 ^a
Milho	Aparência	6,5 ^a	6,3 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a	6,4 ^a	6,7 ^a
	Aroma	6,2 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a	6,2 ^a	6,5 ^a	6,2 ^a
	Sabor	6,1 ^a	6,2 ^a	6,1 ^a	5,8 ^a	6,0 ^a	5,9 ^a
	Textura	6,5 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a	6,7 ^a	6,2 ^a	6,5 ^a
	Impressão Global	6,2 ^a	6,3 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	5,8 ^a	5,9 ^a
Girassol	Aparência	6,3 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a
	Aroma	6,7 ^a	6,3 ^a	6,1 ^a	6,3 ^a	6,7 ^a	6,3 ^a
	Sabor	6,1 ^a	5,7 ^a	5,8 ^a	5,7 ^a	5,9 ^a	5,9 ^a
	Textura	6,5 ^a	6,7 ^a	6,4 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a
	Impressão Global	6,3 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	6,1 ^a	6,1 ^a	6,1 ^a

Médias marcadas com letras iguais numa mesma linha não diferem entre si significativamente pelo teste de médias de Tukey; nd- não determinado.

TABELA 2.5 – TESTE DE ACEITAÇÃO PARA OS ÓLEOS DURANTE ARMAZENAMENTO

ÓLEO		conclusão					
		Mês 7	Mês 8	Mês 9	Mês 10	Mês 11	Mês 12
Soja A	Aparência	6,9 ^a	7,0 ^a	7,1 ^a	6,8 ^a	6,9 ^a	6,7 ^a
	Aroma	6,7 ^a	6,7 ^a	6,9 ^a	6,7 ^a	6,8 ^a	6,9 ^a
	Sabor	6,4 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	6,2 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a
	Textura	6,5 ^a	6,3 ^a	6,4 ^a	6,2 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a
	Impressão Global	6,4 ^a	6,6 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a	6,2 ^a
Soja B	Aparência	6,5 ^a	6,9 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a	nd	nd
	Aroma	6,5 ^a	6,7 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a	nd	nd
	Sabor	5,9 ^a	6,4 ^a	6,0 ^a	5,8 ^a	nd	nd
	Textura	6,8 ^a	6,5 ^a	6,7 ^a	6,9 ^a	nd	nd
	Impressão Global	6,0 ^a	6,1 ^a	6,2 ^a	6,1 ^a	nd	nd
Canola	Aparência	7,3 ^a	6,9 ^a	7,3 ^a	7,5 ^a	6,7 ^a	7,1 ^a
	Aroma	6,7 ^a	6,3 ^a	6,5 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	6,5 ^a
	Sabor	6,3 ^a	5,9 ^a	6,2 ^a	5,7 ^a	6,1 ^a	6,3 ^a
	Textura	6,8 ^a	7,0 ^a	6,5 ^a	6,8 ^a	7,1 ^a	7,0 ^a
	Impressão Global	5,9 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	5,9 ^a	6,2 ^a	5,9 ^a
Milho	Aparência	6,7 ^a	6,8 ^a	6,5 ^a	6,9 ^a	6,4 ^a	6,5 ^a
	Aroma	6,3 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a	6,4 ^a	6,3 ^a	6,3 ^a
	Sabor	5,9 ^a	5,8 ^a	5,7 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	5,7 ^a
	Textura	6,9 ^a	6,2 ^a	6,7 ^a	6,8 ^a	6,5 ^a	6,2 ^a
	Impressão Global	6,1 ^a	6,0 ^a	5,8 ^a	6,1 ^a	6,0 ^a	5,8 ^a
Girassol	Aparência	6,4 ^a	6,7 ^a	6,7 ^a	6,3 ^a	6,5 ^a	6,3 ^a
	Aroma	6,1 ^a	6,5 ^a	6,1 ^a	6,2 ^a	6,4 ^a	6,1 ^a
	Sabor	6,1 ^a	5,9 ^a	5,8 ^a	6,1 ^a	5,7 ^a	6,0 ^a
	Textura	6,5 ^a	6,3 ^a	6,3 ^a	6,4 ^a	6,7 ^a	6,5 ^a
	Impressão Global	6,2 ^a	6,2 ^a	6,2 ^a	6,3 ^a	5,8 ^a	6,0 ^a

Médias marcadas com letras iguais numa mesma linha não diferem entre si significativamente pelo teste de médias de Tukey; nd- não determinado.

Nas Figuras 2.5 e 2.6 são apresentadas as regressões lineares para os testes descritivos de sabor e aroma respectivamente.

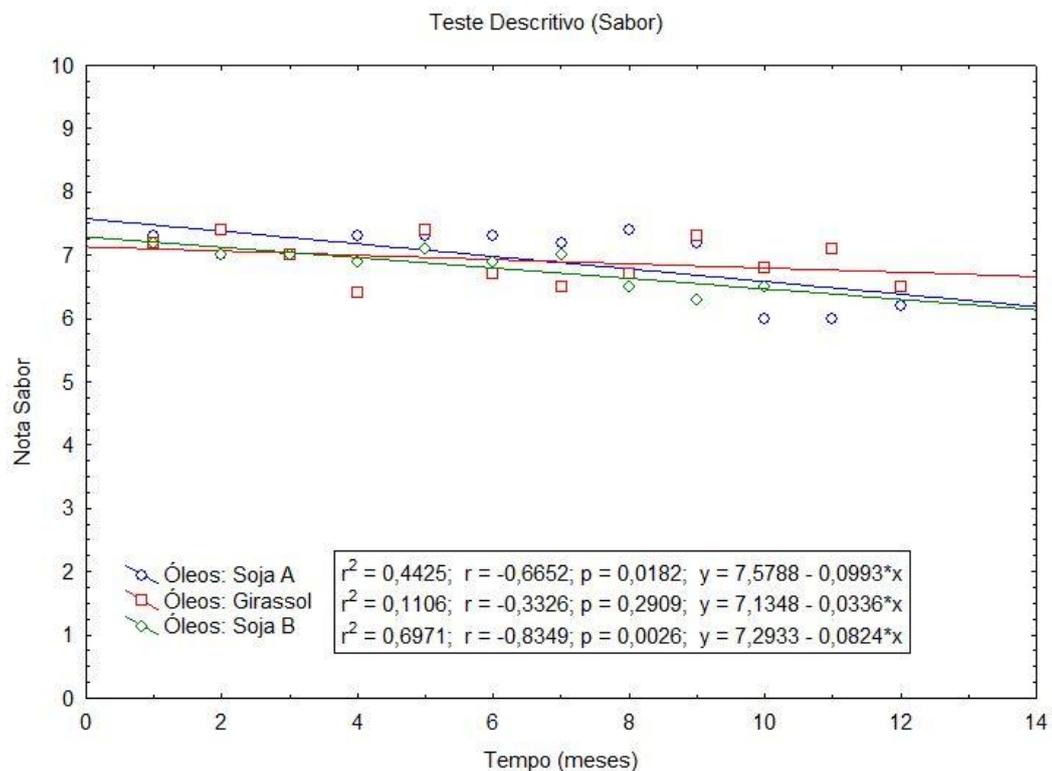


FIGURA 2.5 – REGRESSÕES LINEARES PARA OS TESTES DESCRITIVOS DE SABOR PARA OS ÓLEOS DE SOJA A, B E GIRASSOL

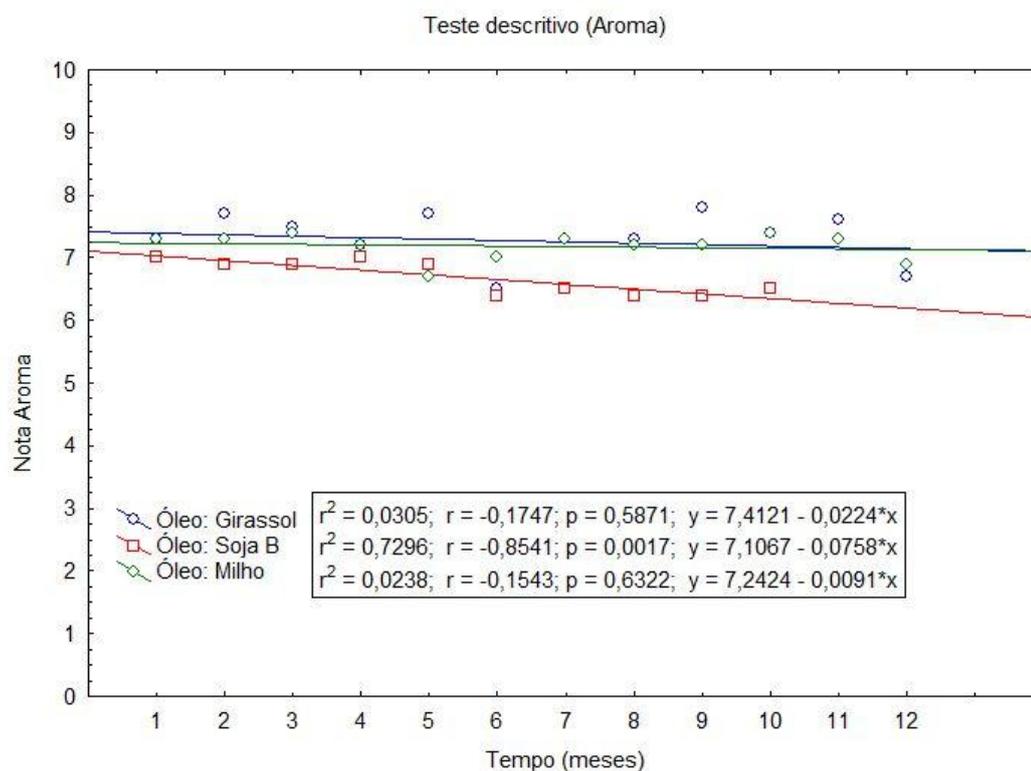


FIGURA 2.6 – REGRESSÕES LINEARES PARA OS TESTES DESCRITIVOS DE AROMA PARA OS ÓLEOS DE GIRASSOL, SOJA B E MILHO

Para os óleos de soja A e soja B observou-se diminuição significativa ($p < 0,05$) da nota sensorial para sabor em relação ao tempo, os coeficientes de determinação ($r^2 = 0,44$ e $0,7$) indicam que o tempo de armazenamento explica 44% das alterações da notas sensoriais para o óleo de soja A e 70% para soja B. Já em relação à correlação linear negativa desses óleos, observa-se uma boa relação entre as variáveis ($r = -0,67$) para o óleo de soja A e forte relação para o óleo de soja B ($r = -0,83$). O comportamento desses óleos condiz com os resultados das análises sensoriais em que o painel percebeu as alterações no décimo mês para o óleo de soja A e no oitavo mês para o óleo de soja B.

O óleo de soja B que apresentou diminuição significativa ($p < 0,05$) do aroma, o coeficiente de determinação apresentou-se elevado ($r^2 = 0,73$) e forte relação negativa entre as variáveis indicado pelo coeficiente de correlação ($r = -0,85$). O painel detectou as alterações sensoriais significativas para aroma no sexto mês de análise permanecendo até o décimo mês. Mesmo apresentando diminuição de sabor e aroma significativo, o óleo de soja B não ultrapassou a nota limite de 6,0.

Os óleos de girassol e milho apesar de apresentarem variação nas intensidades das características sensoriais de um tempo para outro não apresentaram comportamento de regressão correlação linear significativa ($p > 0,05$) em função do tempo.

5 COMPOSTOS VOLÁTEIS NO HEADSPACE

Os resultados para a análise de compostos voláteis no headspace (cromatogramas dos padrões utilizados e das amostras analisadas) podem ser observados nas Figuras de 2.7 à 2.12. De acordo com os resultados obtidos não foram detectados compostos voláteis nas amostras estudadas ao comparar com a Figura 2.7 do cromatograma com os padrões hexanal, heptanal e 2,4 – heptadienal.

A maioria dos estudos para a determinação de compostos voláteis no headspace utiliza métodos de oxidação acelerada, que dificulta a correlação dos resultados com uma informação precisa que indique o tempo pelo qual um alimento permaneça palatável sob as condições de mercado (OETTERER; REGITANO-D'AECE; SPOTO, 2006).

Exemplo deste tipo de metodologia é observado em Richards et al (2005) que avaliaram a estabilidade oxidativa do óleo de canola pela análise de headspace. A amostra foi mantida a 60°C no escuro por até 672 horas. A maioria dos voláteis atingiram concentração máxima entre 120 e 672 h de oxidação. Os compostos voláteis que predominaram nesse período foram: hexanal, heptanal, nonanal, 2-octenal, 2-decenal, cis, trans-2,4-heptadienal, trans, trans-2,4-heptadienal, ácido hexanóico, 1-octen-3-ol e 2-pentil furano. Os voláteis cis, trans-2,4-decadienal e trans, trans-2,4-decadienal não foram evidentes nos estágios iniciais da oxidação, somente observou-se o aumento da concentração entre 480 a 672 horas.

No presente estudo o objetivo de realizar a análise de compostos voláteis foi para detectar se houve formação de voláteis em decorrência do processo oxidativo no período de armazenamento, por este motivo foi utilizada a temperatura de 80°C por 20 minutos, afim de não promover alterações de degradação nas amostras. Observa-se em pesquisas como Rorbaek e Jensen (1997) e Lee et al.(2007) a utilização de temperaturas abaixo de 100°C para o preparo da amostra na análise de headspace.

Rorbaek e Jensen (1997) otimizaram as condições de tempo e temperatura para avaliar amostras de óleo de peixe moderadamente oxidado de forma eficiente sem que ocorresse alterações de degradação devido às altas temperaturas através do índice de anisidina e headspace. Entre as condições de 60, 75 e 90°C e 30 e 45 minutos, observou-se que a amostragem a 75°C por 45 minutos parece ser a condição ótima para a análise de headspace apresentando alta sensibilidade e com baixo risco de alterações da amostra.

Lee et al.(2007) avaliaram os compostos voláteis originados de misturas de ácidos graxos livres à 93°C por 200 minutos (com amostras colhidas à cada 20 minutos) através da cromatografia gasosa do headspace por micro-extração em fase sólida (HS-SPME). Em 0 min. hexanal foi o de maior concentração seguido por 2-heptenal e 1-hepteno. Os voláteis de maior concentração em 60 minutos foram em ordem: 2-heptenal, hexanal, 2-pentilfurano, 1-hepteno e 2 octenal. E entre 120 e 180 minutos a ordem foi de 2-heptenal, hexanal, 2-pentilfurano, 2-octenal e 2,4-heptadienal.

Os resultados para compostos voláteis no headspace estão de acordo com os resultados obtidos para a análise sensorial, soja A atingiu a nota mínima de qualidade 6,0 para sabor, mas não foi atribuída valores menores que este. Os óleos de soja B, milho e girassol obtiveram valores acima da nota de corte. Nenhuma amostra de óleo apresentou alteração significativa para aroma oxidado e sabor oxidado ao longo do período de armazenamento o que condiz com os resultados obtidos pelo headspace.

Warner e Nelsen (1996) apresentaram a correlação das médias dos níveis de voláteis e as médias das notas na análise sensorial, obtiveram-se coeficientes de 0,99 para os óleos de soja e girassol, 0,98 para canola e 0,95 a 0,97 para o óleo de milho.

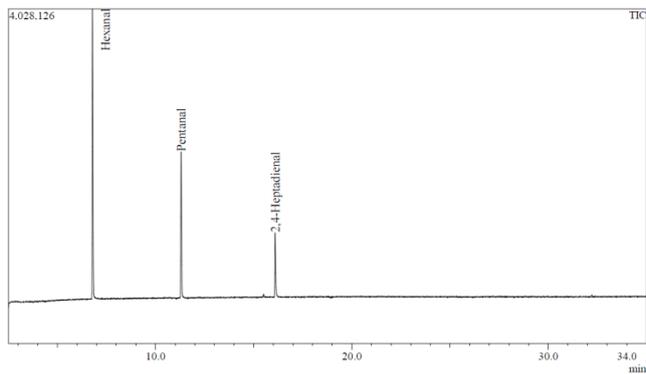


FIGURA 2.7 – AMOSTRA DE ÓLEO ADICIONADA DE PADRÕES (10µL DE CADA PADRÃO EM 10ML DE AMOSTRA). EIXO Y: CONTAGEM TOTAL DE ÍONS; EIXO X: TEMPO DA CORRIDA EM MINUTOS.

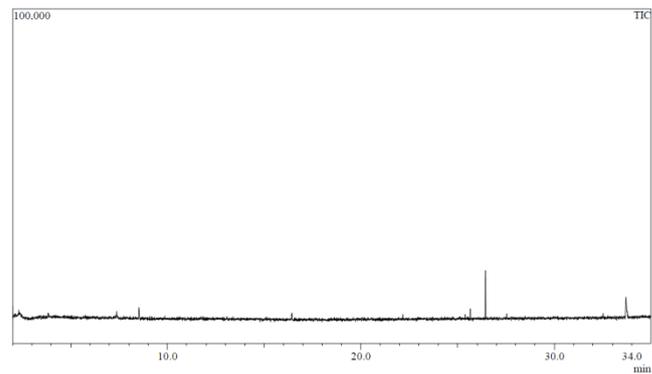


FIGURA 2.8 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE SOJA A COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.

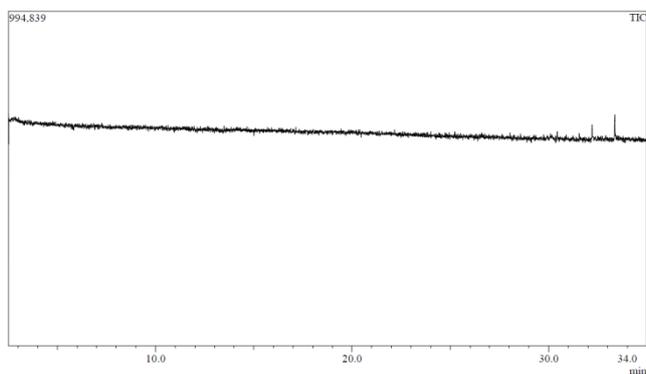


FIGURA 2.9 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE SOJA B COM 10 MESES DE ARMAZENAMENTO.

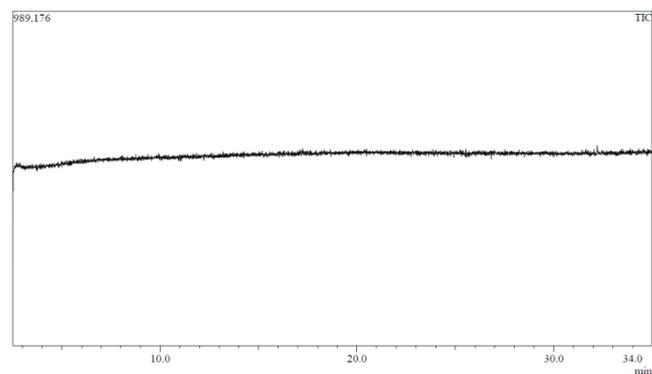


FIGURA 2.10 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE CANOLA COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.

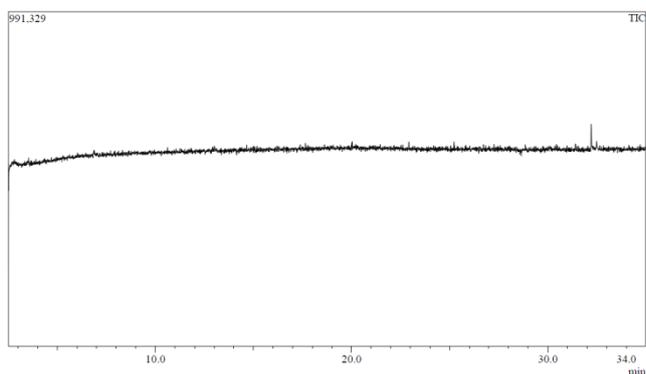


FIGURA 2.11 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE MILHO COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.

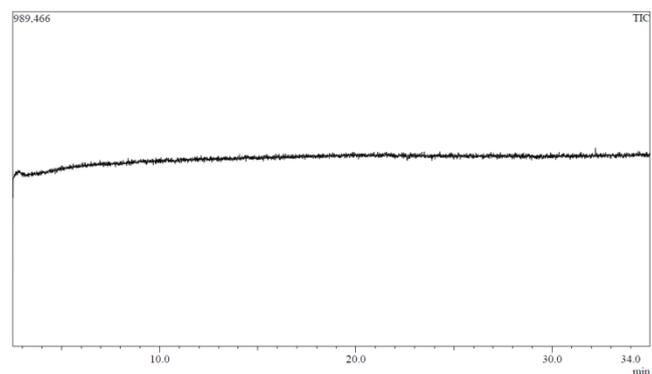


FIGURA 2.12 – CROMATOGRAMAS (HEADSPACE/GC/MS) DA AMOSTRA DE ÓLEO DE GIRASSOL COM 12 MESES DE ARMAZENAMENTO.

6 CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE

Para os parâmetros que apresentaram comportamento linear ao longo do tempo (índice de acidez, ponto de fumaça e umidade) e em todas as amostras foi realizada análise de correlação de Pearson, cujos resultados podem ser observados na Tabela 2.6.

TABELA 2.6 – MATRIZ DA CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA O ÍNDICE DE ACIDEZ, PONTO DE FUMAÇA E UMIDADE

ÓLEO		IA	PF	U%
Soja A	IA	1.00		
	PF	-0,96**	1.00	
	U%	0,42*	-0,43*	1.00
Soja B	IA	1.00		
	PF	-0,67**	1.00	
	U%	0,45*	-0,44*	1.00
Canola	IA	1.00		
	PF	-0,63**	1.00	
	U%	0,08	-0,44*	1.00
Milho	IA	1.00		
	PF	-0,51*	1.00	
	U%	0,32	-0,30	1.00
Girassol	IA	1.00		
	PF	-0,8**	1.00	
	U%	0,33	-0,22	1.00

(**) altamente significativa $p < 0,01$; (*) significativa $p < 0,05$; IA – Índice de acidez; PF – Ponto de Fumaça; U% - Umidade por Karl Fischer.

Os maiores índices de correlação foram obtidos para o índice de acidez e ponto de fumaça. Esta forte dependência entre as variáveis pode ser explicada pela diminuição observada no ponto de fumaça à medida que há um aumento dos ácidos graxos livres durante o armazenamento, já que estes apresentam maior volatilidade que seus triglicerídeos correspondentes (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

Arruda et al. (2006) encontraram uma alta correlação entre a redução do ponto de fumaça e o aumento do teor de ácidos graxos livres e a umidade, sendo que estes parâmetros não apresentam relação com a deterioração oxidativa.

Carvalho et al. (2008) reportam correlações positivas significativas ($p < 0,05$) entre os índices de peróxido, acidez e umidade ao longo da estocagem, e negativa para análise sensorial e ponto de fumaça. Apesar de correlacionarem-se significativamente ($p < 0,05$), o índice de acidez e o peróxido ($R = 0,64$) mostraram correlação muito menor que a observada em outros estudos. Alves et al. (2005) observaram correlação positiva altamente significativa ($p < 0,0001$) entre o índice de peróxido e de acidez ($R = 0,78$).

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os parâmetros avaliados indicaram que os óleos estudados não sofreram mudanças importantes e apresentaram características sensoriais adequadas ao longo de um ano. Apesar disto os óleos saíram da especificação estabelecida pelo MAPA para o índice de peróxido após 116; 83; 172; 246 e 53 dias (óleos de soja A; soja B; canola; milho e girassol respectivamente). Levando em consideração as especificações estabelecidas pelo Codex Alimentarius os óleos estariam em condições de comercialização dentro do período do prazo de validade estabelecido pelas indústrias produtoras.

8 AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio e o recurso financeiro do MAPA e do CNPQ para a realização deste trabalho. Assim como também agradecemos às empresas fornecedoras das amostras que viabilizou o presente estudo. Agradecemos também o apoio das alunas Juciele Weber e Ana Augusta Salvador pela colaboração nas análises físico-químicas realizadas.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. A. O.; ARRUDA, C. S.; OGLIARI, P. J.; MEINERT, E. M.; TEIXEIRA, E.; BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Effect of the addition of ultraviolet absorber (tinuvin 234) on the quality of soybean oil packaged in polyethylene terephthalate (PET). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 56, n.4, p. 245-253, 2005.

AMERICAN OIL CHEMISYS SOCIETY – AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2004.

ANWAR, Farooq; CHATHA, Shahzad Ali Shahid; HUSSAIN, Abdullah Ijaz. Assessment of oxidative deterioration of soybean oil at ambient and sunlight storage. **Grasas Y Aceites**, Faisalabad, v. 4, n. 58, p.390-395, out. 2007.

ARRUDA, C. S. ; GARCEZ, W. S. ; BARRERA-ARELLANO, D. ; BLOCK, J. M. Industrial trial to evaluate the effect of oxygen concentration on overall quality of refined, bleached and desodorized soybean oil in PET bottles. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 83, n. 9, p. 797-802, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados. Brasília: **Diário Oficial da União**, de 26 de dezembro de 2006.

CARVALHO, S. M.; OGLIARI, P. J.; BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. **Brazilian Journal of Food Technology**, Florianópolis, v. 11, n. 2, p.134-143, 30 maio 2008.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Food Standards Programme. **Codex Alimentarius for Edible Fats and Oils**. CODEX – STAN 210. Rome: FAO/WHO, 1999. v.11, p. 1 – 13.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, Mashhad, n. 115, p.933-938, 08 jan. 2009.

JACHMANIÁN, I.; MARGENAT, L.; TORRES, A.; GROMPONE, M. Estabilidad oxidativa y contenido de tocoferoles en el aceite de canola extraído con CO₂ supercrítico. **Grasas Y Aceites**, Montevideo, v. 2, n. 57, p.155-159, abr. 2006.

KAIJSER, A., DUTTA, P., SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, vol. 71, p. 67 – 70, 2000.

LEE, J. M. et al. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) analysis of oxidized volatiles from free fatty acids (FFA) and application for measuring hydrogen donating antioxidant activity. **Food Chemistry: Analytical, Nutritional and Clinical Methods**, Seoul, n. 105, p.414-420, 2007.

MERRILL, Lilon I. et al. Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Provo, n. 85, p.771-776, 03 jun. 2008.

NETO J. N. N. **Petrobras Biocombustível**. Disponível em: http://www.senado.gov.br/sf/comissoes/ci/ap/AP20091111_Joao_Norberto_Neto.pdf> Acesso em: 28 maio 2011.

NIEBLAS, M. O.; BURGUEÑO, M.R.; VÁZQUEZ-MORENO, L.. Evaluación oxidativa de las mezclas de aceites de leguminosas del Desierto de Sonora con aceites de maíz y soja durante su almacenamiento. **Grasas Y Aceites**, Sonora, v. 52, n. 6, p.355-362, 2001.

O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

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

ORO, T.; Bolini, H. M. A. ; BARRERA-ARELLANO, D. ; BLOCK, J. M. . Physicochemical and Sensory Quality of Crude Brazilian Pecan Nut Oil during Storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 971-976, 2009.

RICHARD, A., WIJESUNDERA, C., SALISBURY, P. Evaluation of Oxidative Stability of Canola Oils by Headspace Analysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 82, n° 12, p. 869-874, 2005.

RORBAEK, K., JENSEN, B. Optimizing Headspace Sampling Temperature and Time for Analysis of Volatile Oxidation Products in Fish Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 74, n°12, p. 1607-1609, Lyngby, 1997.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of fatty acids. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Specialty Oils & Protects**. 6.ed., v.1, EUA, Wiley – interscience, 2005. Cap. 1, p. 1 – 43.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed., v.1, Newfoundland: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 8, p. 357-386.

SHEN, N. et al. Relationship of Electronic Nose Analyses and Sensory Evaluation of Vegetable Oils During Storage. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, Iowa, v. 78, n. 9, p.937-940, set. 2001.

SOARES, M., RIBEIRO, A., GONÇALVES, L., FERNADES, G., BOLINI, H. Aceitação sensorial do óleo de soja degomado por ultrafiltração e desodorizado. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Belém, v. 22, n.2, p. 283-294, jul. 2004.

STEIL, F. L.; TELLES, M. M.; BLOCK, J. M. Evaluación de la calidad y estabilidad del aceite virgen de girasol (*Helianthus annuus* L.) durante el almacenamiento. **Aceites Y Grasas**, Florianópolis, v. 4, n. 77, p.654-658, dez. 2009.

TAWFIK, M. S.; HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. **Food Chemistry**, Ghent, n. 64, p.451-459, 1999.

WAN, P. J. Properties of fats and oils. In: O'BRIEN, R. D.; FARR, W. C.; WAN, P. J. **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2 ed. Champaign: AOCS Press, 2000. cap. 2, p. 20-48.

WARNER, K.; NELSEN, T. AOCS Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, Illinois, v. 73, n. 2, p.157-166, 1996.

ZEHNDER, C. T. Deodorization. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign:AOCS Press and USB, 1995. cap. 14, p. 239-257.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE METODOLOGIAS PARA O TEOR DE UMIDADE EM ÓLEOS VEGETAIS

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE METODOLOGIAS PARA O TEOR DE UMIDADE EM ÓLEOS VEGETAIS

Paula Heidy Aguilera Fuentes^a; Ana Cristina Pinheiro do Prado^a; Jucieli Weber^a; Paulo Jose Ogliari^b; Daniel Barrera Arellano^c; Jane Mara Block^{a*}

^a Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Rod. Ademar Gonzaga, 1346, Itacorubi, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil; ^b Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Informática e Estatística. Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil; ^c Universidade Estadual de Campinas. Cidade Universitária Zeferino Vaz, Campinas, São Paulo, Brasil.

*e-mail: jmblock@cca.ufsc.br

RESUMO

A umidade constitui-se num parâmetro importante para o controle da qualidade dos alimentos, destacando-se aqueles com alto conteúdo de lipídios em sua constituição: óleos e gorduras. O presente trabalho teve por objetivo comparar duas metodologias oficiais para a determinação de umidade, ambas regulamentadas pela Legislação Brasileira. Esta comparação teve por finalidade analisar e verificar o método capaz de determinar teores de umidade em amostras de óleos vegetais refinados com maior precisão. Foi avaliada a existência de diferenças significativas entre as curvas estimadas (comparação dos coeficientes angulares e lineares das equações de regressão linear) para o conteúdo de umidade, através da metodologia gravimétrica e por Karl Fischer. Para isso, foram analisados os teores de umidade de óleos vegetais refinados de soja, canola, milho e girassol durante o período aproximado de um ano, fornecidos por indústrias brasileiras. Através da análise estatística dos resultados, verificou-se que as curvas estimadas, para os resultados obtidos, de ambas as metodologias estudadas, apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os dois métodos. A metodologia gravimétrica apresentou desvios que variaram de 60,25% a 250,5%, sendo superiores aos desvios encontrados através do método de titulação por Karl Fischer, demonstrando maior precisão e especificidade para a metodologia de Karl Fischer, ao analisar teor de umidade em óleos vegetais. No entanto, as diferenças estatísticas observadas entre as duas metodologias não foram suficientes para comprometer o teor de umidade das amostras de óleos vegetais refinados após o período máximo de doze meses de armazenamento. Todos os óleos vegetais apresentaram conteúdo de água, abaixo dos teores máximos de umidade estabelecidos pelo Codex Alimentarius e pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), podendo-se concluir que as embalagens de politereftalato de etileno (PET) das amostras analisadas apresentaram boa vedação ao vapor de água.

Palavras-chave: umidade; gravimetria; karl fischer; metodologias; comparação.

1 INTRODUÇÃO

A água está presente em praticamente todos os alimentos e seu conteúdo exerce importância significativa nos alimentos, sendo a determinação da umidade umas das análises mais realizadas nos diversos produtos alimentares (ISENGARD, 2001). Na análise de óleos e gorduras, a umidade representa um dos parâmetros de controle mais importantes, pois exerce forte influência na estabilidade desses alimentos, juntamente com outros fatores extrínsecos, tais como luz, embalagem e temperatura (NAWAR, 1993).

A estabilidade oxidativa de um óleo comestível, em geral, é favorecida em atividades de água extremamente baixas, em que as reações de hidrólise são mais improváveis (KAIJSER; DUTTA; SAVAGE, 2000).

Altas atividades de água no óleo favorecem o desenvolvimento da rancidez hidrolítica, resultando na hidrólise da molécula de triglicerídeos, com conseqüente formação de glicerol e liberação de ácidos graxos livres. Essa reação é promovida pela presença de moléculas de água e catalisada por enzimas lipases presentes nas oleaginosas e alimentos, ou ainda de origem microbianas (HAMILTON, 1997).

Determinados teores de ácidos graxos livres presentes em óleos e gorduras, em estágios específicos do processamento dessas matérias-primas, podem requerer um processo de neutralização para produção de um produto final com sabor e aroma desejável. Teores elevados de ácidos graxos livres naturalmente requerem tratamentos mais severos, podendo ocasionar perdas durante o processamento de refino de óleos vegetais (O'BRIEN, 2000; FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009). Além disso, ácidos graxos livres são mais susceptíveis as reações de deterioração provocadas pelo processo oxidativo que a molécula do triglicerídeo (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009). Diante disso, faz-se necessário um rígido controle dos teores de umidade nos alimentos ricos em triglicerídeos, objetivando uma melhor estabilidade oxidativa desses produtos.

Uma das dificuldades relacionadas ao controle de qualidade do teor de umidade nos produtos alimentares consiste no fato da molécula de água ocorrer, nos alimentos, ligada através de diferentes formas influenciando sua separabilidade e, conseqüentemente na facilidade e precisão para sua detecção. A forma de distribuição da molécula de água na matriz alimentar, afeta fortemente o desempenho do tipo de método utilizado para sua detecção. A água livre compreende misturas de moléculas de água na forma líquida e gasosa, além de moléculas localizadas na superfície externa de produtos sólidos, não apresentando problemas em sua detecção. No entanto, a detecção do teor de água torna-se mais complicada à medida que aumenta a força de ligação química da molécula de água ao alimento. A água localizada nos interstícios capilares e camadas oligomoleculares, adsorvidas na superfície dos alimentos, pode ser detectada por métodos químicos, porém a separação através do emprego de métodos físicos torna-se mais difícil. Existe ainda a camada de água conhecida como monocamada, intimamente ligada, para a qual a sua separação exigiria uma energia muito alta provocando a ocorrência de reações de decomposição (YAZGAN et al., 2006; ISENGARD, 2001).

Existem diferentes métodos que podem ser utilizados para detecção da umidade nos alimentos, e podem ser classificados de forma geral em métodos diretos e indiretos. Os métodos diretos objetivam a determinação da água em si. Eles compreendem técnicas físicas, entre elas a determinação da umidade através da medida da perda de massa sob aquecimento em estufa, conhecido também como método gravimétrico. No entanto, o uso de técnicas empregando aquecimento apresenta problemas de precisão, pois não são capazes de distinguir entre a massa de água perdida e a massa de matéria volátil da amostra analisada. Como alternativa aos métodos físicos diretos, foram desenvolvidos métodos químicos diretos que são baseados nas reações químicas das moléculas de água. Entre eles, destaca-se a metodologia de titulação por Karl Fischer (ISENGARD, 2001).

As metodologias indiretas para determinação de umidade compreendem técnicas de análise envolvendo ressonância magnética nuclear de baixa resolução, espectroscopia na região do infravermelho próximo e técnicas de microondas. São métodos extremamente rápidos que se baseiam, geralmente, na medida de uma propriedade específica da amostra que é dependente do conteúdo de água, ou ainda, na observância do comportamento das moléculas de água sob uma influência física. A principal desvantagem do emprego dessas metodologias é a necessidade de produtos muito específicos para a calibração da metodologia em equipamentos de medição, comparado aos métodos diretos de referência, (ISENGARD, 2001)

A maioria dos pesquisadores tem utilizado a metodologia gravimétrica em seus trabalhos científicos devido à facilidade e acessibilidade financeira da técnica (ISENGARD et al., 2001). A Instrução Normativa N° 49 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), de 22 de dezembro de 2006, que define os parâmetros de identidade e qualidade dos óleos vegetais comestíveis no Brasil, recomenda a determinação de umidade através do método gravimétrico (BRASIL, 2006).

A metodologia gravimétrica, no entanto, além de apresentar o inconveniente de superestimar os teores de umidade, quantificando os compostos voláteis além da água, também favorece a ocorrência de reações químicas de decomposição, especialmente nos triglicerídeos, podendo levar a formação de novas moléculas de água devido às altas temperaturas empregadas. O método oficial gravimétrico, realizado através de aquecimento em estufa, também apresenta baixa reprodutibilidade quando se analisa as mesmas amostras em laboratórios e condições climáticas diferentes; principalmente quando consideradas as alterações de umidade relativa do ambiente (ISENGARD, 2008; ISENGARD et al. , 2001). Além disso, mesmo que o método oficial por secagem em estufa siga determinados parâmetros, não reflete necessariamente o teor de umidade verdadeiro da amostra, sendo os resultados obtidos apenas uma definição adotada por convenção, já que a secagem até a obtenção de uma

massa constante é raramente alcançada. Entre as dificuldades apresentadas pelo método oficial gravimétrico, a possibilidade de distinção entre a água livre e ligada também é muito difícil (RÜCKOLD; GROBECKER; ISENGARD, 2000).

A *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society* (AOCS) apresenta, como alternativa entre os métodos oficiais, além do método gravimétrico, o uso de titulação por Coulômetro de Karl Fischer (AOCS, 2004). Esta metodologia é baseada na ocorrência de reações químicas, constituída de dois passos principais. A reação inicia com a esterificação de um álcool (normalmente metanol) com dióxido de enxofre. Para obter a reação quantitativa, o éster é neutralizado por uma base (piridina ou imidazol) para produzir sulfito de alquila (SCHOLZ, 1984 apud ISENGARD, 2001). No passo subsequente, o sulfito de alquila é oxidado pelo iodo formando sulfato de alquila na reação química que requer presença de água. O ponto final da reação é indicado por um efeito eletroquímico (ISENGARD, 2001).

Este trabalho teve por objetivo comparar duas metodologias oficiais para a determinação de umidade, ambas regulamentadas pela Legislação Brasileira. Esta comparação teve por finalidade analisar e verificar o método capaz de determinar os teores de umidade em amostras de óleos vegetais com maior precisão, avaliando a existência de diferenças significativas entre as curvas estimadas de umidade através da metodologia gravimétrica e por Karl Fischer, pelo período de um ano.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATÉRIA-PRIMA

Sessenta unidades amostrais de cada óleo vegetal de soja (A), canola, milho e girassol foram fornecidas por uma indústria brasileira, com um ano de prazo de validade especificado pelo fabricante em seus rótulos. Outras quarenta unidades de óleo de soja (B) foram fornecidas por fabricante diferente com seis meses de validade em seus rótulos. Todas as amostras, para um mesmo óleo vegetal, foram provenientes de um mesmo lote, processados pelo mesmo fabricante, em um espaço de tempo determinado e sob as mesmas condições.

2.2 CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO

As amostras foram identificadas e armazenadas no escuro em caixas de papelão da própria indústria fornecedora.

A temperatura e a umidade relativa do ambiente do local de análise laboratorial foram monitoradas diariamente durante todo o período do experimento, com o auxílio de um termo-higrômetro da marca J.Prolab®. As médias mínimas mensais das temperaturas e umidades do local de armazenamento das amostras (laboratório de óleos e gorduras da UFSC), durante o período de outubro de 2009 a outubro de 2010, foram de 19°C e 36%, registrados nos meses de agosto e dezembro respectivamente. Para as médias máximas de temperatura e umidade do local de análise foram registrados valores de 29,1°C e 82,4%, nos meses de fevereiro e setembro respectivamente. As condições do local de análise mantiveram-se em relativa concordância com os dados de temperatura e umidade fornecidos pelo Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia da Epagri – Florianópolis (CIRAM, 2008), que expressam médias mínimas e máximas de

temperatura de 12°C (mês de julho) e 29,8°C (meses de fevereiro e março), já a umidade relativa do ambiente é de aproximadamente 80% há 10 anos.

2.3 METODOLOGIA

Os métodos utilizados para determinação do teor de umidade nos óleos vegetais foram realizados de acordo com a AOCS (2004). A determinação do teor de umidade por estufa ou método gravimétrico seguiu o método (Ca 2c-25) e a determinação do teor de umidade por Karl Fischer baseou-se no método (Ca 2e-84), através do uso do equipamento Coulômetro 831 KF Metrohm Pensalab®.

A cada quinze dias realizou-se um sorteio aleatório sem reposição das unidades amostrais de cada tipo de óleo vegetal, previamente numeradas, com a finalidade de diminuir a influência dos erros sistemáticos nos resultados. Após o sorteio, cada amostra foi analisada e o teor de umidade foi determinado pelos métodos de estufa e Karl Fischer. Cada análise foi realizada em triplicata durante todo o período da pesquisa.

2.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o programa Statistica Versão 7.0. Foram realizadas análises de regressão linear simples, avaliação e comparação dos coeficientes angulares e lineares das equações estimadas, além da comparação dos resíduos com seus respectivos desvios para determinação da precisão.

Os resultados obtidos foram avaliados individualmente para cada tipo de óleo, para que as características da matéria-prima não influenciassem nas análises estatísticas. Os baixos coeficientes angulares e lineares observados na análise estatística são justificados pelo fato de se trabalhar com quantidades baixas (traços) de umidade, típico para a matéria-prima em estudo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das médias, para os teores de umidade, dos diferentes óleos vegetais refinados analisados, obtidos através das diferentes metodologias utilizadas, durante o período de um ano de análise, podem ser observados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

TABELA 3.1 – TEOR DE UMIDADE DETERMINADO PELO MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Tempo (dias)	Teor de umidade: Método gravimétrico (%)				
	Soja A	Soja B	Canola	Milho	Girassol
1	0,02 ± 0,006	0,02 ± 0,005	0,05± 0,018	0,04± 0,006	0,04± 0,002
15	0,06 ± 0,015	0,04± 0,005	0,08± 0,006	0,08± 0,005	0,02 ± 0,004
30	0,07 ± 0,002	0,03± 0,015	0,09± 0,021	0,07± 0,005	0,07± 0,021
45	0,04 ± 0,008	0,05± 0,000	0,04± 0,004	0,05± 0,033	0,01 ± 0,003
60	0,03 ± 0,002	0,03± 0,008	0,03± 0,002	0,06± 0,045	0,02 ± 0,003
75	0,06 ± 0,006	0,03± 0,009	0,09± 0,010	0,05± 0,011	0,08± 0,006
90	0,04 ± 0,007	0,05± 0,002	0,04± 0,009	0,04± 0,004	0,02± 0,009
105	0,04 ± 0,002	0,04± 0,009	0,05± 0,006	0,04± 0,008	0,03± 0,020
120	0,05 ± 0,010	0,06± 0,005	0,03± 0,011	0,04± 0,005	0,01 ± 0,003
135	0,04 ± 0,005	0,07± 0,005	0,04± 0,013	0,05± 0,007	0,03± 0,026
150	0,06 ± 0,014	0,03± 0,007	0,05± 0,014	0,04± 0,003	0,04± 0,010
165	0,05 ± 0,013	0,05± 0,015	0,05± 0,002	0,05± 0,005	0,04± 0,007
180	0,07 ± 0,004	0,03± 0,007	0,10 ± 0,062	0,07± 0,004	0,05± 0,011
195	0,08 ± 0,056	0,02 ± 0,007	0,08 ± 0,040	0,06 ± 0,024	0,07 ± 0,075
210	0,05 ± 0,011	0,07 ± 0,001	0,03 ± 0,008	0,06 ± 0,014	0,03 ± 0,016
225	0,05 ± 0,002	0,05 ± 0,022	0,03 ± 0,009	0,06 ± 0,012	0,02 ± 0,006
240	0,05 ± 0,004	0,03 ± 0,014	0,02 ± 0,007	0,05 ± 0,010	0,02 ± 0,011
255	0,05 ± 0,009	0,04 ± 0,012	0,03 ± 0,011	0,05 ± 0,006	0,01 ± 0,004
270	0,05 ± 0,008	0,03 ± 0,014	0,05 ± 0,003	0,04 ± 0,010	0,03 ± 0,004
285	0,06 ± 0,003	0,02 ± 0,009	0,03 ± 0,004	0,05 ± 0,004	0,03 ± 0,010
300	0,06 ± 0,006	0,05 ± 0,019	0,04 ± 0,007	0,05 ± 0,002	0,04 ± 0,011
315	0,03 ± 0,021	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,006	0,05 ± 0,024	0,02 ± 0,012
330	0,05 ± 0,009	X	0,02 ± 0,003	0,04 ± 0,002	0,02 ± 0,016
345	0,04 ± 0,003	X	0,03 ± 0,009	0,03 ± 0,010	0,03 ± 0,005
360	0,05 ± 0,019	X	0,03 ± 0,008	0,05 ± 0,015	0,04 ± 0,008
375	0,05 ± 0,010	X	0,03 ± 0,005	0,08 ± 0,065	0,02 ± 0,003

*X = amostras não fornecida; * resultados expressos pela média ± desvio padrão.

TABELA 3.2 – TEOR DE UMIDADE DETERMINADO POR KARL FISCHER

Tempo (dias)	Teor de umidade: Método por Karl Fischer (%)				
	Soja A	Soja B	Canola	Milho	Girassol
1	0,05± 0,001	0,04± 0,003	0,04± 0,001	0,04± 0,001	0,03± 0,002
15	0,05± 0,001	0,06± 0,001	0,06± 0,002	0,05± 0,001	0,05± 0,010
30	0,05± 0,001	0,06± 0,003	0,06± 0,001	0,05± 0,001	0,05± 0,002
45	0,07± 0,002	0,06± 0,002	0,06± 0,001	0,06± 0,003	0,06± 0,002
60	0,07± 0,001	0,06± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,012
75	0,07± 0,001	0,06± 0,004	0,06± 0,002	0,06± 0,003	0,06± 0,012
90	0,06± 0,001	0,06± 0,001	0,06± 0,001	0,06± 0,001	0,06± 0,001
105	0,06± 0,002	0,07± 0,001	0,06± 0,001	0,07± 0,001	0,06± 0,004
120	0,06± 0,001	0,07± 0,003	0,07± 0,003	0,06± 0,001	0,06± 0,009
135	0,06± 0,001	0,07± 0,001	0,06± 0,004	0,06± 0,002	0,05± 0,021
150	0,06± 0,001	0,07± 0,004	0,06± 0,001	0,06± 0,003	0,06± 0,001
165	0,08± 0,001	0,07± 0,002	0,07± 0,003	0,07± 0,001	0,07± 0,007
180	0,07± 0,003	0,07± 0,004	0,07± 0,001	0,07± 0,002	0,07± 0,010
195	0,08± 0,001	0,07± 0,002	0,07± 0,002	0,06± 0,001	0,07± 0,013
210	0,07± 0,003	0,07± 0,002	0,07± 0,003	0,07± 0,001	0,07± 0,003
225	0,07± 0,002	0,07± 0,005	0,07± 0,002	0,07± 0,004	0,07± 0,004
240	0,07± 0,004	0,06± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,009
255	0,06± 0,003	0,06± 0,001	0,06± 0,002	0,06± 0,001	0,06± 0,006
270	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,013
285	0,06± 0,006	0,07± 0,001	0,06± 0,003	0,07± 0,003	0,06± 0,018
300	0,05± 0,001	0,07± 0,003	0,06± 0,004	0,06± 0,005	0,05± 0,007
315	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,06± 0,008	0,06± 0,001	0,06± 0,006
330	0,07± 0,006	X	0,07± 0,002	0,07± 0,004	0,07± 0,021
345	0,07± 0,001	X	0,07± 0,001	0,07± 0,001	0,07± 0,011
360	0,07± 0,001	X	0,07± 0,004	0,07± 0,003	0,07± 0,004
375	0,07± 0,004	X	0,07± 0,001	0,07± 0,002	0,06± 0,006

*X = amostras não fornecida; * resultados expressos pela média ± desvio padrão.

Analisando os resultados para o teor de umidade, obtidos através da metodologia gravimétrica, Tabela 3.1, é possível verificar que a variação da umidade ao longo do tempo não ocorreu de forma crescente e contínua, apresentando várias oscilações entre as determinações. Considerando o tempo inicial e o término das

análises, pode-se observar um aumento no teor de umidade para os óleos de soja A (0,02 a 0,05%), soja B (0,02 a 0,03%) e milho (0,04 a 0,08%).

Ao analisar as mesmas amostras de óleos vegetais refinados, através do método Karl Fischer (Tabela 3.2), é possível perceber a inexistência de oscilações acentuadas nos teores de umidade, comparados aos dados obtidos pelo método gravimétrico. Além disso, pode-se verificar um aumento nos teores de umidade, considerando os tempos iniciais e finais do período de análise, em todos os óleos vegetais analisados (0,05 a 0,07% para o óleo de soja A; 0,04 a 0,07% para o óleo de soja B; 0,04 a 0,07% para o óleo de canola; 0,04 a 0,07% para o óleo de milho e 0,03 a 0,06% para o óleo de girassol).

O aumento observado no teor de umidade nos óleos vegetais refinados, ao longo do tempo de análise, poderia estar relacionado e influenciado, parcialmente, pelas médias elevadas de temperatura e umidade relativa do ambiente de armazenagem e análise das amostras. De acordo com Tawfik e Huyghebaert (1999), as embalagens PET (politereftalato de etileno), utilizadas no envase de óleos vegetais refinados, constituem boa barreira frente ao oxigênio e odores, porém apresenta permeabilidade relativamente alta ao vapor d'água, além de permitir a exposição do óleo à luz.

No entanto, em nenhuma das situações o teor de umidade ultrapassou os parâmetros de referência preconizados pelo Codex Alimentarius (Max. 0,2%) e pelo MAPA (Max. 0,1%) (CODEX ALIMENTARIUS, 1999; BRASIL, 2006). Este fato indicou uma boa vedação das embalagens PET, pois não houve um aumento que comprometesse as amostras, mesmo com um alto teor de umidade relativa do ambiente do local de armazenamento.

Através do uso de ferramentas estatísticas foram analisados todos os dados obtidos para o teor de umidade, com a finalidade de comparar a precisão dos dois métodos utilizados. Foram obtidas as estimativas das regressões lineares, os valores de p resultantes da comparação dos coeficientes lineares e angulares entre os dois métodos, e os desvios padrões dos resíduos para os cinco óleos vegetais analisados,

comparando o método gravimétrico em relação ao método de Karl Fischer. Estes valores podem ser observados nas Tabelas 3.3 e 3.4.

TABELA 3.3 – ESTIMATIVA DAS EQUAÇÕES DOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICO E KARL FISCHER.

Óleo refinado	Gravimétrico	Karl Fisher
Soja A	$\hat{y} = 0,048255 + 0,000007 \cdot X$	$\hat{y} = 0,057549 + 0,000038 \cdot X$
Soja B	$\hat{y} = 0,041418 - 0,000009 \cdot X$	$\hat{y} = 0,056435 + 0,000046 \cdot X$
Canola	$\hat{y} = 0,063691 - 0,000104 \cdot X$	$\hat{y} = 0,060306 + 0,000018 \cdot X$
Milho	$\hat{y} = 0,052897 - 0,000010 \cdot X$	$\hat{y} = 0,055601 + 0,000042 \cdot X$
Girassol	$\hat{y} = 0,038048 - 0,000031 \cdot X$	$\hat{y} = 0,055838 + 0,000033 \cdot X$

TABELA 3.4 – VALORES DE P , COEFICIENTES LINEARES E ANGULARES, E OS DESVIOS PADRÕES (DP) DOS RESÍDUOS OBTIDOS DA COMPARAÇÃO DO MÉTODO GRAVIMÉTRICO EM RELAÇÃO AO KARL FISCHER.

Óleos refinados	Coefficientes Angulares	Coefficientes Lineares	% dos DP dos resíduos
Soja A	$p = 0,255212$	$p = 0,121443$	60,25%
Soja B	$p = 0,139541$	$p = 0,030947$	132,3%
Canola	$p = 0,001413$	$p = 0,668731$	250,5%
Milho	$p = 0,037154$	$p = 0,612643$	104,8%
Girassol	$p = 0,068451$	$p = 0,022454$	123,4%

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.3, ao analisar as estimativas das equações de regressão linear apresentadas para o método gravimétrico, é possível observar que para os óleos de soja B, canola, milho e girassol as estimativas das equações são lineares decrescentes. Este comportamento pode ser justificado pela grande variação dos teores de umidade obtidos no método gravimétrico. Por outro lado, observa-se que as estimativas das equações de regressão linear para o método de Karl Fischer, para os cinco óleos analisados, apresentaram comportamentos lineares crescentes, com uma variação linear significativa ($p < 0,05$) durante o período de estocagem.

Na Tabela 3.4 podem ser observados os valores de p , que indicam as diferenças estatísticas dos coeficientes angulares e lineares das equações estimadas

pelos dois métodos para cada óleo vegetal analisado. As amostras dos óleos de canola e milho apresentaram diferença estatística significativa ($p < 0,05$) para os coeficientes angulares, já as amostras dos óleos de soja B e girassol apresentaram diferença estatística significativa ($p < 0,05$) para os coeficientes lineares. Dessa forma, é possível afirmar que ao avaliar uma mesma amostra utilizando as duas metodologias testadas, gravimétrica e por Karl Fischer, haverá diferença estatística entre os resultados obtidos com um nível de significância de 5%.

Adam et. al. (2009) analisando o conteúdo de umidade em iogurtes brancos através de diferentes métodos, relatam como principais desvantagens relacionadas a metodologia gravimétrica, o período prolongado de exposição a altas temperaturas e grande quantidade necessária de amostra. Esses autores, também reportaram semelhantemente ao presente trabalho, diferenças significativas na comparação dos resultados obtidos através do uso das metodologias gravimétrica e Karl Fischer.

Mendonça et. al. (2007) ao comparar diferentes metodologias de determinação de água em café verde encontraram resultados estatisticamente equivalentes para os métodos de secagem empregando estufa e titulação por Karl Fischer, na faixa de umidade que é de interesse para o café verde (8-13 g/100 g). No entanto, os mesmos autores reportam que as diferenças na determinação do teor de umidade tornaram-se mais significativas, quanto menor for o conteúdo de água das amostras (4-7 g/100 g). Estes resultados indicam que a contribuição das substâncias orgânicas voláteis à perda de massa não foi significativa para determinadas faixas de teor de umidade. No entanto, para amostras de café que foram submetidas a procedimentos de secagem, diferenças significativas entre as medições realizadas através de metodologias de secagem por estufa e por titulação com Karl Fischer puderam ser observadas, sendo superiores para as metodologias com secagem em estufa. Tais diferenças podem ser atribuídas, entre outros fatores, a perda de voláteis, sofrida pelas amostras secas em estufa. Os resultados obtidos por Mendonça et. al. (2007), em amostras de café verde, sugerem que a perda de voláteis torna-se mais significativa à medida que diminui o

teor de umidade da amostra. Considerando que óleos vegetais refinados possuem quantidades muito baixas de umidade, de acordo com esses estudos, não seria recomendável o uso de metodologias empregando fornos de secagem para determinação do conteúdo de água nas amostras.

Além do fato, da metodologia gravimétrica superestimar, em alguns casos, os teores de água em determinados produtos alimentares, devido à evaporação de voláteis e formação de moléculas de água durante reações de decomposição favorecidas pelas altas temperaturas empregadas, alguns autores reportam a subestimação do teor de umidade em determinados alimentos (ISENGARD, 2008).

Estudos realizados por Isengard (2008) avaliaram os aspectos econômicos e científicos da determinação do teor de água no leite em pó, obteve-se valores menores de umidade em amostras de leite determinadas através de métodos empregando estufas de secagem comparadas aos resultados obtidos na titulação por Karl Fischer. Esses autores atribuíram seus resultados, devido ao fato de que nas temperaturas usualmente empregadas na metodologia de secagem por estufa (102 - 105°C), a água de cristalização da alfa-lactose, presente no leite, não é evaporada completamente durante os tempos de secagem empregados (2 – 5h). Normalmente, os resultados de secagem, em produtos ricos em lactose são menores do que conteúdo de água verdadeiro. Em casos especiais, no entanto, eles podem ser mais elevados. Isso é possível se a falta de detecção de água é compensada por excesso de outras substâncias voláteis contidas na matriz ou que são formados pela decomposição de componentes durante o processo de secagem. Esse fato pode vir a justificar os valores de conteúdo de umidade, medidos através do método gravimétrico, que foram ligeiramente inferiores, aos obtidos pela metodologia de titulação por Karl Fischer.

Os desvios padrões dos resíduos obtidos a partir das equações estimadas das duas metodologias, referenciando o método gravimétrico em relação ao método de Karl Fischer podem ser observados na Tabela 3.4. Observou-se a partir dos resultados que o desvio padrão do método gravimétrico em relação ao método de Karl Fischer

variou de 60,25% a 250,5%, indicando a falta de precisão da metodologia gravimétrica quando comparada ao método de Karl Fischer.

Como mencionado anteriormente, as medições de teor de umidade através do método gravimétrico por secagem em estufa, são frequentemente utilizadas para determinação de água em produtos alimentares diversos e em óleos vegetais. No entanto, tem sido relatado por outros autores que o método de Karl Fischer pode obter valores mais precisos em vários alimentos estudados (BOGDANOV et al., 2004).

Alguns pesquisadores têm estudado a confiabilidade do método de Karl Fischer para determinar com precisão o conteúdo de água em diversos alimentos. Sanchez et. al. (2010) avaliaram o teor de água em soluções modelo de frutose e amostras de mel obtendo uma excelente correlação linear ($R^2 = 0,999$ e $R^2 = 0,934$ respectivamente) para seus resultados. Isengard e Schultheib, (2003) também avaliaram a precisão do método Karl Fischer observando comportamento semelhante ($R^2 = 0,864$).

Uma das razões que podem estar relacionada à boa correlação linear dos resultados obtidos para Karl Fischer, consiste no aspecto importante da titulação por Karl Fischer de proporcionar a solubilização e disponibilidade total do conteúdo de água da amostra (SANCHEZ et. al, 2010).

Isengard e colaboradores (2001), utilizando métodos de titulação por Karl Fischer e gravimétrico, na determinação de umidade em amostras de mel, em diferentes locais de análise, verificaram maior precisão pelo método de Karl Fischer. As curvas obtidas pelas titulações por Karl Fischer indicaram maior exatidão dos valores nos diferentes laboratórios participantes do experimento.

Oosthuizen (1969) avaliando o teor de água em açúcares brutos utilizando o método de titulação por Karl Fischer obteve maior reprodutibilidade e exatidão que o método de estufa, o qual promoveu a deterioração e cristalização da amostra prejudicando o registro da perda de peso.

Isengard (2008) concluiu que técnicas de secagem produzem resultados que alteram, para mais ou para menos, o conteúdo verdadeiro de água. Além disso, também reportou através de seus resultados, que o método de Karl Fischer é capaz de detectar o teor total de água de forma seletiva e independente de outras moléculas presentes na matriz do alimento. Este autor obteve boa precisão para os resultados obtidos por Karl Fischer, mesmo quando os tamanhos das amostras foram muito menores do que os utilizados nas técnicas de secagem.

A diferença na precisão entre os métodos gravimétrico e Karl Fischer pode ser explicada porque este último é específico e sensível em baixas concentrações de água para detectar umidade, já que se trata de uma titulação química baseada na reação da molécula de água com o iodeto em meio anidro (CARO et al., 2001). Por outro lado, o método de estufa é uma metodologia barata e acessível a qualquer laboratório. No entanto, esta metodologia apresenta grandes possibilidades de que ocorram erros experimentais que podem afetar os resultados. Estes erros são conhecidos como sistemáticos ou aleatórios. Erros sistemáticos são aqueles reproduzíveis que podem ser detectados e corrigidos. Podem-se citar como exemplos de erros sistemáticos as variações que ocorrem entre as vidrarias e equipamentos não calibrados, erros operacionais (pesagem), tempo de resfriamento em dessecador e reprodutibilidade do método entre diferentes analistas. Já os erros aleatórios referem-se a efeitos de variáveis que não podem ser controlados, como por exemplo, umidade relativa do ar. O erro aleatório não pode ser eliminado, mas pode ser diminuído em um experimento realizado de forma mais adequada (HARRIS, 2005).

Além das vantagens já discutidas, relacionadas à precisão e exatidão do método de determinação de umidade empregando o uso de Karl Fischer, em relação ao método gravimétrico, vários autores também reportam vantagens dessa metodologia em relação aos métodos tradicionais e indiretos. Gallina et.al. (2010) avaliaram o uso da metodologia de determinação de umidade por titulação com Karl Fischer em mel. Eles reportaram teores de umidade superiores aos valores de conteúdo de água

encontrado empregando a metodologia tradicional para esse tipo de matéria-prima (índice de refração) e concluíram ser o método por Karl Fischer o mais confiável para a determinação de umidade.

Isengard et. al. (2010) estudando a influência de métodos primários e diretos, na calibração de métodos indiretos como a espectroscopia na região do infravermelho próximo, verificaram que tanto o método gravimétrico como a titulação utilizando Karl Fischer podem ser usados para a calibração de uma metodologia indireta. No entanto, esta conclusão somente é válida, para o método gravimétrico, quando se considera o conteúdo de água, como único material volátil na amostra, do contrário, a metodologia por Karl Fischer é a mais indicada.

4 CONCLUSÕES

O método de determinação do teor de umidade por Coulômetro de Karl Fisher demonstrou ser mais preciso em comparação ao método gravimétrico. As diferenças estatísticas nos resultados entre as duas metodologias não foram suficientes para comprometer o teor de umidade das amostras de óleos vegetais refinados após o período de doze meses de armazenamento. Todos os óleos apresentaram conteúdo de água abaixo dos teores máximos de umidade estabelecidos pelo Codex Alimentarius e pelo MAPA, durante período de armazenamento.

Esperava-se uma maior variação no teor de umidade das amostras devido à alta permeabilidade das embalagens PET ao vapor de água, relatado em estudos anteriores. Considerando que a média anual de umidade relativa do ambiente do local da pesquisa era em média de 80%, pode-se concluir que as embalagens PET, até então utilizadas pelas indústrias fornecedoras das amostras analisadas, apresentaram boa vedação ao vapor de água.

REFERÊNCIAS

- ADAM, M.; Dobiáš, P.; BAJEROVÁ, P.; VENTURA, K. Comparison of various methods for determination of water in white yoghurts. **Food Chemistry**, 115, p.1069 – 1073, 2009.
- AMERICAN OIL CHEMISYS SOCIETY – AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2004.
- BOGDANOV, S., RUOFF, K., & PERSANO ODDO, L. Physico-chemical methods for the characterization of unifloral honeys: A review. **Apidologie**, 35, p. 4–17, 2004.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA – Instrução Normativa nº49, de 22 de dezembro de 2006. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados, Brasília: **Diário Oficial da União** de 26/12/2006, Seção 1, Página 140.
- CARO, Cosimo A. De; AICHERT, Albert; WALTER, Christian M.. Efficient, precise and fast water determination by the Karl Fischer titration. Elsevier: **Food Control**, Schwerzenbach, n. 12, p.431-436, 12 fev. 2001.
- CIRAM, Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia da Epagri -. **Temperatura e umidade do período de 1998 a 2008**. Florianópolis: Epagri, 2008.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Food Standards Programme. **Codex Alimentarius for edible fats and oils**. CODEX – STAN 210 Rome: FAO/WHO, 1999, v.11,p.3-9.
- FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, Mashhad, n. 115, p.933-938, 08 jan. 2009.
- GALLINA, A.; STOCCO, N.; MUTINELLI, F. Karl Fischer Titration to determine moisture in honey: A new simplified approach. **Food Control**, 21, p. 942–944, 2010.
- HAMILTON, R. J., KALU, C., PRISK, E., PADLEY, F. B. e PIERCE, H. Chemistry of free radicals in lipids. **Food Chemistry**, 60, 193 – 199, 1997.
- HARRIS, D.C.: BONAPACE, J.A.P.: BARCIA, O.E.; **Análise Química Quantitativa**. 6th ed., Ltc: Rio de Janeiro, 2005. 734 p.
- ISENGARD, H.-D.; MERKH, G.; SCHREIB, K.; LABITZKE, I.; DUBOIS, C. The influence of the reference method on the results of the secondary method via calibration. **Food Chemistry**, 122, P. 429–435, 2010.

ISENGARD, H.-D. Water determination – Scientific and economic dimensions. **Food Chemistry**, 106, p.1393–1398, 2008.

ISENGARD, H.-D.; & SCHULTHEIß, D. Water determination in honey – Karl Fischer titration, an alternative to refractive index measurements? **Food Chemistry**, 82, p.151–154, 2003.

ISENGARD, H.-D. Water content, one of the most important properties of food. **Food Control**, 12, p. 395 – 400, 2001.

ISENGARD, H.-D.; SCHULTHEIB, D.; RADOVIC, B.; ANKLAM, E. Alternatives to official analytical methods used for the water determination in honey. **Food Control**, 12, p.459-466, 2001.

KAIJSER, A., DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, v.71, p.67-70, 2000.

MENDONÇA, J.C.F.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S. A comparative evaluation of methodologies for water content determination in green coffee. **LWT**, 40, p.1300–1303, 2007.

NAWAR, W. W. Lipidos. In: FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2. ed. Massachusetts: Acribia, 1993. Cap. 4, p. 157-274.

O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

OOSTHUIZEN, D. M.. The determination of water in raw sugar using the Karl Fischer method. **Proceeding Of The South African Sugar Technologists' Association**, South African, p.146-150, June 1969.

RÜCKOLD, S.; GROBECKER, K.H.; ISENGARD, H.-D. Determinations of the contents of water and moisture in milk powder. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 368, p. 522 – 527, 2000.

SANCHEZ, V.; BAEZA, R.; CIAPPINI, C.; ZAMORA, M.C.; CHIRIFE, J. Comparison between Karl Fischer and refractometric method for determination of water content in honey. **Food Control**, 21, p. 339–341, 2010.

STAT SOFT INC, **Statistica 7.0 software**, Tulsa, OK, USA, 2004.

TAWFIK, M. S.; HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. **Food Chemistry**, Ghent, n. 64, p.451-459, 1999.

YAZGAN, S.; BERNREUTHER, A.; ULBERTH, F.; ISENGARD, H.-D. Water—an important parameter for the preparation and proper use of certified reference materials. **Food Chemistry**, 96(3), 411–417, 2006.

CONCLUSÕES

Verificou-se que os parâmetros de identidade das amostras de óleo vegetal refinado de soja, canola, milho e girassol, determinados pelos testes de índice de saponificação, matéria insaponificável, densidade relativa, índice de refração, índice de iodo e composição de ácidos graxos, apresentaram valores dentro das especificações definidas pela legislação brasileira.

Entre as análises observou-se que o parâmetro crítico de qualidade foi o índice de peróxido, cujo valor máximo permitido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é de 2,5 mEq/kg de óleo. Assim, o óleo de soja A, soja B, canola, milho e girassol estariam reprovados antes da data de validade definidas pelas empresas produtoras. Porém, de acordo com o Codex Alimentarius (1999), órgão de referência internacional, o valor máximo do índice de peróxido para óleos e gorduras é de 10 mEq/Kg. Desta forma, de acordo com o Codex, as amostras ainda estariam dentro dos seus prazos de validade mesmo após um ano de análise.

Observou-se nas análises de perfil de ácidos graxos e índice de iodo ao longo do período de armazenamento, a não detecção de alterações significativas ($p < 0,05$) nos perfis de ácidos graxos e nem dos índices de iodo das amostras de óleo refinado de soja A, soja B, canola, milho e girassol. Assim como também não foi detectado compostos voláteis no Headspace no mesmo período. Na análise sensorial nenhuma amostra atingiu nota inferior ou com diferença estatística significativa à nota de corte (6). Assim, ao avaliar os resultados obtidos dos parâmetros de qualidade e das análises complementares, sugere a necessidade de uma reavaliação dos parâmetros de qualidade na legislação brasileira, pois de acordo com os parâmetros internacionais do Codex Alimentarium (1999), os resultados obtidos não apresentaram alterações significativas ao final do período de um ano, o que não compromete, desta forma, com a segurança do consumidor e a qualidade de forma geral do produto.

Em relação à comparação dos métodos utilizados para a determinação do teor de umidade, o método por Coulômetro de Karl Fisher mostrou ser mais preciso em comparação ao método gravimétrico. Mesmo que ambas as metodologias tenham apresentado diferença estatística significativa entre os resultados, não houve o comprometimento dos dados de forma a prejudicar a avaliação do teor de umidade dos óleos soja A, soja B, canola, milho e girassol perante as referências preconizadas pelo Codex Alimentarius e o MAPA pelo período 375 dias de armazenamento.