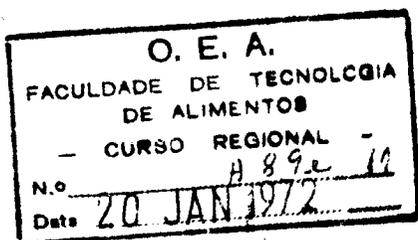


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

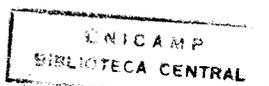
EFEITO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES SOBRE A
ESTABILIDADE, PALADAR E PONTO DE FUMAÇA
DE ÓLEOS E GORDURAS COMESTÍVEIS

Aloísio José Antunes
Tese de mestrado em Ciência de Alimentos



Orientador: Dr. Leopold Hartman
Professor Titular de Química Geral de Alimentos
da Faculdade de Tecnologia de Alimentos

- 1971 -



CONTEÚDO

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO	2
SUMMARY	4
1 - INTRODUÇÃO	6
2 - CONCEITOS GERAIS	9
2.1. Auto-oxidação	9
2.2. Auto-oxidação de compostos saturados	10
2.3. Auto-oxidação de compostos insaturados	11
2.4. Ponto de fumaça	14
2.5. Efeitos dos ácidos graxos livres sobre o paladar	15
3 - PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. Amostras	16
3.2. Ensaio de estabilidade	18
3.3. Análises sensoriais	19
3.4. Determinações do ponto de fumaça	22
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Ensaio de estabilidade	24
4.1.1. Gordura de côco	24
4.1.2. Óleo de soja	27
4.1.3. Óleo de amendoim	27
4.1.4. Considerações gerais	27
4.2. Análises sensoriais	38
4.2.1. Gordura de côco	38
4.2.2. Banha de porco	39
4.2.3. Óleo de soja	39
4.2.4. Óleo de amendoim	40
4.3. Ponto de fumaça	41
5 - CONCLUSÕES	43
6 - LITERATURA	44

AGRADECIMENTOS

Somos profundamente gratos ao Dr. André Tosello, Diretor da Faculdade de Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades proporcionadas à execução deste trabalho; ao Dr. Leopold Hartman, professor-titular de Química Geral de Alimentos, da Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Unicamp, pelo seu apoio irrestrito à tese, como orientador e amigo; à Dra. Ruth Garrutti, pela colaboração nas análises sensoriais; e, finalmente, ao Dr. Júlio César Medina, da Seção de Divulgação do Itai pela revisão do texto.

RESUMO

Procurou-se, no presente trabalho, estudar os efeitos dos ácidos graxos livres sobre a estabilidade, paladar e ponto de fumaça de óleos e gorduras comestíveis.

Para o ensaio de estabilidade, utilizaram-se amostras de gordura de côco, óleo de soja e óleo de amendoim, obtidas no mercado. Por meio do teste de estufa de Schaal, verificou-se que os ácidos graxos livres, quando presentes em teores acima de 0,2%, exercem marcante efeito sobre a estabilidade, ou seja, atuam de maneira a diminuir, consideravelmente, os períodos de indução. Procurou-se, também, verificar o efeito de ácidos graxos livres saturados quando adicionados ao óleo de amendoim, tendo-se constatado um efeito semelhante.

Com amostras de óleo de soja conduziu-se um ensaio de vida de prateleira, às quais foram adicionados 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% de ácidos graxos, tendo-se verificado um efeito idêntico ao observado no teste de estufa de Schaal.

A análise sensorial foi realizada com a finalidade de detectar os limites de percepção aos ácidos graxos livres, em amostras de gordura de côco, banha de porco, óleo de soja e óleo de amendoim.

Os resultados mostraram que para a gordura de côco, o limite de percepção é de 0,2% de ácidos graxos livres. Para a banha de porco, esse limite foi de 3,0% de ácidos graxos livres. No caso dos óleos de soja e amendoim, o limite de percepção foi de 1,5% de ácidos graxos livres.

Quanto à preferência, verificou-se que com exceção da banha de porco, a qual foi sempre preferida quando adicionada de ácidos graxos, os demais produtos, ou seja, gordura de côco, óleo de soja e óleo de amendoim, foram sempre preferidos sem adição de ácidos graxos.

A determinação do ponto de fumaça mostrou efeito acentuado dos ácidos graxos livres no sentido da diminuição da temperatura dos pontos de fumaça desses produtos examinados.

SUMMARY

Effects of the free fatty acids have been studied on the stability, taste and smoke points of edible oils and fats.

The study of stability has been carried out employing commercial samples of coconut, soya and peanut oils. By means of Schaal Oven Test has been established that free fatty acids when present in quantities above 0.2% have a marked effect on stability, in diminishing considerably the induction period of oils. A similar effect has been obtained by addition of fully saturated fatty acids to the peanut oil.

A "shelf life" test has been carried out with soya bean oil to which have been added 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0% of fatty acids, respectively, and an effect identical to that the Schaal Oven Test has been observed.

Sensory analyses have been carried out in order to establish the limits of the detection of free fatty acids in samples of coconut, soya bean, peanut oils and primary lard.

The results have shown that there was a perception limit of 0.2% of free fatty acids in the case of coconut oil. In lard this limit was 3.0% and in soya bean and peanut oils 1.5%.

Regarding preference it has been found that with the exception of lard, other oils were preferred without the addition of fatty acids.

The determination of smoke point has shown a distinct effect of the addition of free fatty acids in lowering the temperature of the oils examined, which however differed from oil to oil.

1 - INTRODUÇÃO

Normalmente, os óleos vegetais comestíveis colocados no mercado pelas indústrias, apresentam um teor de ácidos graxos livres inferior a 0,1%, expresso como ácido oléico.

A legislação que regula o assunto no Estado de São Paulo, Decreto nº 52.504 de 28 de julho de 1970, estabelece como valores máximos para a acidez livre de produtos comestíveis, os seguintes:

	<u>% de A.G.L.</u>
Óleo de amendoim	0,42
Óleo de soja	0,42
Gordura de côco	0,40
Banha de porco	0,28

ERICKSON (3) preconiza que produtos do tipo composto ("shortenings") devem apresentar uma acidez livre não superior a 0,05%.

KAUFMANN (9,10,11), entretanto, considera vantajoso o consumo de "óleos integrais", por julgar desnecessários, ou melhor, prejudiciais, os processos de desacidificação de óleos e gorduras. Isso, porque tais procedimentos levam à perda de fosfátides, carotenos e esteróides, substâncias estas que não são impurezas, mas, pelo contrário, substâncias de alto valor nutritivo, e que são eliminadas pelos processos clássicos de refinação dos produtos industrializados.

A literatura especializada é ampla em relação às técnicas de avaliação e de medição da estabilidade de gorduras e alimentos gordurosos, sendo escassa, porém, em correlacionar os efeitos dos ácidos graxos livres com a estabilidade desses produtos.

DUGAN (2) procedeu uma revisão sobre a estabilidade e rancidez de óleos e gorduras, procurando expor a evolução dos testes para detecção da rancidez. Menciona que os métodos existentes, tais como o método de oxigênio ativo ("active oxygen method"), o teste de estufa de Schaal ("Schaal oven test"), a determinação do índice de peróxido, o teste da carbonila e o teste do ácido tiobarbitúrico, utilizados para a avaliação da rancidez em gorduras e alimentos gordurosos, constituem opções válidas, dependendo a escolha de um ou outro das condições disponíveis em equipamento e laboratório.

SHERWIN (18) publicou trabalho semelhante, no qual também revê as técnicas e métodos para medição da rancidez e da estabilidade. Correlaciona, também, o aumento do índice de peróxido em óleo de algodão e batata-palha com o desenvolvimento de ~~cores~~ odores típicos que resultam do processo de rancificação. Mostra, ainda, o efeito benéfico de antioxidantes adicionados ao óleo de algodão e à banha de porco, quando da aplicação do "Active Oxygen Method", comparando os períodos de indução das amostras tratadas e não tratadas.

Procurou-se, no presente trabalho, estudar o efeito dos ácidos graxos livres sobre a estabilidade, o paladar e o ponto de fumaça de alguns óleos e gorduras comestíveis fabricados no Brasil.

Por intermédio do "Schaal Oven Test", (2) procedeu-se a determinação da resistência à oxidação das amostras de gordura de côco, óleo de soja e óleo de amendoim, quando adicionadas de diferentes teores de ácidos graxos livres.

O teste de paladar foi realizado com o objetivo de determinar os limites de percepção humana aos ácidos graxos livres nas diferentes amostras estudadas. Neste ensaio, foi estudada, além dos três produtos antes mencionados, a banha de porco.

Finalmente, a terceira parte do trabalho consistiu no estudo do efeito dos ácidos graxos sobre o ponto de fumaça ("smoke point"), em virtude da importância dessa característica quando da utilização de óleos e gorduras em frituras.

2 - CONCEITOS GERAIS

2.1. - AUTO-OXIDAÇÃO

Entende-se por auto-oxidação de um lípide a sua oxidação espontânea quando em contato com o ar. Este fenômeno pode ocorrer em substâncias das mais variadas características químicas, tais como hidrocarbonetos, aldeídos, éteres, compostos sulfidrílicos, fenóis, aminas, etc.

Entre os constituintes dos alimentos mais susceptíveis a fenômenos de auto-oxidação, estão os ácidos graxos insaturados e um número considerável de constituintes de menores proporções, mas também importantes, como os componentes do aroma, pigmentos e um certo número de vitaminas.

Os efeitos da oxidação dos lípides podem ser resumidos como mostra o esquema abaixo (12).

CORDURA INSATURADA	+	OXIGÊNIO
hidroperóxidos, aldeídos, ácidos, ceto-hidroxi-epoxi compostos, polímeros		oxidações adicionais
causam		causam
odores e sabores estranhos, destruição de ácidos graxos essenciais, reações de empardescimento com proteínas, possível toxidez.		destruição de aroma e constituintes do sabor, pigmentos e vitaminas.

Esse processo de auto-oxidação pode ser afetado por uma série de fatores, sendo de primordial importância a composição da gordura quanto à natureza e às proporções dos ácidos graxos insaturados presentes.

A relação que segue mostra alguns dos fatores inibidores e aceleradores da auto-oxidação (13).

Fatores influenciando na auto-oxidação

<u>Aceleradores</u>	<u>Inibidores</u>
Alta temperatura	Refrigeração
Luz (U.V. e azul)	Recipientes opacos
Radiação ionizante	Exclusão de oxigênio
Peróxidos	Branqueamento
Lipoxídase	Antioxidantes
Catalisadores org. ferrosos	Desativadores metálicos
Traços de metais	

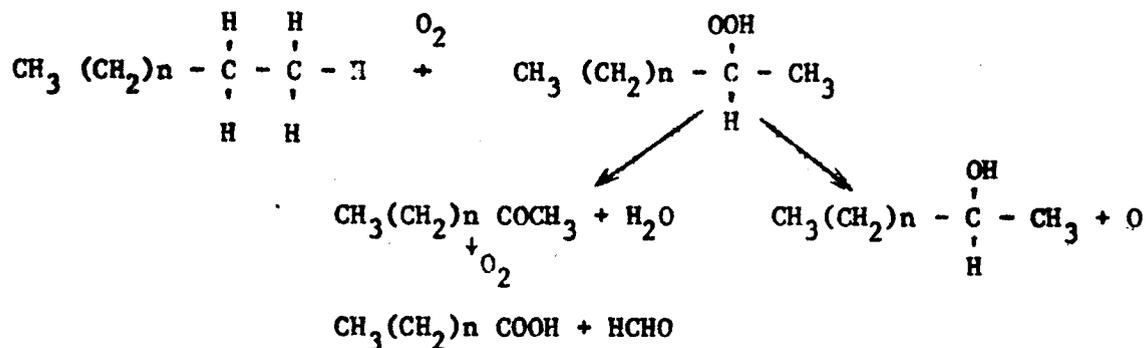
2.2. - AUTO-OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS SATURADOS

Embora a importância do fenômeno da auto-oxidação de gorduras esteja ligada à presença de ácidos graxos insaturados, os ácidos graxos saturados também podem sofrer uma lenta auto-oxidação, a qual é detectável em temperaturas elevadas.

A temperaturas superiores a 100°C, as cadeias de hidrocarbonetos normais saturados estão sujeitas a uma lenta auto-oxidação. Esse ataque é predominantemente realizado no carbono β e o produto primário da oxidação é um hidroperóxido. A decomposição do hidroperóxido poderá pro-

duzir uma cetona, um álcool, ou por clivagem de molécula, outros produtos.

Os mecanismos seriam os seguintes:



2.3. - AUTO-OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS INSATURADOS

A reação de auto-oxidação de óleos e gorduras apresenta-se com todas as características de uma reação autocatalisada, uma vez que a velocidade da reação aumenta com o tempo, em virtude da formação de produtos que são capazes de catalisar a reação. Isto pode ser ilustrado como na Figura 1, que representa a auto-oxidação de uma gordura pura (13).

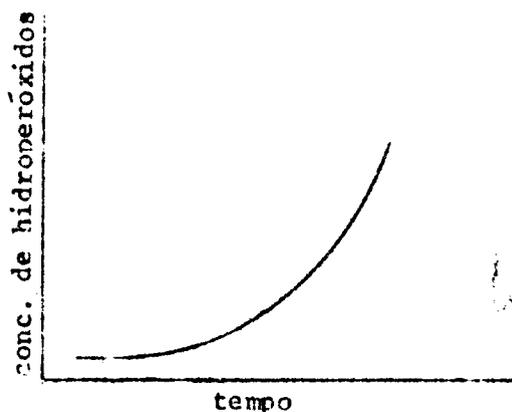
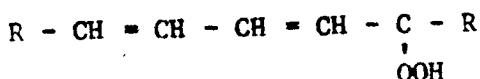
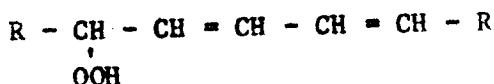
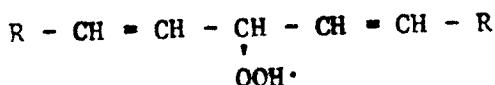
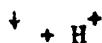
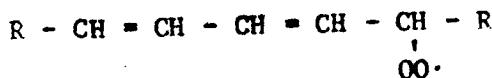
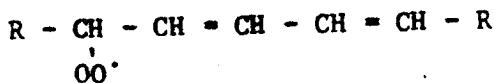
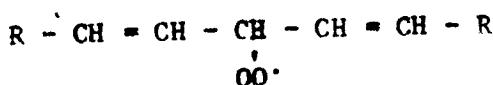
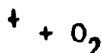
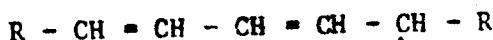
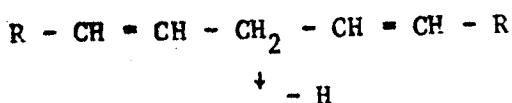


Figura 1. Curva de auto-oxidação de uma gordura pura.

A curva da Figura 1 mostra que o acúmulo de hidroperóxidos aumenta com o avanço do processo de oxidação.

A teoria clássica para a explicação do mecanismo de auto-oxidação de compostos insaturados é devida a FARMER (4). Segundo essa teoria, a auto-oxidação de todas as substâncias insaturadas se processa por um mecanismo de radical livre, no qual o ponto primário de ataque é o grupo metilênico vizinho à dupla ligação. A oxidação se realiza por uma reação em cadeia, iniciada pela remoção de um átomo de hidrogênio do grupo metilênico, com a consequente formação de radical livre. Mediante a reação deste com o oxigênio atmosférico, forma-se o radical peróxido, que, em seguida, ao se combinar com o hidrogênio proveniente do início de mecanismo, dá origem ao hidroperóxido. Esse mecanismo é representado, esquematicamente, como segue:



possíveis formações
de radicais livres

radicais peróxidos

hidroperóxidos

Vários são os fatores que podem influir na velocidade dessa reação de oxidação. Substâncias existem que são capazes de aumentar ou promover a oxidação. Essas substâncias são denominadas de pró-oxidantes, entre os quais podem ser mencionados traços de metais e alguns catalisadores biológicos. Outro fator que pode se apresentar como importante acelerador do processo de oxidação é a irradiação luminosa.

Por outro lado, um outro tipo de substância apresenta-se como capaz de evitar ou de retardar o processo de oxidação - são os antioxidantes, que interrompem a reação de cadeia pela doação de um hidrogênio ao radical livre. São substâncias que mesmo em concentrações muito reduzidas possuem a propriedade de exercer um efeito catalítico negativo.

Conforme é estabelecido pela teoria de FARMER (4), os principais produtos da auto-oxidação de gorduras são os hidroperóxidos, que se formam ao lado de outros produtos secundários não derivados de peróxidos. Sabe-se, também, que no caso de ácidos graxos insaturados, formam-se pequenas quantidades de cetonas conjugadas ao lado dos hidroperóxidos (14).

Outro fato importante é que os hidroperóxidos não contribuem, como tais, na formação de odores e gostos desagradáveis em alimentos gordurosos auto-oxidados. HENICK et. al. (5) demonstraram que os hidroperóxidos são todos insípidos e inodoros.

As substâncias responsáveis pelos odores e gosto típicos de alimentos auto-oxidados, são, principalmente, produtos de decomposição de peróxidos e, em sua maioria, substâncias voláteis, de peso molecular mais baixo do que seus precursores.

Esses produtos voláteis provenientes da decomposição dos peróxidos são, na maioria, aldeídos, e, ocasionalmente, cetonas, compostos dicarbonílicos, ácidos e álcoois.

2.4. - PONTO DE FUMAÇA ("smoke point")

A importância do ponto de fumaça está ligada à utilização de óleos e gorduras nas frituras de alimentos.

SWERN (19) conceitua o ponto de fumaça de um óleo ou gordura como a medida da sua estabilidade térmica quando aquecido em contacto com o ar. O ponto de fumaça é a temperatura na qual se consegue detectar a formação de fumaça, utilizando-se de um equipamento adequado provido de iluminação especial.

Os ácidos graxos são muito menos estáveis do que os glicérides e, assim sendo, o ponto de fumaça depende diretamente do conteúdo de ácidos graxos livres presentes na amostra.

O ponto de fumaça também está relacionado com o peso molecular dos ácidos graxos. A gordura de côco, por exemplo, que apresenta em sua composição ácidos graxos de peso molecular baixo, tem um ponto de fumaça menor do que óleos com ácidos graxos de peso molecular mais elevado.

HOFMANN (6) menciona, sem citar nenhum dado experimental, que os ácidos graxos livres só tem efeito no paladar de óleos e gorduras, quando o comprimento de suas cadeias é menor do que quatorze átomos de carbono. Considera que óleos vegetais contendo principalmente ácidos com 18 e 16 átomos de carbono, não se tornam prejudicados em seu sabor, mesmo quando êsses ácidos estão presentes em teores de até 3%. Menciona o exemplo da gordura de côco, no qual êsse mesmo nível de ácidos livre produzirá sabores perfeitamente detectáveis, em consequência da presença nessa gordura de teores elevados de ácido caprótico e láurico, que possuem, respectivamente, 6 e 12 átomos de carbono.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. - AMOSTRAS

Foram utilizadas para estudos amostras de gordura de côco, banha de porco, óleo de amendoim e óleo de soja, as quais foram adquiridas no mercado. Eram de produtos procedentes das melhores indústrias de óleo do País.

A partir de cada amostra, foram preparados os seus respectivos ácidos graxos. O método empregado consistiu em saponificar as amostras com hidróxido de potássio alcoólico, seguindo-se do tratamento com ácido cítrico para liberação dos ácidos graxos, lavagem destes com água quente até remoção da acidez e secagem em estufa a vácuo à temperatura de 60°C.

Além dessa técnica, efetuou-se a preparação dos ácidos graxos utilizando-se para a saponificação glicerina cáustica, segundo método Cc 12-59 da "American Oil Chemists' Society" (1).

Prepararam-se, também, ácidos graxos saturados tomando-se o ácido esteárico comercial, ou seja, uma mistura de ácido palmítico e esteárico, e cristalizando-o em uma vez de etanol, a fim de remover a maior parte dos ácidos graxos insaturados presentes. O restante dos ácidos graxos insaturados foi removido dissolvendo-se o produto cristalizado em 4 partes de H_2SO_4 , à temperatura de 70°C, diluindo-se com água e lavando-se para remover o H_2SO_4 .

Em cada uma das amostras determinaram-se a acidez livre, o índice de iôdo, o índice de peróxido, o ponto de fumaça e a composição em ácidos graxos. Os resultados dessas determinações se encontram no Quadro 1.

Quadro 1.

a) Características

	Côco	Banha	Soja	Amendoim
Acidez (%)	0,1	0,1	0,03	0,03
Índice de iôdo	15,00	67,97	134,32	101,06
Índice de peróxido (mEq./kg)	1,82	4,8	0,39	0,52
Ponto de fumaça (°C)	221	217	257	265

b) Composição em ácidos graxos

Ácidos graxos	Gordura de côco %	Banha de porco %	Óleo de soja %	Óleo de amendoim
Caprôico	1,10	-	-	-
Caprílico	6,54	-	-	-
Capríco	6,45	-	-	-
Láurico	30,45	-	-	-
Mirístico	16,26	1,41	-	-
Palmítico	11,34	22,71	13,59	13,88
Palmitoléico	-	5,20	-	-
Estearico	5,34	12,84	5,45	4,79
Oléico	19,15	45,94	27,58	39,92
Linoléico	3,38	11,90	45,96	34,58
Linolênico	-	-	7,42	-
Araquídico	-	-	-	0,88
Eicosenóico	-	-	-	1,68
Behênico	-	-	-	4,27

Os métodos empregados para a determinação da acidez livre, índice de iôdo e índice de peróxido, foram, respectivamente, os métodos Ca 5a-40, Cd 1-25 e Cd 8-52, da "American Oil Chemists' Society"(1). Para a determinação da composição de ácidos graxos, o método consistiu em preparar os ésteres metílicos e, a seguir, analisar em cromatógrafo a gás Beckman modelo GC4, sob as seguintes condições de operação:

- ionização de chama.
- coluna de aço inoxidável (3 metros de comprimento, diâmetro interno 1/4 polegada).
- fase estacionária: polietilenoglicol succinato.
- suporte: Cromosorb 30 ~ 60.
- fase móvel: nitrogênio 60 cc/minuto
hidrogênio 60 cc/minuto
ar comprimido 250 cc/minuto
- temperaturas: detector 250°C
vaporizador 210°C
coluna 210°C

3.2. - ENSAIOS DE ESTABILIDADE

Utilizou-se o "Schaal Oven Test", colocando-se os frascos "beaker" com 6,5 gramas de amostra em estufa calibrada para temperatura constante de 63°C. Diariamente, retirava-se um "beaker" de cada tratamento e procedia-se à determinação do índice de peróxido.

Os tratamentos foram os seguintes:

- para a gordura de côco: utilizou-se uma amostra-padrão, com acidez de 0,1% (expressa em ácido láurico) e amostras nas quais se adicionaram ácidos graxos preparados a partir da gordura original, nos teores de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% de ácidos graxos livres, expressos como ácido láurico. Além desses tratamentos, efetuou-se um ensaio adicionando à gordura de côco ácidos graxos de soja, nos teores de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0%.

- para o óleo de soja: a amostra-padrão apresentava-se com 0,03% de ácidos graxos livres (expressos em ácido oléico) e prepararam-se as amostras com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% de ácidos graxos livres, adicionando-se os ácidos graxos obtidos da amostra original.

- para o óleo de amendoim: a amostra-padrão apresentava-se com um teor de ácidos graxos livres de 0,03% (expresso como ácido oléico). Com a adição de ácidos graxos de óleo de amendoim foram preparadas amostras com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% de acidez livre, expressa em ácido oléico.

Para esse óleo, além do ensaio já mencionado, realizou-se outro, com amostras contendo teores de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4% de ácidos graxos livres. Com o óleo de soja conduziu-se um ensaio de vida de prateleira, com amostras contendo 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% de ácidos graxos livres, expressos em ácido oléico.

Para o ensaio de estabilidade não se utilizou banha de porco, uma vez que todas as amostras conseguidas no mercado se apresentavam com um índice de peróxido superior a 4 e, portanto, já em processo de rancificação incipiente.

3.3. - ANÁLISES SENSORIAIS

Nestes estudos, foram empregadas amostras de gordura de côco, banha de porco, óleo de amendoim e óleo de soja, às quais se adicionaram ácidos graxos obtidos a partir de cada uma delas. A relação dos tratamentos é a seguinte:

Estudo I:

- | | | |
|--------------------|---|---|
| 1- Gordura de côco | : | Padrão (com 0,1% de ácidos graxos livres) |
| 2- Gordura de côco | : | Amostra " 0,5% " " " " |
| 3- Gordura de côco | : | " " 0,2% " " " " |

Estudo II:

4- Banha de porco	:	Padrão	(com 0,1% de ácidos graxos livres)				
5- Banha de porco	:	Amostra	" 3,0%	"	"	"	"
6- Banha de porco	:	"	" 2,5%	"	"	"	"
7- Banha de porco	:	"	" 2,0%	"	"	"	"
8- Banha de porco	:	"	" 1,5%	"	"	"	"

Estudo III:

9- Óleo de soja	:	Padrão	(com 0,03% de ácidos graxos livres)				
10- Óleo de soja	:	Amostra	" 2,0%	"	"	"	"
11- Óleo de soja	:	"	" 1,5%	"	"	"	"
12- Óleo de soja	:	"	" 1,0%	"	"	"	"

Estudo IV:

13- Óleo de amendoim	:	Padrão	(com 0,03% de ácidos graxos livres)				
14- Óleo de amendoim	:	Amostra	" 2,0%	"	"	"	"
15- Óleo de amendoim	:	"	" 1,5%	"	"	"	"
16- Óleo de amendoim	:	"	" 1,0%	"	"	"	"

O método estatístico-sensorial empregado nos diferentes estudos foi o de diferença triangular, no qual era pedida a preferência do provador (17).

As comparações dos tratamentos efetuados foram:

Estudo II:

4- Banha de porco	:	Padrão	(com 0,1% de ácidos graxos livres)				
5- Banha de porco	:	Amostra	" 3,0%	"	"	"	"
6- Banha de porco	:	"	" 2,5%	"	"	"	"
7- Banha de porco	:	"	" 2,0%	"	"	"	"
8- Banha de porco	:	"	" 1,5%	"	"	"	"

Estudo III:

9- Óleo de soja	:	Padrão	(com 0,03% de ácidos graxos livres)				
10- Óleo de soja	:	Amostra	" 2,0%	"	"	"	"
11- Óleo de soja	:	"	" 1,5%	"	"	"	"
12- Óleo de soja	:	"	" 1,0%	"	"	"	"

Estudo IV:

13- Óleo de amendoim	:	Padrão	(com 0,03% de ácidos graxos livres)				
14- Óleo de amendoim	:	Amostra	" 2,0%	"	"	"	"
15- Óleo de amendoim	:	"	" 1,5%	"	"	"	"
16- Óleo de amendoim	:	"	" 1,0%	"	"	"	"

O método estatístico-sensorial empregado nos diferentes estudos foi o de diferença triangular, no qual era pedida a preferência do provador (17).

As comparações dos tratamentos efetuados foram:

Estudo I:

1 x 2

1 x 3

Estudo II:

4 x 5

4 x 6

4 x 7

4 x 8

Estudo III:

9 x 10

9 x 11

9 x 12

Estudo IV:

13 x 14

13 x 15

13 x 16

As amostras após a adição dos diferentes teores de ácidos graxos livres foram mantidas à temperatura de 40°C, sendo que, como já foi mostrado, em cada estudo havia uma amostra-padrão, isto é, sem a adição de ácidos graxos livres.

A equipe de degustadores era composta de 8 participantes, sendo que 4 do sexo feminino e 4 do sexo masculino, selecionados, e que receberam um treinamento prévio para a degustação desse tipo de produto.

Os degustadores recebiam em cabines individuais de prova, 30 ml das amostras em "beakers" de 50 ml, numerados, previamente aquecidos para manter a temperatura das amostras. Estes frascos foram acondicionados em recipientes de isopor, para evitar o resfriamento das amostras durante às provas. As cabines eram mantidas com ambiente escurecido por luz vermelha, para mascarar possíveis diferenças de coloração entre as amostras.

A ficha ou questionário específico utilizado para os testes é mostrado na Figura 2.

Figura 2.

NOME _____	DATA _____	
	SÉRIE _____	
Em cada prova, duas das três amostras são iguais e uma diferente. Assinale, por favor, a amostra diferente e dê a sua preferência.		
Nº AMOSTRA	PREFERÊNCIA	
DIFERENTE	Diferente	Iguais
1a. Prova _____	_____	_____
2a. Prova _____	_____	_____
3a. Prova _____	_____	_____

3.4. - DETERMINAÇÕES DO PONTO DE FUMAÇA

O ponto de fumaça foi determinado adaptando-se adequadamente o método Cc 9a-48 da "American Oil Chemists Society" (1).

As diferentes amostras foram colocadas em "beakers" de 20 ml, enchendo-se estes recipientes até 1 centímetro da borda.

Foram depois colocados sobre chana de aquecimento elétrico, adaptando-se um termômetro cujo bulbo mergulhava até a metade de cada "beaker". A temperatura foi elevada à razão de 5°C por minuto.

O conjunto foi colocado em ambiente escurecido, e adaptou-se, ao lado da chapa de aquecimento, uma fonte luminosa a fim de melhorar a observação da formação de fumaça. No momento em que se iniciava o despreendimento de fumaça, lia-se a temperatura no termômetro.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. - ENSAIOS DE ESTABILIDADE

Escolheu-se o método de estufa de Schaal, em lugar do método de oxigênio ativo (Active Oxygen Method) frequentemente empregado, porque segundo PAUL e ROYLANCE (16), este método não dá resultados comparáveis com as reais condições de armazenamento. Embora esta restrição também possa ser aplicada ao "Schaal Oven Test", os resultados obtidos por este teste correlacionam-se melhor com aqueles de vida de prateleira.

Para poder comparar o método de Schaal com o de vida de prateleira, conduziu-se, como já foi mencionado em 3.2, um ensaio com óleo de soja mantido nas condições ambientais (Figuras 12 e 13).

4.1.1. - GORDURA DE CÔCO.

As Figuras 3 e 4 mostram os resultados obtidos com a gordura de côco, na qual foram adicionados 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% de ácidos graxos obtidos a partir da mesma gordura.

Pode-se observar que tôdas as adições aceleraram consideravelmente o aumento do índice de peróxido.

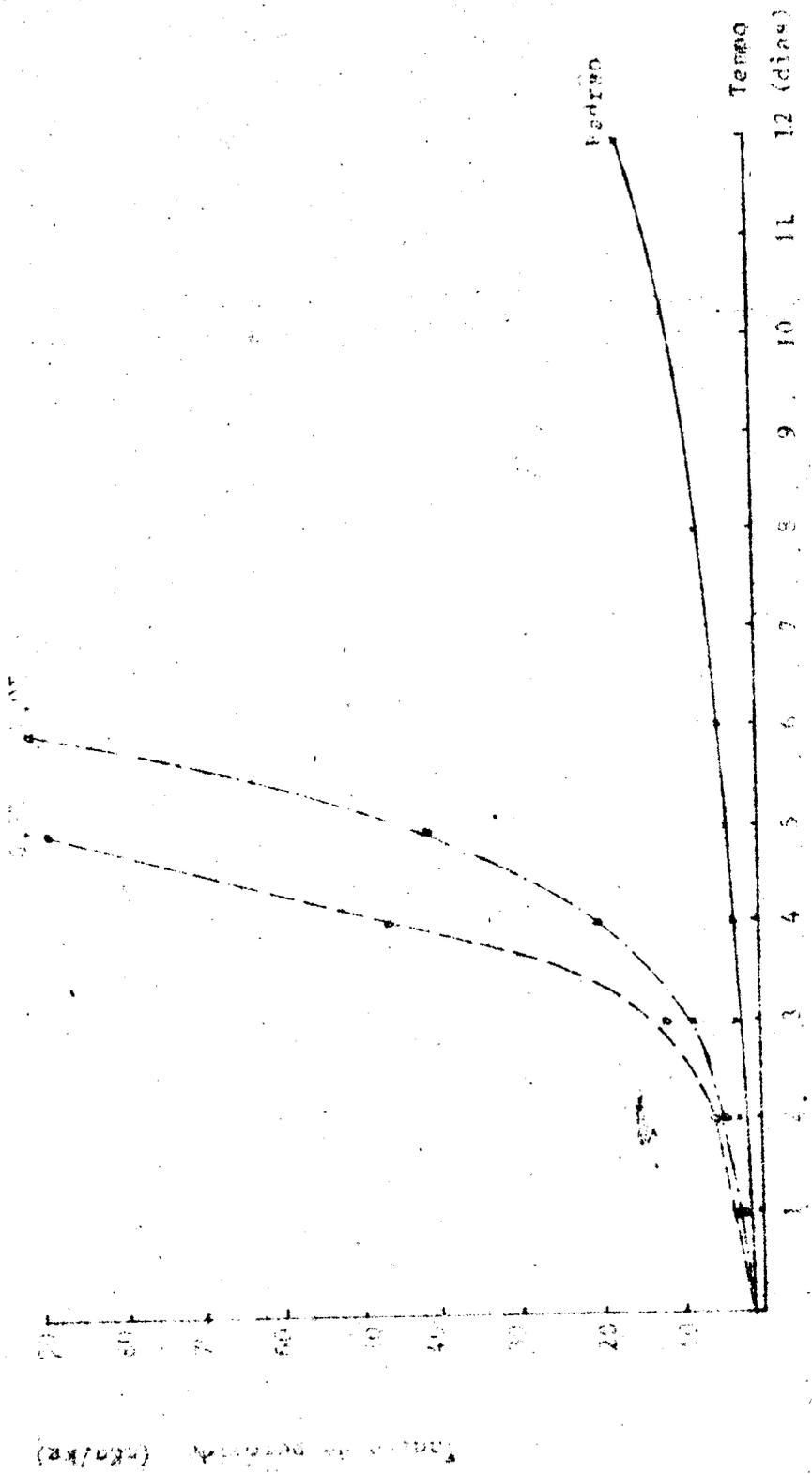


Figura 3. Evoluçao da matéria orgânica com 0,5 e 1,0% de ácidos graxos livres.

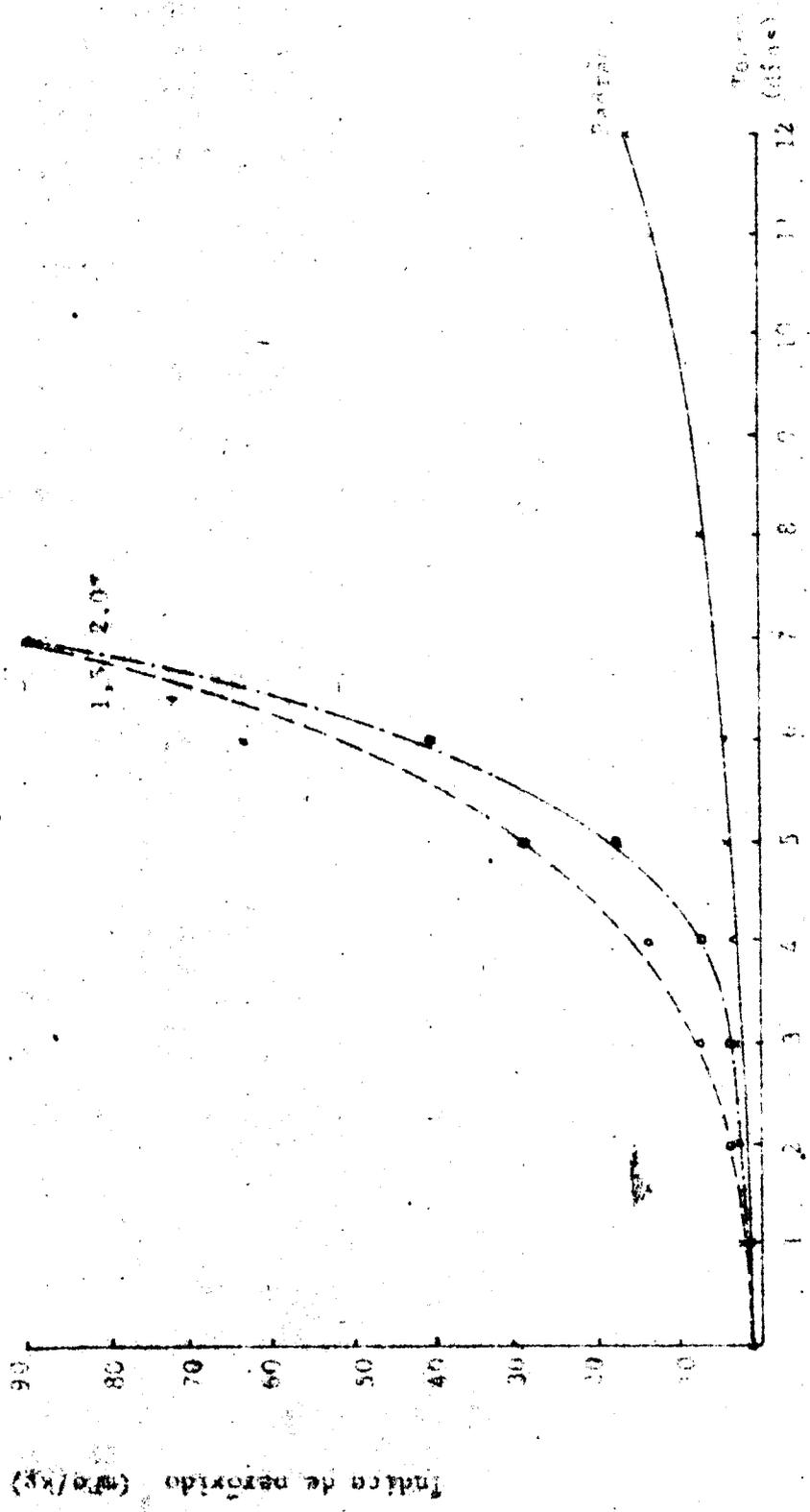


Figura 4. Cordeira de aboco com 1.5 e 2.0 de ácidos oxalos livres.

Enquanto o peróxido de indução da gordura original foi de aproximadamente 12 dias, as amostras com ácidos graxos adicionados mostraram um período de indução entre 3 e 4 dias (Figuras 3 e 4).

Observou-se comportamento similar quando foram adicionados à gordura de côco, ácidos graxos provenientes do óleo de soja.

4.1.2. - ÓLEO DE SOJA

Os resultados obtidos com o óleo de soja acham-se indicados nas Figuras 5 e 6, que mostram praticamente a ausência de período de indução das amostras, nas quais se adicionaram ácidos graxos nos teores de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0%.

4.1.3. - ÓLEO DE AMENDOIM

Com este óleo foram adicionados ácidos graxos nas proporções de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0%.

As Figuras 7 a 11 mostram que as adições de 0,1 e 2,0% de ácidos graxos causaram pequenas diferenças na formação de peróxidos, quando comparados com a amostra original. As adições acima desses valores, produziram efeitos similares àqueles obtidos com os outros óleos já mencionados.

4.1.4. - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O efeito da adição de ácidos graxos livres em proporção tão baixa como 0,5%, sendo inesperado, tentou-se descobrir um mecanismo que o explicasse.

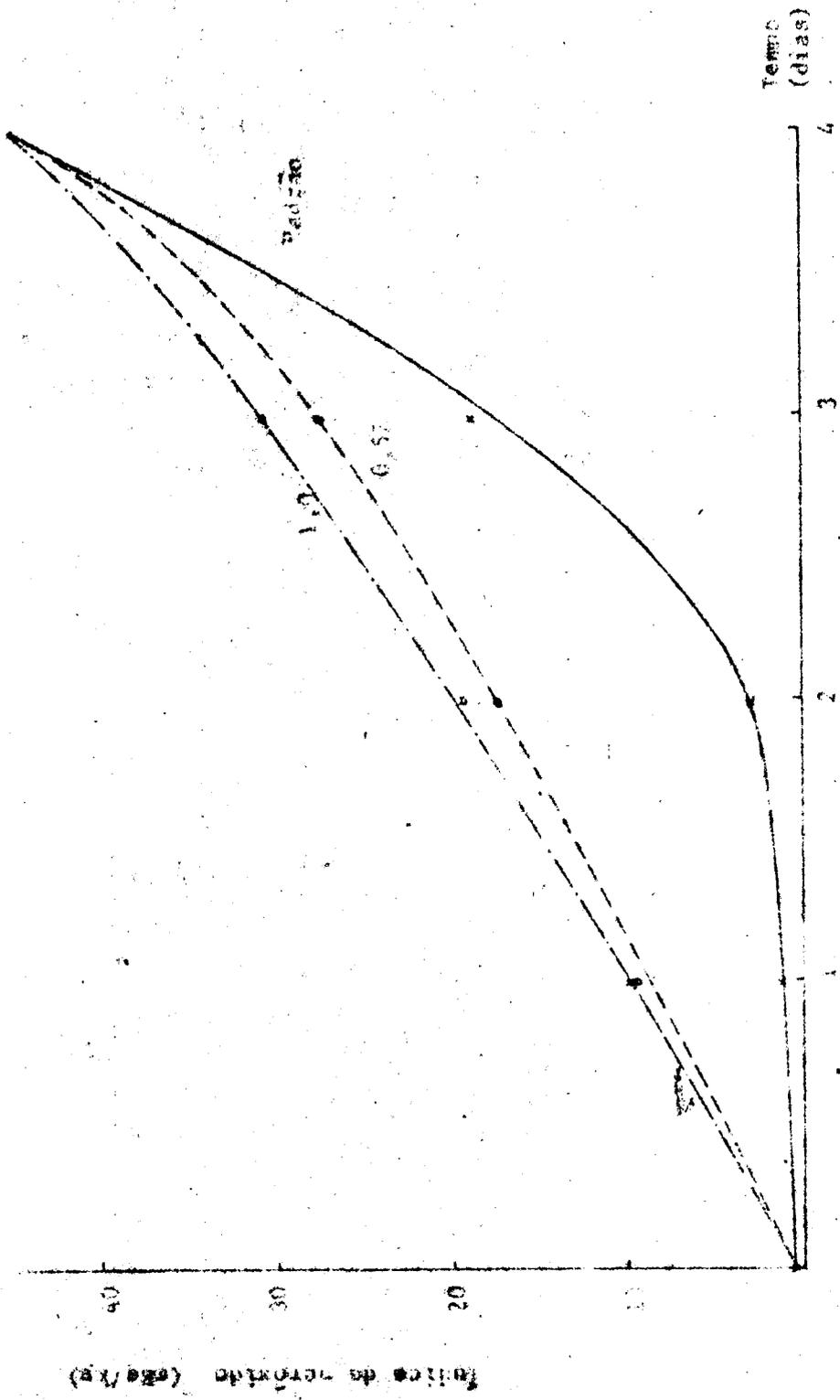


Figura 5. Óleo de soja com 0,5 e 1,07 de ácidos livres.

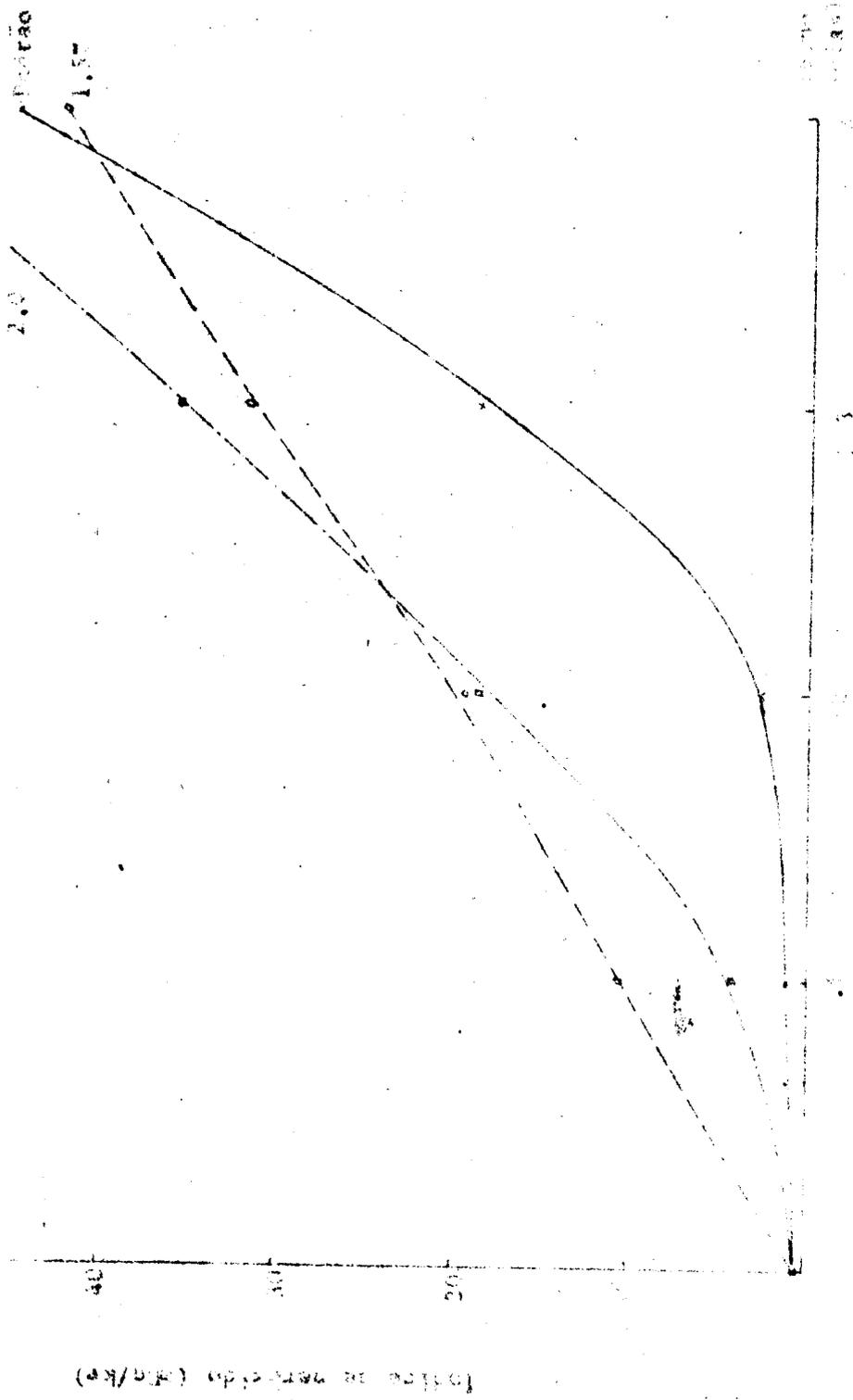


Fig. 6. Tensão de partícula em função do tempo para diferentes condições de teste.

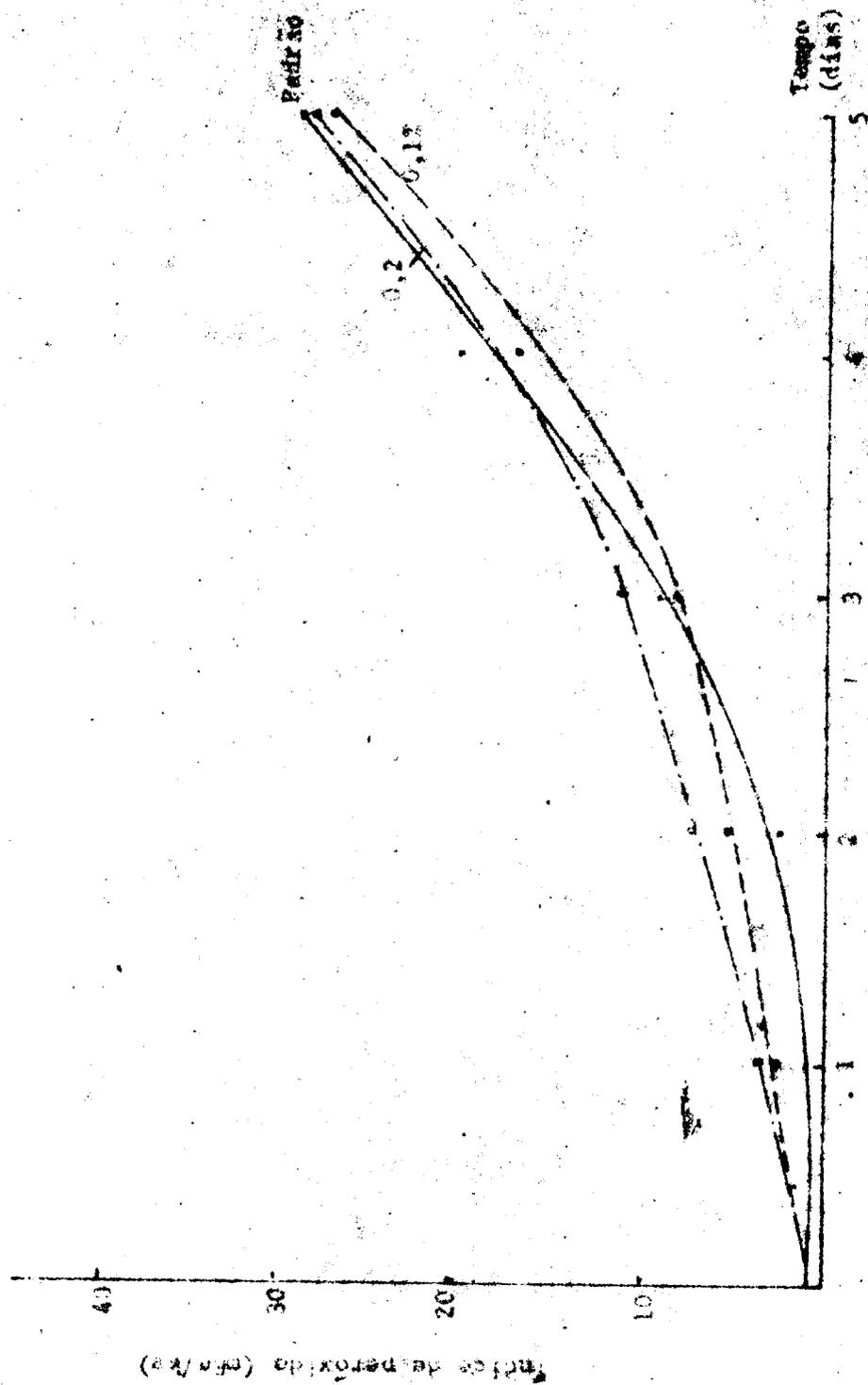


Figura 7. Óleo de amendoim com 0.1 e 0.2% de ácidos graxos livres.



Figura 8. Óleo de amendoim com 0,3 e 0,4% de ácidos graxos livres.

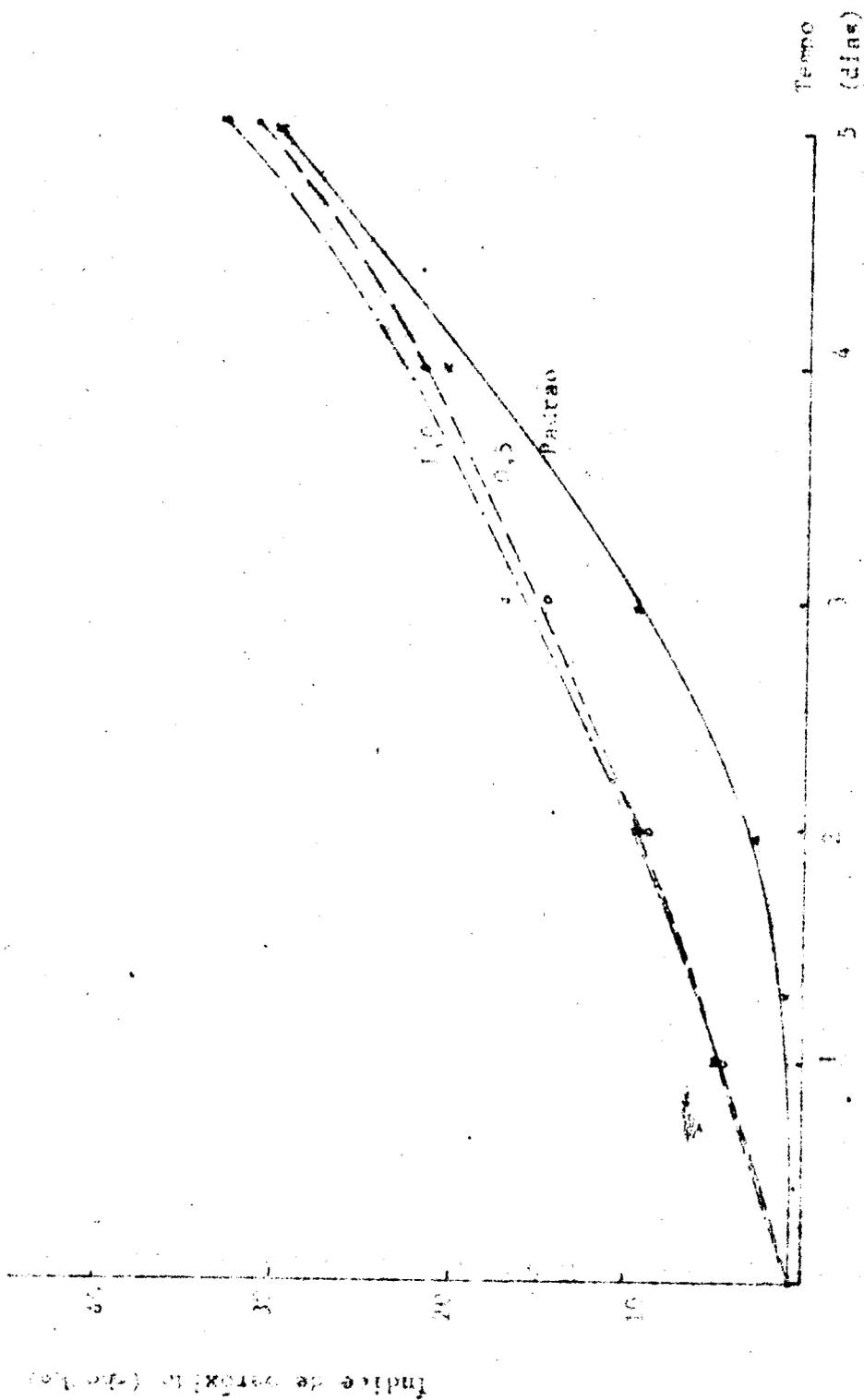


Figura 9. Óleo de arêmistim com 0,5 e 1,0% de ácidos graxos livres.



Figura 10. Evol. de rendimento com 1,5 e 2,0% de ácidos estaxos livres.

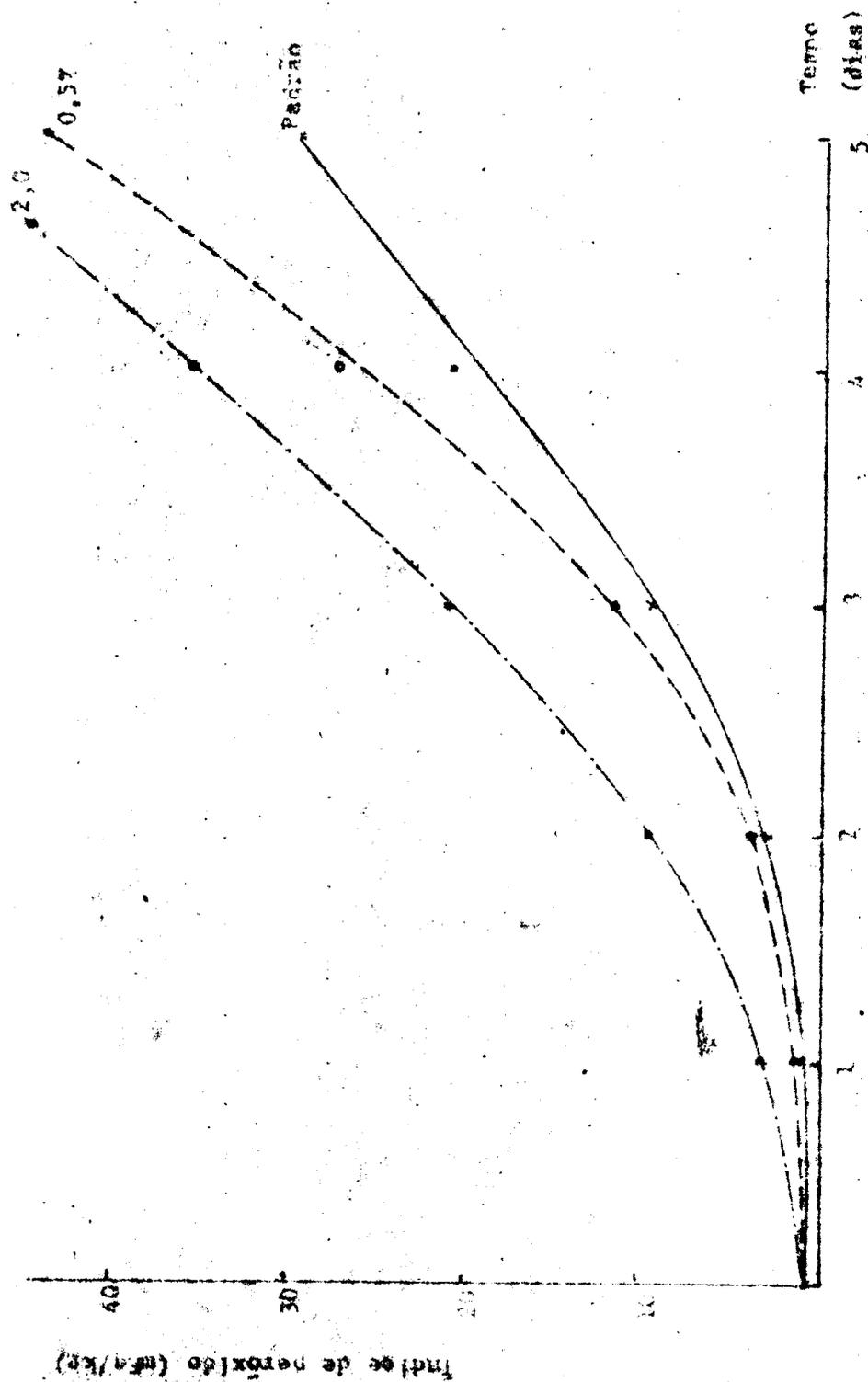


Figura 11. Óleo de amendoim com 0,5 e 2,07 de ácidos graxos saturados livres.

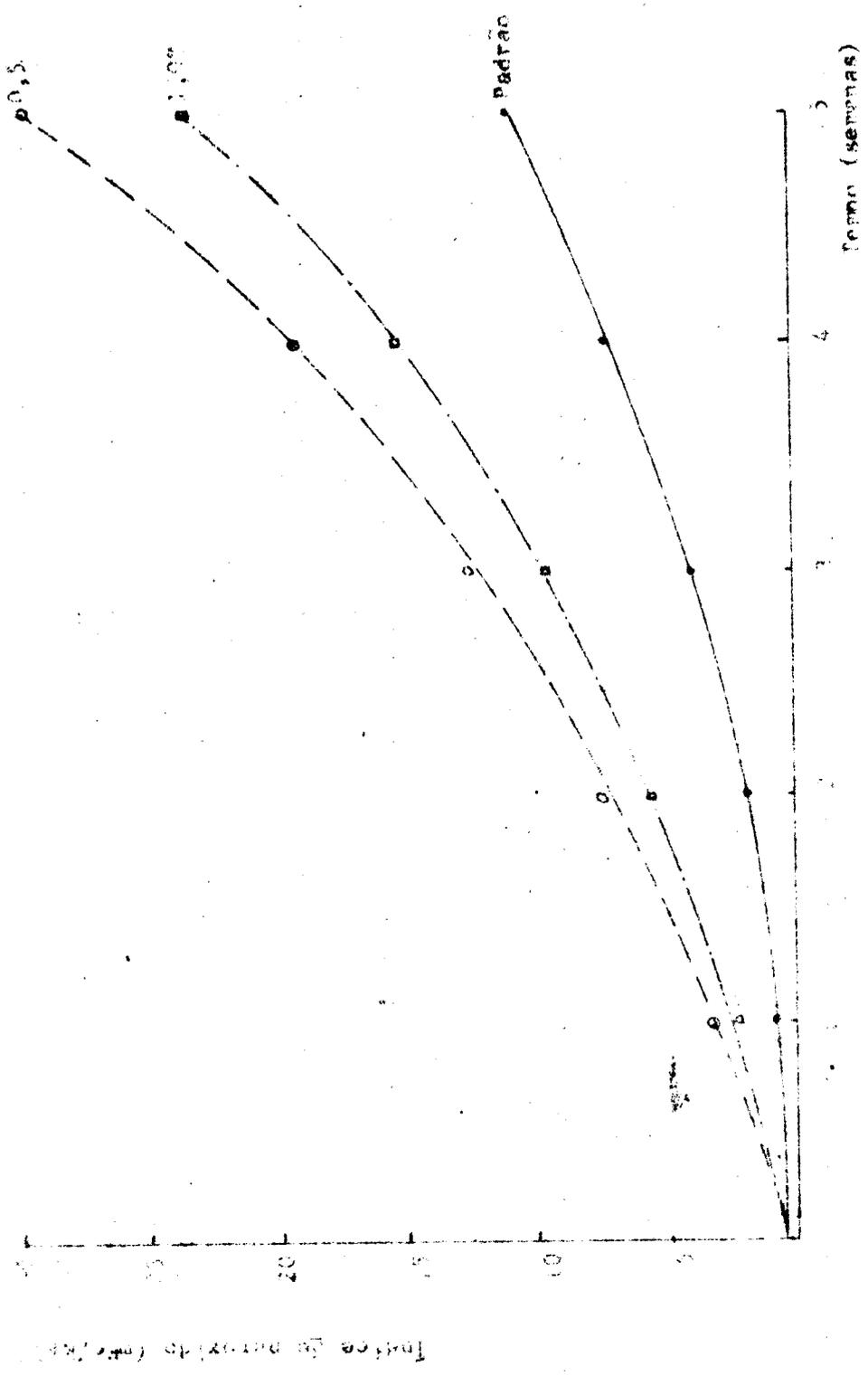


Figura 12. Óleo de soja - ensaio de vida de prateleira com 0,5 e 1,00 de ácidos graxos livres.

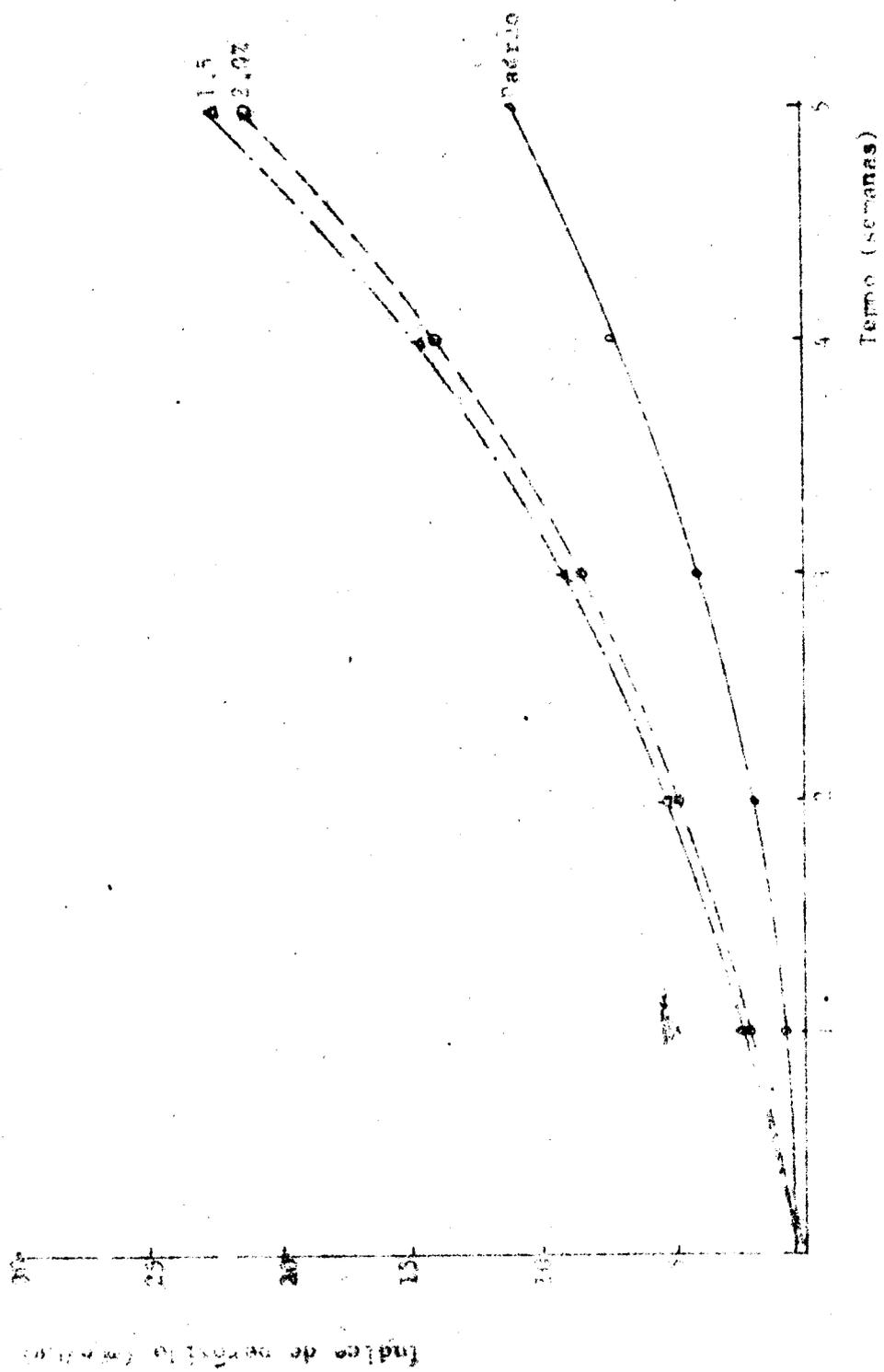


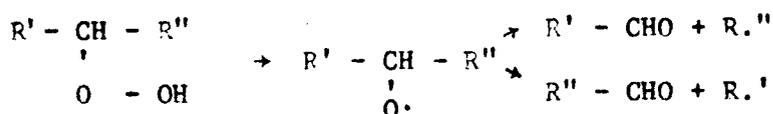
Figura 13. Crescimento de soja - ensaio de vida de prateleira com 1,5 e 2,0% de ácidos
 (dados literos)

Para verificar se os efeitos observados eram devidos à insaturação dos ácidos graxos adicionados, ou se à presença de grupo carboxila, efetuou-se um ensaio em que foram adicionados 0,5 e 2,0% de ácidos graxos saturados, com índice de iôdo igual a zero, ao óleo de amendoim. A Figura 11 mostra que o efeito da incorporação dos ácidos graxos saturados foi quase idêntico ao dos ácidos graxos obtidos a partir do óleo de amendoim.

Isso indicou que a presença de grupo carboxila é, provavelmente, responsável por essa aceleração da formação de peróxidos.

Subseqüente pesquisa da literatura levou à descoberta de duas publicações que podem oferecer uma explicação para o fenômeno observado.

Assim, HOLMAN (8) menciona que adição de 0,5% de ácido linoléico causou notável decomposição de hidroperóxidos do linoleato de metila. A decomposição de hidroperóxidos conduz à formação de dois radicais livres, conforme esquema abaixo:



Isso oferece uma possível explicação do efeito de ácidos graxos, independentemente da sua insaturação.

Por outro lado, OLCOTT (15), que estudou o efeito de ácidos graxos livres sobre diversos antioxidantes, sugere que aqueles modificam a ação destes últimos, sendo ambos compostos polares.

Este efeito é possível, porém não existe nenhum mecanismo, até o momento, que o explique.

Assim sendo, o efeito prejudicial dos ácidos graxos livres sobre a estabilidade, através da decomposição dos hidroperóxidos, parece ser a explicação mais plausível.

4.2. - ANÁLISES SENSORIAIS

Nos Quadros 2, 3, 4 e 5 estão registrados os resultados de diferença e preferência obtidos pela avaliação sensorial.

4.2.1. - GORDURA DE CÔCO

As amostras com 0,2 e 0,5% de ácidos graxos livres adicionados, diferiram do padrão aos níveis altamente significativos de 0,1 e 5%, respectivamente. Quanto à preferência, houve também diferença significativa ao nível de 0,1%, sendo que o padrão foi mais preferido que as amostras tratadas.

Quadro 2. Análise sensorial de diferença (*) e preferência (**) para a gordura de côco.

Comparações	J.T.	J.C.	Preferência			Total
			P	0,5%	0,2%	
Padrão x 0,5%	24	16 ⁺⁺⁺	15 ⁺⁺⁺	1		16
Padrão x 0,2%	24	13 ⁺	10 ⁺⁺⁺		3	13

(*) Significância baseada na probabilidade $p = 1/3$.

(**) Significância baseada na probabilidade $p = 1/6$.

4.2.2. - BANHA DE PORCO

O padrão diferiu apenas da amostra com 3,0% de ácidos graxos livres, ao nível de 5%. Em relação à preferência, houve diferenças significativas entre o padrão e as amostras com 3,0, 2,5, 2,0 e 1,5% de ácidos graxos livres e, conforme demonstrado no Quadro 3, as amostras com adição de ácidos graxos foram sempre as mais preferidas. Neste estudo, o limite mínimo perceptível pela equipe foi de 3,0% de ácidos graxos livres.

Quadro 3. Análise sensorial de diferença e preferência para a gordura de porco.

Comparações	J.T.	J.C.	P	Preferência				Total
				3,0%	2,5%	2,0%	1,5%	
Padrão x 3,0%	33	13 ⁺	6	7 ⁺⁺				13
Padrão x 2,5%	18	7 ^{n.s.}	1		6 ⁺⁺⁺			7
Padrão x 2,0%	22	7 ^{n.s.}	3			4 ⁺		7
Padrão x 1,5%	23	6 ^{n.s.}	1				5 ⁺⁺	6

4.2.3. - ÓLEO DE SOJA

O limite mínimo perceptível de ácidos graxos livres foi de 1,5%, ao nível altamente significativo de 1%, e a preferência, nesse caso, foi para o padrão, ao nível de significância de 0,1%.

Quadro 4. Análise sensorial de diferença e preferência para o óleo de soja.

Comparações	J.T.	J.C.	P	Preferência			Total
				2,0%	1,5%	1,0%	
Padrão x 2,0%	21	13 ⁺⁺	6 ⁺	7 ⁺⁺			13
Padrão x 1,5%	19	12 ⁺⁺	9 ⁺⁺⁺		3		12
Padrão x 1,0%	19	10 ^{n.s.}	2			8 ⁺⁺⁺	10

4.2.4. - ÓLEO DE AMENDOIM

O limite mínimo perceptível de ácidos graxos livres foi também de 1,5%, ao nível estatístico de 1%, quando comparado com o padrão, que ainda, neste caso, foi o mais preferido, ao nível de 0,1%.

Quadro 5. Análise sensorial de diferença e preferência para o óleo de amendoim.

Comparações	J.T.	J.C.	P	Preferência					Total
				2,5%	2,0%	1,5%	1,0%	0,5%	
Padrão x 2,5%	20	11 ⁺	7 ⁺⁺	4					11
Padrão x 2,0%	18	10 ⁺	6 ⁺⁺		4				10
Padrão x 1,5%	17	12 ⁺⁺	10 ⁺⁺⁺			2			12
Padrão x 1,0%	17	7 ^{n.s.}	6 ⁺⁺⁺				1		7
Padrão x 0,5%	16	4 ^{n.s.}	2 ^{n.s.}					2	4

em que: J.T. = Julgamentos Totais; + = Significativo a 5%;
 J.C. = Julgamentos Corretos; ++ = Significativo a 1%;
 n.s. = Não significativo; +++ = Significativo a 0,1%;
 P = Padrão.

Analisando-se os resultados dos diferentes produtos, observou-se que os padrões dos produtos estudados foram em geral os preferidos, com exceção da banha de porco, em que tôdas as amostras com adição de ácidos graxos livres foram as mais preferidas. Este fato pode ser explicado, porque a banha de porco não é um produto refinado e conserva gostos e odores acentuados, os quais, provãvelmente, mascararam a acidez livre.

4.3. - PONTO DE FUMAÇA

Conforme os escassos dados da literatura, a adição de ácidos graxos livres aos quatro produtos investigados produziu efeito notável sobre o ponto de fumaça. Porém, os resultados do Quadro 6 mostram que os efeitos foram significativamente menores do que aquêles indicados por SWERN (19).

Quadro 6. Resultados da determinação do ponto de fumaça.

% de A.G.L.	Gordura de côco	Banha de porco	Óleo de soja	Óleo de amendoim
0,03	-	-	257°C	265°C
0,10	221°C	217°C	250°C	265°C
0,20	204°C	205°C	235°C	253°C
0,30	-	202°C	212°C	248°C
0,40	-	185°C	203°C	236°C
0,50	-	183°C	187°C	207°C
1,00	-	175°C	185°C	198°C
1,50	-	-	-	192°C
2,00	-	-	-	189°C

Assim, a adição de 0,1% de ácidos graxos livres não produziu quase que nenhum efeito na temperatura em óleos com ácidos graxos de 18 átomos de carbono, enquanto SWERN (19) mostra, para um ensaio semelhante, uma diferença de aproximadamente 38°C.

Isso pode ser devido, até certo ponto, a diferentes condições experimentais, mas parece que o assunto comporta estudos mais detalhados.

5 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram um considerável efeito dos ácidos graxos livres sobre a estabilidade de óleos e gorduras, quando em teores acima de 0,2%.

Este efeito também se fez sentir com relação ao ponto de fumaça.

Em vista disso, a legislação vigente, que permite como limites máximos para a acidez livre, valores de 0,4% para a maioria dos óleos vegetais, mereceria um reestudo.

Por outro lado, o limite de percepção dos ácidos graxos livres em óleos e gorduras comestíveis foi acima de 1,0%. A gordura de côco e, provavelmente, outras gorduras com conteúdo apreciável de ácidos graxos com menos de quatorze átomos de carbono, apresentam um limite de percepção muito menor, ou seja, de 0,2% de ácidos graxos livres.

6 - LITERATURA

1. American Oil Chemists' Society. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. Third Edition, 1969.
2. DUGAN JR., LE ROY. Stability and Rancidity. Journal of the American Oil Chemists' Society 32: 605-608, 1955.
3. ERICKSON, D.R. Finished Product Testing. Journal of the American Oil Chemists' Society 44: 534A, 1967.
4. FARMER, E.H. In Progress in the Chemistry of fats and other lipids. Vol. 2. Pergamon Press Ltd., London, p. 61, 1954.
5. HENICK, A.S., BENCA, M.F. & MITCHELL, J.H. Jr. In Lipids and their oxidation. The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, p. 217, 1962.
6. HOFFMANN, G. In Lipids and their oxidation. The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, p. 217, 1962.
7. HOLMAN, R.T. In Progress in the chemistry of fats and other lipids. Vol. 2, Pergamon Press Ltd., London, p. 52, 1954.
8. _____. In Progress in the chemistry of fats and other lipids. Vol. 2, Pergamon Press Ltd., London, p. 74-75, 1954.
9. KAUFMANN, H.P. Über die Bedeutung der Begleitstoffe in natürlichen Fetten und ihr Schicksal bei der Raffination. Fette u. Seifen 48: 53-59, 1941.

10. KAUFMANN, H.P. Gegenwartsfragen der Ernährungswissenschaft mit besonderer Berücksichtigung der Nahrungsfette. Fette, Seifen, Anstrichmittel 57: 897-902, 1955.
11. _____, BALTES, J., HEINZ, J., & ROEVER, P. Über die Bedeutung der Begleitstoffe in natürlichen Fetten und ihr Schicksal bei der Raffination II - Die technische Raffination von Ruböl und die Herstellung von Raps-Vollölen. Fette u. Seifen 52: 35-38, 1950.
12. LEA, G.H. In Lipids and their oxidation. The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, p. 4, 1962.
13. _____. In Lipids and their oxidation. The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, p. 13, 1962.
14. LUNDBERG, W.O. In Lipids and their oxidation. The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, p. 33, 1962.
15. OLCOTT, H.S. The role of free fatty acids on antioxidant effectiveness in unsaturated oils. Journal of the American Oil Chemists' Society 35: 597-599, 1958.
16. PAUL, S. & ROYLANCE, A. Keeping properties of edible oils. Part I. The use of accelerated tests for assessment of the keeping properties of oils and the value of antioxidants. Journal of the American Oil Chemists' Society 39: 163-165, 1962.
17. KOESSLER, E.B., WARREN, J. & GUYMON, J.F. Significance in triangular taste tests. Food Research 13 (nº 6): 503-505, 1948.
18. SHERWIN, F.R. Methods for stability and antioxidant measurement. Journal of the American Oil Chemists' Society 45: 632A, 634A, 646A, 648A, 1968.
19. SWERN, D. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Interscience Publishers, New York, p. 123-124, 1964.