

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

TESE DE DOUTORADO

Parcer
FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA E DE MILHO ACONDICIONADOS
EM EMBALAGENS PLÁSTICAS

*Este exemplar corresponde a redação final da
Tese defendida por Eli Espinoza - Atencia e apro-
vada pela Comissão Julgadora em 11-09-95*

Eli Espinoza
ELI ESPINOZA-ATENCIA
ENGENHEIRO DE ALIMENTOS

Prof. Dr. JOSÉ DE ASSIS FONSECA FARIA
ORIENTADOR

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

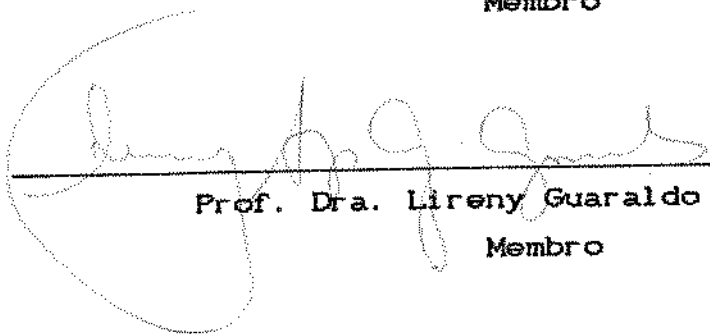
CAMPINAS, SP-1995

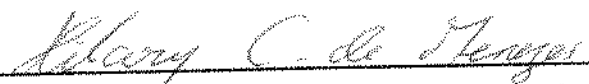
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

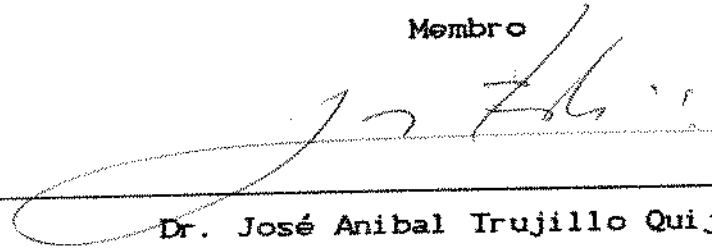
BANCA EXAMINADORA

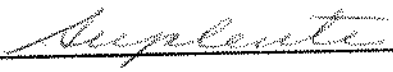

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador

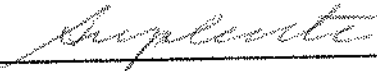

Prof. Dra. Iracema de Oliveira Moraes
Membro


Prof. Dra. Lireny Guaraldo Gonçalves
Membro


Prof. Dra. Hilary Castle de Menezes
Membro


Dr. José Anibal Trujillo Quijano
Membro


Prof. Dr. Walter Esteves
Membro


Prof. Dr. Olavo Rusing
Membro

Ao Senhor Deus, criador de
todo o Universo, por me guiar
e revelar as coisas importantes
da vida.

Aos meus pais, Silvio (*in memoriam*)
e Maria Cruz, pelo exemplo, suporte
e incentivo nos primeiros passos e
em toda minha vida.

Aos meus irmãos com carinho

A minha querida esposa Deysi e nossos
queridos filhos Silvinha, Claudinha e
Paulinho, pelo apoio e amor que me dedicam.

A minha filha Anita com amor

AGRADECIMENTOS

Ao professor José de Assis Fonseca Faria, pela amizade, a orientação e apoio dedicados a este trabalho, meu eterno agradecimento.

Aos professores Drs. Iracema de Oliveira Moraes, Olavo Rusing, Walter Esteves, Lireny Guaraldo Gonçalves, Hilary Castle de Menezes e José Trujillo Quijano pelas sugestões e contribuições na elaboração final desta tese.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA-UNICAMP) pelas facilidades recebidas.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Organização dos Estados Americanos (OEA) pelo apoio financeiro.

À FAEP (UNICAMP) pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Tecnologia de Embalagens, do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA/ITAL) na pessoa de Luis Madi, pelo apoio técnico.

A Casiano Zapata, Miguel Larrea, Everardo Ferreira Praça, Walter Zamalloa, Carlos Anjos e Carlos Prentice pela amizade e os momentos de descontração.

A todos os colegas de pós-graduação do DTE/FEA.

Aos colaboradores da avaliação sensorial da tese, Professora Maria Aparecida A.P. da Silva, Ana Paula e Cesarina, pela ajuda e permissão da utilização do laboratório e a todos os colegas que, com muita vontade, fizeram parte da equipe de provadores durante os testes sensoriais.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Geral, Alice, Ana Lourdes, Ana Maria e Nelson.

Aos amigos do Laboratório de óleos e Gorduras, pelo apoio no uso dos aparelhos.

A Creusa pelo apoio na Biblioteca da FAIA e pelas correções da bibliografia.

Aos amigos funcionários do DTE, Marlene, Marsal, Susi e Cosme.

À Universidade Nacional "Jorge Basadre Grohmann" de Tacna-Perú, na pessoa do Reitor Prof. Alberto Coyla Vilca, pelo apoio.

À Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) na pessoa do Reitor Aloysio Bohnen, do Pró-Reitor de Graduação João Roque, do Pró-Reitor Administrativo Wolfarth Celio Pedro, da Diretora do Centro de Ciências Tecnológicas Prof. Sílvia Costra Dutra e da Coordenadora do Curso de Engenharia de Alimentos Prof. Sônia Girardi Bencke, pelo apoio.

Aos docentes e funcionários da UNISINOS (Montenegro-RS) em especial a Claudio Rambo, Selmar, Verno, Laize, Cristina e Adelia, pelo apoio e carinho.

A Jeferson Giacomelli pelas correções de meu português.

A todos que de uma forma ou de outra me apoiaram e me incentivaram durante este trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE ANEXOS.....	vii
RESUMO.....	viii
SUMMARY.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. A ENERGIA RADIANTE	5
2.2. INFLUÊNCIA DAS FONTES DE LUZ.....	6
2.2.1. Luz Solar.....	6
2.2.2. Lâmpadas Incandescentes.....	7
2.2.3. Lâmpadas Fluorescentes.....	7
2.2.4. Lâmpadas Ultravioletas.....	7
2.3. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS.....	8
2.3.1. Processos Fotoquímicos Primários.....	8
2.3.2. Processos Fotoquímicos Secundários.....	8
2.3.3. Outros Tipos de Reações fotoquímicas.....	10
2.3.3.1. Reação Fotossensibilizada.....	10
2.3.3.2. Reação Fotoinduzida.....	11
2.4. ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS FOTOSSENSÍVEIS.....	11
2.4.1. Leite e Produtos Lácteos.....	11
2.4.1.1. Leite.....	11
2.4.1.2. Queijo.....	12
2.4.1.3. Manteiga.....	12
2.4.2. Óleos e Gorduras.....	12
2.4.3. Carne e Produtos Cárneos.....	13
2.4.3.1. Carne Fresca.....	13
2.4.3.2. Carne Congelada.....	13

2.4.3.3. Carnes Curadas	14
2.4.4. Sucos e Produtos de Frutas.....	14
2.4.5. Cerveja e Vinho.....	14
2.4.6. Produtos tipo "salgadinhos" ("snacks").....	15
2.5. ÓLEOS COMESTÍVEIS.....	15
2.5.1. Características dos óleos.....	16
2.5.1.1. óleo de Soja.....	16
2.5.1.2. óleo de Milho.....	17
2.5.2. Alterações nos óleos Comestíveis.....	19
2.5.2.1. Hidrólise ou Lipólise.....	20
2.5.2.2. Reversão.....	20
2.5.2.3. Polimerização.....	20
2.5.2.4. Rancidez Oxidativa.....	20
2.6. FOTOXIDAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	22
2.6.1. Etapa de Iniciação.....	22
2.6.1.1. Fotoxidação Direta.....	25
2.6.1.2. Fotoxidação por Oxigênio Singlete.....	27
2.6.2. Etapa de Propagação.....	35
2.6.3. Etapa de Terminação.....	36
2.6.4. Decomposição de Hidroperóxidos.....	36
2.7. MEDIDA DA OXIDAÇÃO DOS ÓLEOS COMESTÍVEIS.....	39
2.7.1. Aspectos Gerais.....	39
2.7.2. Métodos Químicos.....	39
2.7.2.1. Índice de Peróxido (POV).....	39
2.7.2.2. Índice de Anisidina (I.An).....	40
2.7.2.3. Valor Totox.....	40
2.7.2.4. Teste do Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA).....	40
2.7.2.5. Porcentagem de Ácidos Graxos Livres... ..	40
2.7.2.6. Teste de Kreis.....	41
2.7.2.7. Determinação de Compostos Oxirano.....	41
2.7.2.8. Índice de Iodo (II).....	41
2.7.3. Métodos Físicos.....	42
2.7.3.1. Determinação de Dienos e Trienos	
Conjugados.....	42
2.7.3.2. Determinação de Produtos de Oxidação	
Conjugáveis e índice de oxidieno	42

2.7.3.3.	Índice de Refração (IR).....	42
2.7.3.4.	Cromatografia Gasosa (CGL).....	43
2.7.3.5.	Fluorometria.....	43
2.7.3.6.	Espectrofotometria Infravermelha.....	43
2.7.4.	Métodos Sensoriais.....	43
2.7.5.	Índice de Estabilidade ou Resistência à Oxidação.....	45
2.7.5.1.	Método de Schaal ou Teste de Estufa...	46
2.7.5.2.	Método de absorção de Oxigênio.....	46
2.7.5.3.	Método do Oxigênio Ativo (AOM-Active Oxygen Method)	47
2.7.5.4.	Análise Termogravimétrica (AT).....	47
2.7.5.5.	Análise por Calorimetria Diferencial (DSC).....	47
2.7.5.6.	Rancimat.....	47
2.8.	EMBALAGENS PARA ÓLEOS COMESTÍVEIS.....	47
2.8.1.	Requisitos das Embalagens para óleos.....	48
2.8.1.1.	Barreira ao Oxigênio.....	48
2.8.1.2.	Barreira à Umidade.....	49
2.8.1.3.	Barreira às Radiações Luminosas.....	50
2.8.1.4.	Inocuidade da Embalagem do óleo.....	53
2.8.1.5.	Características Físico-Mecânicas.....	54
2.8.2.	TÉCNICAS DE ENCHIMENTO.....	54
2.8.3.	MATERIAIS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS.....	55
2.8.3.1.	Policloreto de Vinila (PVC).....	56
2.8.3.2.	Poliétileno Tereftalato (PET).....	57
2.8.4.	TÉCNICAS PARA MELHORAR A BARREIRA DAS EMBALAGENS À LUZ.....	59
2.8.4.1.	Corantes.....	59
2.8.4.2.	Absorvedores de Ultravioleta (AUV)....	60
2.8.4.3.	Metalização.....	61
2.8.5.	FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS.....	62
2.8.5.1.	Fabricação de Embalagens de PET: Injeção-Sopro com Biorientação.....	62
2.8.5.2.	Fabricação de Embalagens de PVC:	

Extrusão-Sopro com Biorientação.....	62
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.1. MATERIAL.....	63
3.1.1. Matéria Prima.....	63
3.1.2. Material de Embalagem.....	63
3.1.3. Filtros Ópticos.....	64
3.1.4. Reagentes.....	64
3.1.5. Aparelhos e Equipamentos.....	64
3.2. MÉTODOS.....	65
3.2.1. Caracterização das Fontes de Luz.....	65
3.2.2. Caracterização dos óleos de Soja e de Milho....	66
3.2.3. Caracterização dos Materiais de Embalagem.....	66
3.2.4. Estudo da Influência dos Comprimentos de Onda..	67
3.2.5. Estudo da Influência da Densidade Neutra.....	68
3.2.6. Estudo da Influência da Cor.....	68
3.2.7. Estudo da Influência dos Absorvedores de Ultravioleta (UV).....	69
3.2.8. Fotoxidação dos óleos em Embalagens Plásticas..	70
3.2.9. Análise Sensorial.....	70
3.2.10. Estimativa da Vida Útil dos óleos.....	74
3.2.11. Análise Estatística.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1. NÍVEIS DE ILUMINAÇÃO COMERCIAL EM CAMPINAS-SP.....	75
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS.....	75
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE EMBALAGEM.....	77
4.3.1. Permeabilidade ao Vapor de Água e ao Oxigênio..	77
4.4. EFEITO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA NA FOTOXIDAÇÃO DOS ÓLEOS.....	78
4.4.1. Efeito da Luz na Fotoxidação dos óleos.....	78
4.5. EFEITO DA INTENSIDADE DA LUZ NA ESTABILIDADE DOS ÓLEOS.....	87
4.6. EFEITO DAS CORES DAS EMBALAGENS NA ESTABILIDADE DOS ÓLEOS.....	91
4.7. EFEITO DA ADIÇÃO DE ABSORVEDORES DE ULTRAVIOLETA NA RESINA PLÁSTICA SOBRE A ESTABILIDADE DO ÓLEO DE MILHO	96

4.8. ESTABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA E MILHO EM EMBALAGENS DE POLICLORETO DE VINILA (PVC) E POLIETILENO TEREFTALA- TO (PET) SOB DIFERENTES INTENSIDADES DE LUZ.....	101
4.8.1 Resultados das análises físico-químicas para óleo de soja e milho.....	101
4.8.1.1. Índice de refração.....	101
4.8.1.2. Viscosidade.....	104
4.8.1.3. Cor.....	107
4.8.1.4. Dienos conjugados.....	110
4.8.1.5. Índice de peróxido.....	114
4.8.2 Resultados da análise sensorial para óleo de soja e milho.....	118
4.8.2.1. Aceitação.....	118
4.8.2.2. Sabor oxidado.....	122
4.9. RESULTADOS DA VIDA ÚTIL DO ÓLEO DE SOJA E MILHO EM FUNÇÃO DA EMBALAGEM E DA RADIAÇÃO LUMINOSA.....	127
5. CONCLUSÕES.....	138
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
7. ANEXOS.....	151

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA.....	17
TABELA 2. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE MILHO.....	19
TABELA 3. PERÍODO DE INDUÇÃO E VELOCIDADE RELATIVA DA OXIDAÇÃO PARA ÁCIDOS GRAXOS A 25°C.....	25
TABELA 4. VELOCIDADE RELATIVA DA OXIDAÇÃO.....	33
TABELA 5. COMPOSTOS CARBONÍLICOS VOLÁTEIS FORMADOS PELA AUTO- XIDAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ($\mu\text{g/g}$)*.....	38
TABELA 6. CARACTERES E NÍVEIS DE DETECÇÃO DE ALDEÍDOS ALIFÁ- TICOS.....	44
TABELA 7. COEFICIENTES DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO E PERMEA- BILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA EM MATERIAIS PLÁSTICOS PARA EMBALAGENS (25°C).....	49
TABELA 8. ABSORVEDORES DE UV E FAIXA DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	61
TABELA 9. DISTRIBUIÇÃO DAS INTENSIDADES DE LUZ NOS SUPERMER- CADOS DE CAMPINAS - SP	75
TABELA 10. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA E MILHO.....	76
TABELA 11. COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS DE SOJA E MILHO.....	76
TABELA 12. VALORES MÉDIOS* DA TAXA DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (TPVA) E DA PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO (TPO ₂) DAS EMBALAGENS UTILIZADAS.....	77
TABELA 13. EFEITO DOS FILTROS ÓPTICOS* "CUT ON" NO ÍNDICE DE PERÓXIDO DOS ÓLEOS DE SOJA E MILHO PARA UM PERÍODO DE 144 HORAS.....	81
TABELA 14. FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E MILHO POR ATENUAÇÃO DA ENERGIA LUMINOSA, APÓS 144 HORAS A 30°C.....	89
TABELA 15. EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA ESTOCAGEM DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	102
TABELA 16. EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA ESTOCAGEM DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	103

TABELA 17. EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE NA ESTOCAGEM DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	105
TABELA 18. EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE NA ESTOCAGEM DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	106
TABELA 19. EVOLUÇÃO DOS COMPONENTES DA COR DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	108
TABELA 20. EVOLUÇÃO DOS COMPONENTES DA COR DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	109
TABELA 21. EVOLUÇÃO DAS PORCENTAGENS DE DIENOS CONJUGADOS DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	111
TABELA 22. EVOLUÇÃO DAS PORCENTAGENS DE DIENOS CONJUGADOS DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	112
TABELA 23. EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	115
TABELA 24. EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	116
TABELA 25. EVOLUÇÃO DA ACEITABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	119
TABELA 26. EVOLUÇÃO DA ACEITABILIDADE DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	120
TABELA 27. EVOLUÇÃO DO SABOR OXIDADO NO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	125

TABELA 28. EVOLUÇÃO DO SABOR OXIDADO NO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C	125
TABELA 29. MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (r) ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E SENSORIAIS DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS DE PET E PVC.....	128
TABELA 30. MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (r) ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E SENSORIAIS DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS DE PET E PVC.....	128
TABELA 31. TEMPO DE VIDA ÚTIL PARA ÓLEO DE SOJA ACONDICIONADO EM EMBALAGENS DE PVC E PET EXPOSTO A TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO E 30°C.....	131
TABELA 32. TEMPO DE VIDA ÚTIL PARA ÓLEO DE MILHO ACONDICIONADO EM EMBALAGENS DE PVC E PET EXPOSTO A TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO E 30°C.....	132
TABELA 33. EQUAÇÕES QUE RELACIONAM O TEMPO DE VIDA ÚTIL NO ÓLEO DE SOJA ACONDICIONADO EM EMBALAGENS DE PVC E PET A 30°C EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE LUMINOSA.....	133
TABELA 34. EQUAÇÕES QUE RELACIONAM O TEMPO DE VIDA ÚTIL NO ÓLEO DE MILHO ACONDICIONADO EM EMBALAGENS DE PVC E PET A 30°C EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE LUMINOSA.....	133
TABELA 35. EQUAÇÕES EXPONENCIAIS REPRESENTATIVAS DA VIDA ÚTIL NO ÓLEO DE SOJA E MILHO ACONDICIONADOS EM EMBALAGENS DE PVC E PET PARA QUATRO INTENSIDADES DE LUZ A 30°C	134
TABELA 36. VALORES DE ÍNDICE DE PERÓXIDO CORRESPONDENTES À VIDA ÚTIL PARA ÓLEO DE SOJA ACONDICIONADOS EM EMBALAGENS DE PVC E PET.....	136
TABELA 37. VALORES DE ÍNDICE DE PERÓXIDO CORRESPONDENTES À VIDA ÚTIL PARA ÓLEO DE MILHO ACONDICIONADOS EM EMBALAGENS DE PVC E PET.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. EFEITOS DA OXIDAÇÃO DOS LIPÍDIOS NOS ALIMENTOS	21
FIGURA 2. ETAPAS DA FOTOXIDAÇÃO DOS LIPÍDIOS.....	24
FIGURA 3. CONFIGURAÇÃO DOS ELÉTRONS EM UMA MOLÉCULA DE OXIGÊNIO.....	30
FIGURA 4. ESQUEMA DA ATIVIDADE DOS SUPRESSORES (Q).....	34
FIGURA 5. ROTAS DA DECOMPOSIÇÃO DOS HIDROPERÓXIDOS.....	37
FIGURA 6. ESQUEMA SIMPLIFICADO DA CÂMARA DE FOTOXIDAÇÃO.....	65
FIGURA 7. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA O ARMAZENAMENTO DE ÓLEO DE SOJA E MILHO.....	72
FIGURA 8. CARACTERÍSTICAS DE TRANSMISSÃO ESPECTRAL DOS FILTROS COLORIDOS ("CUT ON") (250-800nm).....	79
FIGURA 9. DISTRIBUIÇÃO DA ENERGIA ESPECTRAL DA LÂMPADA FLUORESCENTE "LUZ DO DIA" DA MARCA GENERAL ELECTRIC.....	80
FIGURA 10. ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DOS ÓLEOS DE SOJA E MILHO..	83
FIGURA 11. FOTOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM FILTROS "CUT ON" DE DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.....	84
FIGURA 12. FOTOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO COM FILTROS "CUT ON" DE DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.....	84
FIGURA 13. EFEITO DA ENERGIA LUMINOSA DE DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA NA FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E DE MILHO (APÓS 144 HORAS).....	86
FIGURA 14. CARACTERÍSTICAS DE TRANSMISSÃO ESPECTRAL DOS FILTROS DE DENSIDADE NEUTRA.....	88
FIGURA 15. FOTOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA ATENUADA COM FILTROS DE DENSIDADE NEUTRA.....	90
FIGURA 16. FOTOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO ATENUADA COM FILTROS DE DENSIDADE NEUTRA.....	90
FIGURA 17. EFEITO DA ATENUAÇÃO DA ENERGIA LUMINOSA NA FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E MILHO (APÓS 144 HORAS A 30°C).....	91
FIGURA 18. ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DE EMBALAGENS DE PVC COM ESPESURA DE 350 μ m.....	92

FIGURA 19. RESULTADOS DA FOTOXIDAÇÃO ACELERADA DE ÓLEO DE SOJA EXPOSTO À LUZ FLUORESCENTE (2.500 LUX) A 30°C.....	92
FIGURA 20. RESULTADOS DA FOTOXIDAÇÃO ACELERADA DE ÓLEO DE SOJA EXPOSTO À "LUZ NEGRA" (430 LUX) A 30°C.....	93
FIGURA 21. FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA EMBALAGENS ESTOCADAS EM CÂMARAS COM ILUMINAÇÃO DE 2.500 LUX A 25°C.....	94
FIGURA 22. FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA EMBALAGENS ESTOCADAS EM CÂMARAS COM ILUMINAÇÃO DE 2.500 LUX A 30°C.....	95
FIGURA 23. FOTOXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM ÍNDICE DE PERÓXIDO INICIAL ALTO, PARA EMBALAGENS ESTOCADAS EM CÂMARAS COM ILUMINAÇÃO DE 2.500 LUX A 25°C.....	96
FIGURA 24. ESPECTROS DE TRANSMISSÃO DE EMBALAGENS DE PET COM E SEM VÁRIOS NÍVEIS DE TINUVIN-326.....	97
FIGURA 25. FOTOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO PROTEGIDO COM DISCOS DE PET COM TINUVIN-326 SOB LUZ FLUORESCENTE DE 2.500 LUX A 30°C.....	98
FIGURA 26. FOTOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE MILHO PROTEGIDO COM DISCOS DE PET COM TINUVIN-326 SOB LUZ ULTRAVIOLETA "GERMICIDA" (253,7nm) A 30°C.....	99
FIGURA 27. EVOLUÇÃO DA PORCENTAGEM DE DIENOS CONJUGADOS NO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO 30°C.....	113
FIGURA 28. EVOLUÇÃO DA PORCENTAGEM DE DIENOS CONJUGADOS NO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	113
FIGURA 29. EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO NO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	117
FIGURA 30. EVOLUÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO NO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	117
FIGURA 31. EVOLUÇÃO DA ACEITABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	121

FIGURA 32. EVOLUÇÃO DA ACEITABILIDADE DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	122
FIGURA 33. EVOLUÇÃO DO SABOR OXIDADO NO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	126
FIGURA 34. EVOLUÇÃO DO SABOR OXIDADO NO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGENS PLÁSTICAS (PET E PVC) SOB TRÊS INTENSIDADES DE ILUMINAÇÃO A 30°C.....	126
FIGURA 35. LINHAS DE REGRESSÃO POLINOMIAL PARA O ÓLEO DE SOJA COM BASE NOS RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL.....	130
FIGURA 36. LINHAS DE REGRESSÃO POLINOMIAL PARA ÓLEO DE MILHO COM BASE NOS RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL.....	130
FIGURA 37. VIDA ÚTIL DO ÓLEO DE SOJA EM EMBALAGEM DE PET E PVC EM FUNÇÃO DA RADIAÇÃO LUMINOSA A 30°C.....	135
FIGURA 38. VIDA ÚTIL DO ÓLEO DE MILHO EM EMBALAGEM DE PET E PVC EM FUNÇÃO DA RADIAÇÃO LUMINOSA A 30°C.....	135

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. FICHA DE SELEÇÃO DE PROVADORES.....	151
ANEXO 2. FICHA DE SABOR OXIDADO.....	152
ANEXO 3. FICHA DE ACEITAÇÃO.....	153

NOMENCLATURA

A, B, AB, I	= espécies moleculares
A^*, I^*, AB^*	= moléculas excitadas eletronicamente
A^+	= molécula ionizada
$A^{\cdot}, B^{\cdot}, I^{\cdot}$	= radicais livres
ROO	= radical peróxido
AH	= antioxidante
$K_0 \dots K_6$	= constante da reação
x, y, z	= balanço da reação
Sens (S)	= sensibilizador triplete
$^1\text{Sens}^* (S^*)$	= sensibilizador singleto excitado
$^3\text{Sens}^*$	= sensibilizador singleto
$^3\text{Sens}$	= sensibilizador triplete excitado
$^3O_2 = O_2$	= oxigênio triplete
1O_2	= oxigênio singleto
RH	= ácido graxo insaturado
ROOH	= hidroperóxido de ácido graxo
$RO^{\cdot}$ e $R^{\cdot}$	= radicais livres
Q	= supressor
E_a	= energia de ativação
POV	= índice de peróxido
I. An	= índice de anisidina
TBA	= teste do ácido 2-tiobarbitúrico
II	= índice de iodo
IR	= índice de refração
TGA	= análise termogravimétrica
Q	= quantidade de oxigênio
A	= superfície
$p_1 - p_2$	= diferença de pressão
t	= tempo
P	= coeficiente de permeabilidade
TPO_2	= taxa de permeabilidade ao oxigênio
l	= espessura
TPVA	= taxa de permeabilidade ao vapor de água
UR	= umidade relativa (%)
I_0	= intensidade da luz na superfície do alimento
I_x	= intensidade a uma profundidade (X) do alimento
X	= profundidade do alimento
X_e	= espessura do material de embalagem
U_e	= absorvância do material de embalagem
U	= absorvância do alimento
PVC	= policloreto de vinila
PET	= polietileno tereftalato
PEN	= polietileno naftalato
AUV	= absorvedores de ultravioleta

ϵ = energia do fóton (erg); $1 \text{ erg} = 6,242 \times 10^{11} \text{ eV}$
 h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$)
 c = velocidade da luz ($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)
 λ = comprimento de onda (cm)
 ν = frequência da radiação (c/λ) (s^{-1})
 $h\nu$ = energia radiante em fótons
 ρ_1 = densidade da bola metálica (g/cm^3)
 ρ_2 = densidade do óleo (g/cm^3)
 K = constante da bola ($\text{mPa.cm}^3/\text{g}$)

RESUMO

Objetivou-se nesta pesquisa estudar e avaliar a influência fotoquímica de fontes de luz fluorescente e ultravioleta, analisando o grau de oxidação de óleos de soja e milho, em função da intensidade da energia luminosa incidente e do tempo de exposição, utilizando-se filtros ópticos "cut on" e de densidade neutra. A avaliação da ação fotoquímica foi realizada numa câmara isotérmica a 30°C. O efeito de absorvedor de UV foi estudado, utilizando materiais de embalagem feitos com polietileno tereftalato (PET) com e sem benzotriazóis.

Estudou-se a estabilidade do óleo de soja e de milho acondicionados nas embalagens, sob três condições de iluminação: 1700, 700 e 400 lux, durante 10 meses, mediante análises físicas, químicas e sensoriais.

Os comprimentos de onda < 455 nm aumentaram a velocidade de oxidação dos óleos de soja e milho. Observou-se duas faixas distintas de comprimentos de onda, uma com maior efeito fotoquímico entre 299-400 nm e outra com menor efeito entre 455-645 nm.

Os filtros de densidade neutra equivalente a 1,5 e 2,0, reduziram a velocidade de oxidação a níveis muito baixos, comparados às amostras mantidas no escuro. Verificou-se que a fotoxidação do óleo com valores de peróxido iniciais mais altos, é mais intensa e independente da capacidade protetora da embalagem.

As embalagens de policloreto de vinila (PVC) que proporcionaram melhor proteção ao óleo de soja, em relação à luz, em ordem decrescente, foram: transparente com cobertura de alumínio > amarela > vermelha > verde.

A adição do absorvedor de UV (benzotriazol) em embalagens de PET no nível máximo permitido (0,6%), não aumentou significativamente ($p < 0,05$) a estabilidade do óleo exposto à luz fluorescente. Conclui-se que é necessário proteger os óleos comestíveis contra a ação da radiação UV e da luz visível entre 400-550 nm.

A vida útil do óleo de soja acondicionado em embalagens de PVC e PET, sob a iluminação de 1700, 700 e 400 lux, foi de 128, 165 e 205 dias para embalagens de PVC e de 140, 180 e 222 dias para embalagens de PET. Para o óleo de milho foi de 219, 275 e 310 dias para embalagens de PVC e de 241, 297 e 343 dias para embalagens de PET, respectivamente.

SUMMARY

The main objective of this research was to study the photochemical influence of different light sources, through the analysis of the oxidation of soybean and corn oils as a function of the intensity of the incident luminous energy, time of exposure, transmission curves and other parameters related to packaging materials.

Optical filters (cut on) and filters of neutral density were used. The evaluation of the photochemical effects on the oils was done at 30°C. The effect of a UV absorber (benzotriazole) when added to the polyethylene terephthalate (PET) resin was also studied. The photooxidation of soybean and corn oils stored under were illumination at 1700, 700 and 400 lux for 10 months, was evaluated using physical, chemical and sensory analyses.

The photo-oxidative effect per unit of radiant energy was calculated and its value correlated to the wavelength. By determining the transmission curves of the oils, it was observed that the light energy was absorbed in the band of short wavelength. The oxidation rate decreased with increasing the wavelength of the light source. The influence of the wavelength, as controlled by the different types of filters, on the photooxidation, was similar for both oils. The decrease in light intensity, by the use of neutral density filters, caused an exponential decrease in the oxidation rate of the oils. The addition of a UV absorber to the polyester resin did not produce a significant increase ($p < 0.05$) in the stability of the oils.

By using the sensory data, the shelf life of the oils in the PET bottles was calculated from exponential equations, as a function of light intensity (lux). It can be concluded that the photooxidation of vegetable oil is a complex subject. The effect of light on the rate of oxidation can be minimized considerably by using adequate types of packaging in terms of light and oxygen barrier.

1- INTRODUÇÃO

A preservação dos alimentos é de primeira importância em uma sociedade moderna onde, literalmente, milhões de toneladas desses alimentos são preparados, acondicionados, transportados e estocados anualmente. Em muitas situações, o sucesso ou fracasso comercial dos produtos alimentícios depende inteiramente das propriedades de proteção dos materiais que os contêm. Estes deverão ser projetados para proporcionar barreira contra os fatores adversos do meio ambiente. Dentre estes, a energia radiante, seja ultravioleta (UV) ou visível, de fontes luminosas naturais e artificiais, afeta significativamente a estabilidade dos alimentos fotossensíveis.

A luz tem efeito deteriorativo sobre os alimentos, por iniciar e acelerar reações, através de sua ação fotoquímica, reduzindo sua vida útil. Estas reações podem, rapidamente, causar mudanças sensoriais no sabor e cor características dos alimentos. Podem, também, formar produtos indesejáveis e causar perdas econômicas, não somente aos produtores e comerciantes bem como aos consumidores, devido aos odores ("off flavors") formados. Perdas nutricionais, geralmente ocorrem como consequência das reações fotodeteriorativas (KAREL & HEIDELBAUGH, 1975). Segundo KAREL (1971), as principais reações catalizadas pela luz, com importância nutricional, incluem:

- oxidação dos ácidos graxos essenciais de óleos e gorduras;
- destruição de vitaminas lipossolúveis (A,D,E,K);
- destruição das vitaminas hidrossolúveis (riboflavina, tiamina, carotenos, ácido ascórbico, etc.);
- desnaturação de proteínas alimentícias.

Especificamente, a autooxidação dos lipídios por efeito da luz é uma das alterações mais significativas em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. Este efeito se deve à ação da luz, de uma forma direta ou indireta, sobre os ácidos graxos insaturados. O

mecanismo de sua ação ainda não está completamente esclarecido, mas sabe-se, experimentalmente, o seu grande efeito prejudicial. A forma prática de evitar sua ação seria mediante o uso de uma barreira entre a luz e o alimento, ou seja, através de uma embalagem atuando como bloqueio dos raios prejudiciais.

A luz natural (luz solar) e artificial (incandescente e fluorescente), tem efeitos catalíticos sobre a maioria dos alimentos, iniciando ou acelerando as reações fotoquímicas. A absorção de luz ocorre em diferentes faixas do espectro da estrutura molecular do alimento. A absorção desta energia é um processo fotoquímico primário que resulta em uma molécula ativada ($A + h\nu \longrightarrow A^*$), segundo SATTAR & DEMAN (1975). Conforme estes autores, existem outros dois tipos de reações induzidas pela luz, as quais são mais importantes em sistemas naturais do que nas clássicas reações fotoquímicas, a saber:

- a) reação fotossensibilizada, em que as espécies que absorvem a luz não sofrem mudança química permanente;
- b) reação fotoinduzida, em que a energia radiante produz espécies reativas que iniciam uma nova reação.

A sensibilidade à luz depende de vários fatores, tais como: intensidade (que está relacionada com a distância e o ângulo existente entre o alimento e a fonte luminosa), comprimento de onda, tempo de exposição, composição dos alimentos e espectro de transmitância da embalagem.

A fotoxidação de alimentos em embalagens transparentes é uma reação catalizada pela luz. O efeito fotoquímico depende da sensibilidade do alimento e das características da embalagem, as quais determinam a intensidade e a faixa do espectro da radiação.

Quanto ao alimento, sua sensibilidade à luz depende de sua composição, tais como o grau de insaturação dos lipídios, da coloração e pigmentos atuando como sensibilizadores ("sensitizers"), dentre outros fatores específicos. Como consequência,

menor vida útil do alimento fotooxidado será obtida, devido à rejeição organoléptica pelo consumidor.

Fatores de "marketing" demandam o uso de embalagens transparentes, entretanto, artifícios técnicos para minimizar os efeitos da luz são necessários. Exemplos destes incluem o uso de cores menos prejudiciais na pigmentação dos materiais, adoção de diferentes graus de opacidade, uso de aditivos absorvedores de ultravioleta e alterações estruturais na embalagem, através de "design" com maior efeito protetor (SIGNORE, 1968).

OBJETIVOS

Considerando os aspectos levantados acima, a presente pesquisa teve como objetivo principal, estudar e avaliar a influência fotoquímica de diferentes fontes de luz, analisando o grau de oxidação de óleos comestíveis, em função da intensidade da energia incidente e do tempo de exposição. Através destas informações, se pode melhor projetar sistemas de embalagens e estimar a vida-de-prateleira dos produtos em embalagens transparentes. Os objetivos específicos foram:

► Estudar o efeito energético dos comprimentos de onda do espectro visível e UV, (fracionamento espectral de luz fluorescente) na fotooxidação de óleo de soja e de milho, mediante o uso de filtros ópticos do tipo "cut on".

► Estudar o efeito da intensidade da luz na estabilidade dos óleos de soja e de milho, mediante o uso de filtros ópticos de densidade neutra, os quais simulariam a opacidade e/ou metalização dos materiais de embalagem.

► Estudar o grau de proteção ou barreira de garrafas plásticas coloridas, mediante estudos de estabilidade do óleo de soja e milho.

► Estudar o efeito dos absorvedores de ultravioleta (UV) em garrafas plásticas transparentes, na estabilidade fotoquímica dos óleos.

► Estudar o efeito da luz e das garrafas plásticas de policloreto de vinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET), na estabilidade de óleo de soja e milho.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- A ENERGIA RADIANTE

As radiações energéticas, UV e visível, produzem grandes efeitos deteriorativos nos alimentos. A energia radiante se distingue de outras formas de energia em dois aspectos:

- i) sua velocidade de propagação é igual a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s);
- ii) não necessita de um meio tangível para se transmitir.

A energia radiante é classificada de acordo com seu comprimento de onda (nm). As radiações de comprimento de onda mais curtos são chamadas raios cósmicos, seguidos pelos raios gama, raios X, raios ultravioletas, raios visíveis, raios infravermelhos, ondas de rádio e finalmente, radiações de potência linear que são tão grandes que são medidas em quilômetros (SIGNORE, 1968). Os raios visíveis, ou região visível do espectro eletromagnético são definidos em termos da faixa do comprimento de onda ao qual o olho humano é sensível. Esta faixa é de 380nm (violeta/azul) a 750nm (vermelho).

A natureza da luz é dual, ou seja, tem características de partículas e ondas. No início deste século, os cientistas Max Planck e Albert Einstein, propuseram a teoria de que a radiação da luz é composta de pacotes discretos de energia denominados de *quanta*. De acordo com a teoria quântica, a radiação é emitida descontinuamente em unidades discretas chamadas fótons. Cada fóton contém um "quantum" de energia, cujo valor depende do comprimento de onda da radiação conforme a Equação (1).

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu \quad (1)$$

Onde:

ϵ = energia do fóton (erg) $\rightarrow 1 \text{ erg} = 6,242 \times 10^{11} \text{ eV}$;

h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$);

c = velocidade da luz ($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$);

λ = comprimento de onda (cm);

ν = frequência da radiação (c/λ) (s^{-1}).

Da análise da Equação (1), deduz-se que realmente a energia se incrementa com o decréscimo do comprimento de onda, ou seja, a energia é maior para pequenos comprimentos de onda (SIGNORE, 1968).

2.2- INFLUÊNCIA DAS FONTES DE LUZ

O sol e as lâmpadas elétricas são considerados fontes de luz; eles transformam outras formas de energia em energia radiante. Essas fontes de luz emitem energia de comprimentos de onda curta e longa.

As maiores fontes de luz causadoras de problemas durante o processamento, distribuição e venda dos alimentos são: luz solar, lâmpadas fluorescentes especiais ("black light"), lâmpada fluorescente comum, e lâmpada incandescente (GRAVANI, 1985b). STEVONKOVA (1984) realizou pesquisas comprovando que a luz solar tem maior efeito deteriorativo sobre os alimentos do que a luz fluorescente.

2.2.1- LUZ SOLAR

A intensidade da luz solar é dependente, sobretudo, da camada de atmosfera através da qual a luz terá que passar. Seu espectro de distribuição de energia, depende da latitude, hora do dia, estação, altitude, e condições atmosféricas (BRILL, 1980).

A radiação UV, responsável pela deterioração fotoquímica dos alimentos, representa cerca de 6,1% do total da radiação solar

na faixa de 280-400 nm (GUGUMUS,1987).

2.2.2- LÂMPADAS INCANDESCENTES

Cerca de 70-85% da energia da lâmpada de tungstênio transforma-se em calor na região infravermelha, o que é antieconômico como fonte de luz visível. A absorção da energia infravermelha faz esquentar os objetos. Sua eficiência luminosa é baixa, sendo de 12-25 lumens/watt (BRILL,1980).

2.2.3- LÂMPADAS FLUORESCENTES

A fluorescência é um fenômeno no qual uma substância absorve radiação, a um comprimento de onda e irradia a diferente comprimento de onda, usualmente maior. As lâmpadas fluorescentes classificam-se em: "standard" e "deluxe". As lâmpadas "deluxe" reproduzem iluminação melhor do que as lâmpadas "standard". A eficiência da lâmpada fluorescente é de 30-80 lumens/watt (BRILL, 1980).

As lâmpadas fluorescentes ("standard" e "deluxe"), são de dois tipos: quentes ("warm") e frias ("cool"). O termo quente se refere à presença da cor vermelha e tem relativamente mais radiação infravermelha (calor). As lâmpadas frias, produzem menos vermelho e relativamente menos energia infravermelha (BRILL,1980).

As lâmpadas fluorescentes com eficiência luminosa maior que 75-80 lumens/watt, são as melhores e de maior disponibilidade comercial. A quantidade de radiação UV emitida pelas lâmpadas fluorescentes é pequena (0,5%) (SATTAR & DEMAN (1975).

2.2.4- LÂMPADAS ULTRAVIOLETAS

Existem lâmpadas especiais de UV denominadas "lâmpadas UV", com comprimentos de onda maiores que 365 nm e as "lâmpadas germicidas-UV" com comprimentos de onda maiores que 253,7 nm

2.3- PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

O efeito energético pela absorção da luz, foi descrito por Einstein e por Max Planck. Em 1901 Max Planck postulou, de acordo com certas observações experimentais, sobre a radiação dos "corpos negros", que a luz é emitida e absorvida em unidades de energia específica chamada *quanta*. A lei de equivalência fotoquímica, postulada por Einstein, é uma resultante do postulado quântico de Planck (NECKERS, 1967).

A aplicabilidade prática da Lei de Einstein de equivalência fotoquímica, de que uma molécula reage quimicamente por *quanta* absorvido, foi testado e mostrado que várias moléculas reagem idealmente para dar a perda de uma molécula do produto da reação por *quanta* absorvido. NECKERS (1967) afirma que em outras reações químicas, foram encontrados mais de uma molécula de produto por *quanta* de energia absorvida ou, em outras reações, menos que uma molécula .

2.3.1- PROCESSOS FOTOQUÍMICOS PRIMÁRIOS

Os processos primários que envolvem a iniciação da reação fotoquímica, onde se formam os estados excitados devido à absorção da luz, acontecem como resultado direto da absorção de um fóton por uma molécula. Como resultado tem-se uma molécula excitada eletronicamente de acordo com a Equação (2):

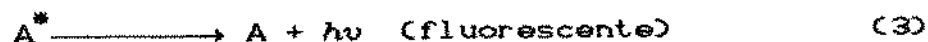


2.3.2- PROCESSOS FOTOQUÍMICOS SECUNDÁRIOS

Os processos fotoquímicos secundários ou processos no

"escuro", acontecem nos intermediários produzidos pelos processos fotoquímicos primários e seguem os seguintes caminhos, conforme SATTAR & DEMAN (1975).

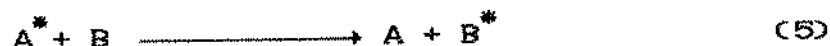
- a) A energia absorvida pode ser parcialmente degradada a calor e reemitida como um fóton de comprimento de onda longa:



- b) A atividade molecular também pode sofrer colisão de segundo tipo. O resultado é uma transferência parcial de energia com o conseqüente aumento de temperatura:

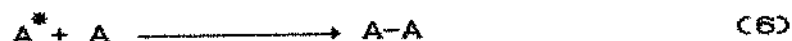


Ou transferir completamente a energia de ativação, formando novas espécies ativas:

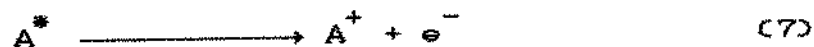


- c) A reação química pode também proceder das seguintes formas:

- 1) Uso direto da energia de ativação pela formação de ligações



- 2) Dissociação de moléculas ativadas em íons, fornecendo a energia absorvida que excede o potencial de ionização



- 3) Dissociação em radicais livres, resultando reações em cadeia:



A energia mínima necessária para excitação eletrônica de moléculas orgânicas é de 30-40 kcal/mol e corresponde a "luz vermelha" (700-800nm). A máxima energia comumente empregada em fotoquímica orgânica corresponde a 140 kcal/mol e corresponde à luz UV (200nm) (NECKERS, 1967).

2.3.3- OUTROS TIPOS DE REAÇÕES FOTOQUÍMICAS

Existem outros dois tipos de reações induzidas pela luz, as quais são mais importantes em sistemas naturais do que as reações fotoquímicas clássicas:

2.3.3.1- REAÇÃO FOTOSSENSIBILIZADA

É uma reação na qual as espécies, fotossensibilizadores (S) ("sensitizers"), que absorvem luz não se submetem a mudanças fotoquímicas permanentes, a saber:



A riboflavina, clorofila, e certos corantes, presentes nos alimentos, são fotossensibilizadores comuns (SATTAR & DEMAN, 1975). Por exemplo na fotoxidação de óleos comestíveis, os fotossensibilizadores podem ser clorofilas ou feofitinas. As reações mediante fotossensibilizadores, podem incluir dissociação, oxi-redução, isomerização *cis-trans*, e cicloadição, dependendo do comprimento de onda, e das ligações energéticas de grupos reativos nas moléculas.

2.3.3.2- REAÇÃO FOTOINDUZIDA

Nesta reação a energia radiante produz espécies reativas, que iniciam outras reações:



2.4- ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS FOTOSSENSÍVEIS

Esta revisão inclui considerações sobre o efeito da luz na estabilidade dos alimentos e o uso de embalagens para ampliar a estabilidade. Os produtos a serem discutidos incluem: leite e produtos lácteos, óleos e gorduras, carne e produtos cárneos, cerveja e vinho, "snacks" e sucos.

2.4.1- LEITE E PRODUTOS LÁCTEOS

2.4.1.1- LEITE

O leite é um alimento geralmente exposto a intensidades de luz que podem causar considerável fotodegradação em seus constituintes. Esta exposição pode produzir mudanças no sabor, como também perdas de vitamina A, riboflavina e vitamina C (GRAVANI, 1986).

A metionina e a riboflavina, sob a influência da luz, produzem 3-metiltiopropional (metional). O metional assim produzido é capaz de modificar o sabor do leite, mesmo em baixas concentrações de 50 ppb (ALLEN & PARKS, 1975; DIMICK, 1983). Este efeito foi anteriormente detectado em leite acondicionado em garrafas de vidro por PATTON (1954).

O leite é afetado principalmente por luz com comprimentos de onda abaixo de 500 nm. "The International Dairy Federation (IDF)" recomenda que o material de embalagem para leite deva ter no máximo 8% de transmitância a 500nm e 2% a 400nm.

2.4.1.2- QUEIJO

Num estudo conduzido por DEGER & ASHOOR (1987), sob condições controladas de laboratório com fontes de 538, 1614 e 5380 lux, amostras de "colby", mussarela e "cheddar", mediante análise sensorial, apresentaram mudanças em 12 dias de estocagem. Diferentes intensidades de luz, tipos de embalagens e espessura do queijo foram testadas e verificou-se alterações nos teores de riboflavina e na coloração.

2.4.1.3- MANTEIGA

A oxidação fotocatalítica da manteiga é acompanhada através da medida de peróxidos. Os autores observaram que os valores de peróxido foram maiores na superfície do que no interior das barras de manteiga (FOOLEY & COONEY, 1978).

SATTAR (1984) sugere o uso do polietileno (PE) translúcido de cor marrom como alternativa adequada ao alumínio que é mais caro, porém, muito utilizado em embalagens de manteiga.

2.4.2- ÓLEOS E GORDURAS

A exposição à luz solar e/ou luz fluorescente acelera a degradação de óleos e gorduras e de alimentos gordurosos (GRAVANI, 1986). Estes alimentos podem parecer rançosos como resultado da oxidação, sendo estes produtos também afetado pelo calor, por enzimas ou por metais (LABUZA, 1971).

A revisão da fotoxidação de óleos e gorduras encontra-se no item 2.5.

2.4.3- CARNE E PRODUTOS CÁRNEOS

Existe polêmica sobre quais comprimentos de onda da luz causam os maiores danos nestes alimentos. Algumas pesquisas demonstraram que o espectro completo da luz é responsável pela deterioração, enquanto outros afirmam que somente a faixa da radiação UV é a responsável. Em face a essas controvérsias, cada produto cárneo deverá ser examinado com relação ao ataque específico provocado pela luz (SACHAROW, 1969).

2.4.3.1- CARNE FRESCA

Está comprovado que a luz incidente pode ser um fator efetivo na deterioração da cor da carne fresca. A extensão do efeito é dependente do comprimento de onda, da intensidade da luz, do tempo de exposição, da temperatura, da pressão do oxigênio, do pH da carne e da presença de íons metálicos livres (SOLLBERG, 1970).

A fotoxidação da oximioglobina e da metamioglobina é o processo responsável pela descoloração da carne fresca e congelada induzida pela luz; há grande dependência do comprimento de onda da luz, sendo a luz UV em particular a mais efetiva na descoloração da carne fresca (BERTELSEN & SKIBSTED, 1987).

SOLLBERG (1970) verificou que a luz visível de qualquer comprimento de onda provoca um pequeno mas significativo incremento da concentração dos pigmentos heme oxidados, independente da temperatura e do tempo de estocagem quando superior a 48 horas.

2.4.3.2- CARNE CONGELADA

Comprimentos de onda de 560-630nm (amarelo e parte do laranja) parecem ser responsáveis pela degradação da cor da carne congelada. Carne congelada estocada sob luz fluorescente vermelha mantém uma maior estabilidade da cor (TOWNSEND & BRATZLER, 1958).

2.4.3.3- CARNES CURADAS

A qualidade da carne curada é bem afetada pelo efeito da luz (SACHAROW, 1969). Produtos como presunto, salame, pernil de porco, carnes defumadas, salsichas e outros similares sofrem uma mudança mais rápida da cor pela luz em relação à carne fresca. Estes produtos geralmente contêm, nitritos que combinam com os pigmentos naturais da carne, sob acidez suave e condições reduzidas para formar os pigmentos nitroso-mioglobina (óxido-nítrico-mioglobina) que dão a cor rosada característica, porém fotolábil. Sob o efeito do calor, o nitroso-mioglobina é convertido a um pigmento desnaturado lizado denominado dinitrosilmiocromo, o qual é composto de duas moléculas de óxido nítrico e um íon central de miocromo. Os pigmentos nitroso-mioglobina, sob exposição à luz e em presença do oxigênio, são convertidos a metamioglobina de cor marrom. A estabilidade deste pigmento é mantida com embalagens a vácuo, feitas de filmes pouco permeáveis ao oxigênio, ou quando se utiliza embalagens de materiais opacos (GRAVANI, 1986).

2.4.4- SUCOS E PRODUTOS DE FRUTAS

O suco de laranja perde o ácido ascórbico e sofre mudanças de sabor por ação da luz na presença de oxigênio. Sua deterioração é maior quando está acondicionado em embalagens de vidro e de plástico ao ser comparada com embalagens de cartão. Mudanças de sabor nos produtos embalados em embalagens de cartão, possivelmente, devem-se ao crescimento microbiano e não ao efeito da luz (AHMED & WATROUS, 1976).

2.4.5- CERVEJA E VINHO

Quando a cerveja está exposta à luz, desenvolve-se um indesejável sabor e odor chamado "sunstruck" (sabor devido à insolação) e, por isso, a maior parte da cerveja é engarrafada em recipientes com barreira à luz. O sabor induzido pela luz é causado quando constituintes do lúpulo, usados na cerveja, reagem com produtos de desdobramento de aminoácidos que contêm sulfeto (GRAVANI, 1986).

GRAVANI (1986) indica ainda que os vinhos tintos podem mudar de cor pela ação da luz, causando mudanças na aceitabilidade pelos consumidores. A sensibilidade à luz depende do tipo de vinho e da cor da garrafa no qual está acondicionado.

2.4.6- PRODUTOS TIPO "SALGADINHOS" ("SNACKS")

Os salgadinhos ("snacks"), preparados por fritura em óleos, são suscetíveis à fotodegradação e desenvolvimento de sabores e odores estranhos, pelo efeito da luz. Estes, quando acondicionados em embalagens opacas retêm mais a qualidade do que os contidos em embalagens transparentes (GRAVANI, 1986).

As batatas fritas, tipo "chips" em embalagens, são altamente suscetíveis à oxidação. A luz afeta o sabor e o odor dos "chips", devido à fotoxidação do óleo de fritura remanescente, cuja reação é favorecida pela grande área exposta (KUBIAK *et alii*, 1982).

QUAST *et alii* (1972) observaram que, a 37°C, a luz artificial difusa acelera grandemente a velocidade de consumo de oxigênio em batata frita.

2.5- ÓLEOS COMESTÍVEIS

A diferença entre óleos e gorduras consiste, basicamente, na sua aparência física. As gorduras apresentam aspecto sólido e os óleos forma líquida. A resolução Nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão se encontra abaixo de tal temperatura. O termo gordura, contudo, é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem maior significância. O termo azeite é usada somente para os óleos provenientes de frutos, como por exemplo: azeite de oliva, azeite

de dendê, etc.

2.5.1- CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS

2.5.1.1- ÓLEO DE SOJA

O grão de soja, *Glycine max*, é um dos mais antigos produtos agrícolas que o homem conhece. Na atualidade, a soja domina o mercado mundial de proteína vegetal e de óleo comestível. O conteúdo de óleo na soja é de 18-20%.

De acordo com a Resolução Nº 22/77, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, os óleos e gorduras deverão atender, essencialmente às características abaixo indicadas:

1. Acidez (em ácido oléico)	% (p/p) MÁXIMO
-óleo ou gordura virgem, exceto dendê	2,0
-óleo ou gordura refinado	0,3
2. Índice de Peróxido	meq/kg de óleo ou gordura MÁXIMO
-óleo ou gordura virgem	20,0
-óleo ou gordura refinado	10,0

De acordo com a Resolução Nº 22/77, da CNNPA, o óleo de soja deve ter as seguintes características de identidade:

- a) Densidade relativa (a 20°C): 0,919-0,925
- b) Índice de saponificação (mg KOH/g): 189-198
- c) Índice de iodo (Wijs): 120-143
- d) Índice de refração a 40°C: 1,467-1,469
- e) Matéria insaponificável máx. % p/p: 1,5

O CODEX ALIMENTARIUS (1989) recomenda a seguinte composição de ácidos graxos para óleo de soja, conforme Tabela 1.

Tabela 1- Composição de ácidos graxos do óleo de soja

ÁCIDO GRAXO	(%)
C < 14	< 0,1
C14:0	< 0,5
C16:0	7,0-14,0
C16:1	< 0,5
C18:0	1,4-5,5
C18:1	19,0-30,0
C18:2	42,0-62,0
C18:3	4,0-11,0
C20:0	< 1,0
C20:1	< 1,0
C22:0	< 1,0

FONTE: CODEX ALIMENTARIUS (1989)

O óleo de soja, não obstante ser o de maior consumo mundial, apresenta em sua composição de ácidos graxos, teor adverso de ácido linolênico, que varia de 2 a 13% (ERICKSON, 1983).

A presença deste ácido implica em redução de estabilidade oxidativa e perda de qualidade organoléptica (FRANKEL, 1983). Os teores médio de ácido linolênico encontrados em variedades brasileiras estão ao redor de 5% (PEREIRA *et alii*, 1991).

Recentes dados estatísticos revelam que a maior parte da produção mundial de óleos e gorduras vegetais é dominada por soja e canola, portadores de altos teores de ácido linolênico (OIL WORLD, 1989).

2.5.1.2- ÓLEO DE MILHO

O milho (*Zea mays*, Linneus) está classificado como uma planta monocotiledônea, pertencente à família das gramíneas (INGLETT, 1970). O milho constitui-se num dos mais importantes cereais cultivados no mundo, sendo superado em produção apenas pelo trigo e arroz (ROSENTHAL, 1988).

A produção brasileira de milho na safra 1989/90, segundo a

Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em junho, foi de 22.000.000 de toneladas, sendo a região centro-sul do país responsável por 92% da colheita nacional. O Brasil, apesar da elevada produção, apresenta baixo índice de produtividade agrícola, mas é a cultura mais extensamente cultivada no território nacional (ROSENTHAL, 1988).

A composição química do milho varia de acordo com o genótipo do cultivar utilizado, com o tipo de solo, clima e disponibilidade de nutrientes para a planta no estágio de maturação do grão (FANCELLI, 1981). O milho comum é um alimento com baixo teor de proteínas e alto teor de carboidratos. O principal carboidrato encontrado no milho é o amido, que perfaz mais de 70% do grão, sendo 27% do amido composto por amilose e 73% composto por amilopectina. Os lipídios constituem outro importante componente do milho, perfazendo cerca de 5% do grão, 85% dos quais são encontrados no germe. O teor de proteínas se situa em torno de 10%, sendo a maior parte localizada no endosperma (HAUMANN, 1985).

Com relação às vitaminas, o milho amarelo pode ser considerado como uma fonte razoável de pró-vitamina A, proporcionando um valor de vitamina de aproximadamente 490 UI por 100 gramas. Entretanto, o milho branco praticamente não tem essa pró-vitamina (MERTZ, 1970). Essa diferença se deve à presença de carotenos, pigmentos pertencentes à classe dos carotenóides, e precursores da vitamina A, equivalendo a cerca de 22 mg/kg no milho amarelo e que inexiste no milho branco. Deve-se salientar que parte dos pigmentos amarelo-alaranjados presentes no milho amarelo são constituídas por xantofilas, embora sem atividade vitamínica (WRIGHT, 1987).

O óleo de milho encontra-se concentrado no germe do grão. Devido a sua favorável composição, em termos de ácidos graxos essenciais, é considerado de alta qualidade.

O CODEX ALIMENTARIUS (1989) recomenda a seguinte composição de ácidos graxos para óleo de milho, conforme Tabela 2.

Tabela 2- Composição de ácidos graxos do óleo de milho

ÁCIDO GRAXO	(%)
C12:0	< 0,3
C14:0	< 0,3
C16:0	9,0-14,0
C16:1	< 0,5
C18:0	0,5-4,0
C18:1	24,0-42,0
C18:2	34,0-62,0
C18:3	< 2,0
C20:0	< 1,0
C20:1	< 0,5
C22:0	< 0,5
C24:0	< 0,5

FONTE: CODEX ALIMENTARIUS (1989)

O óleo de milho é rico em ácido linoléico, e apresenta baixo nível de ácido linolênico (< 2,0%), que lhe confere boa estabilidade oxidativa.

De acordo com a Resolução Nº 22/77, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, o óleo de milho deve ter as seguintes características de identidade:

- a) Densidade relativa (a 20°C): 0,917-0,925
- b) Índice de saponificação (mg KOH/g): 187-195
- c) Índice de iodo (Wijs): 108-116
- d) Índice de refração a 40°C: 1,464-1,467
- e) Matéria insaponificável máx. (% p/p): 2,8

2.5.2- ALTERAÇÕES NOS ÓLEOS COMESTÍVEIS

Em geral, os lipídios são substâncias instáveis, que podem sofrer alterações por quatro vias: hidrólise, reversão, polimerização e rancidez (SATTAR & DEMAN, 1975).

2.5.2.1. HIDRÓLISE OU LIPÓLISE

A ação de determinadas enzimas, de altas temperaturas e de reações químicas, rompe a ligação éster dos lipídios, formando-se ácidos graxos e glicerol, fenômeno conhecido também como lipólise, rancidez lipolítica ou hidrolítica (DUGAN, 1985).

Métodos objetivos para estimar ou medir a extensão da hidrólise são baseados na medida do conteúdo de ácidos graxos livres e o índice de acidez (GOMEZ-PIÑOL & DE LA TORRE-BORONAT, 1989).

2.5.2.2. REVERSÃO

Alguns óleos desenvolvem sabores e odores estranhos, inclusive a baixos índices de peróxidos. Alguns lembram o de feijão, manteiga, peixe ou pintura, e são característicos nos óleos de soja - tanto natural como hidrogenados. Este fenômeno é conhecido como reversão de sabor, e no caso do óleo de soja lembra sabores e odores de pepinos, melões, avelãs rançosas, limões, batatas, aldeídos graxos ou aromáticos (HOFFMAN, 1961).

2.5.2.3. POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros podem ser formados pela reação entre os ácidos graxos ou pela ruptura dos mesmos. O calor, a oxidação e a presença de radicais livres ou catalizadores são fatores que produzem a polimerização dos ácidos graxos insaturados (SATTAR & DEMAN, 1975). Os polímeros são compostos de alto peso molecular que alteram a qualidade dos óleos e gorduras. Mudanças na viscosidade, perda da eficiência de transporte de calor e diminuição da estabilidade, são alguns dos efeitos da polimerização no óleo (LILLARD, 1983).

2.5.2.4- RANCIDEZ OXIDATIVA

A rancidez oxidativa ou oxidação, pode ocorrer por via enzimática, pela ação das enzimas lipoxigenases ou por via não

enzimática, denominada autooxidação ou fotooxidação (HAMILTON, 1983). Ambas as vias se iniciam com a formação de radicais livres (teoria dos radicais de Farmer) e, a partir deles, formam-se os peróxidos por ação do oxigênio molecular sobre os mesmos. As reações diretas e colaterais da oxidação podem causar efeitos no valor global do alimento (Figura 1), segundo GOMEZ-PIÑOL & DE LA TORRE-BORONAT, 1989. Por causa de seu maior impacto sobre os óleos e gorduras, a fotooxidação será discutida com maior amplitude.

ALTERAÇÃO SENSORIAL		ALTERAÇÃO NUTRICIONAL
-Mudanças no aroma -Formação de voláteis indesejáveis -Escurecimento -Mudanças texturais -Formação de sabores atípicos	EFEITOS DA OXIDAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS	-Oxidação das vitaminas lipossolúveis (A e E) -Redução da disponibilidade da lisina e de outros aminoácidos -Diminuição da energia metabolizável -Formação de compostos potencialmente tóxicos

FONTE: GOMEZ-PIÑOL & DE LA TORRE-BORONAT (1989)

Figura 1. Efeitos da oxidação dos lipídios nos alimentos

2.6- FOTOXIDAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os alimentos gordurosos e os lipídios em geral, alteram-se fundamentalmente por ação do oxigênio sobre os ácidos graxos insaturados. A oxidação de óleos e gorduras é conhecida como autooxidação, devido ao fato de que o grau da mesma aumenta na medida em que progride a reação (BELITZ & GROSCH, 1986; DUGAN, 1985).

Estudos em sistemas modelos, revelaram que a velocidade da autooxidação é afetada pela composição de ácidos graxos, grau de insaturação, presença e atividade dos pro-oxidantes e antioxidantes, pressão parcial do oxigênio, natureza da superfície que está sendo exposta ao oxigênio e as condições de estocagem (temperatura, luz, conteúdo de umidade, etc.). (BELITZ & GROSCH, 1986).

A teoria da oxidação dos lipídios foi formulada por Farmer há mais de trinta anos (HOLM *et alii*, 1957). De acordo com esta teoria, o oxigênio ataca ácidos graxos insaturados não conjugados, produzindo radicais livres no grupo α -metileno.

A região envolvida no processo oxidativo inclui uma dupla ligação e o respectivo carbono α -metilênico (SHERWIN, 1978).

O processo de oxidação é essencialmente uma reação em cadeia induzido por radicais livres, divididos em: iniciação ou formação de radicais livres, propagação ou reação dos radicais livres entre eles mesmos, terminação ou constituição de produtos estáveis (Figura 2) (PAUL *et alii*, 1972; FARMER *et alii*, 1942; BOLLAND, 1949).

2.6.1- ETAPA DE INICIAÇÃO

Estudos em sistemas-modelo, revelaram que principalmente dois grupos diferentes de reações estão envolvidos na etapa de iniciação da autooxidação. O primeiro grupo está restrito às reações iniciais, onde é exigida a superação de barreiras de

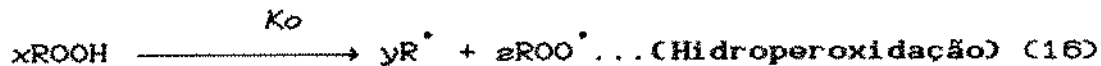
energia pela reação da molécula de oxigênio com um ácido graxo insaturado. Este primeiro grupo de reações inclui a oxidação fotossensibilizada (fotooxidação) e a oxidação por lipoxigenases. Destas reações provêm os "primeiros" hidroperóxidos elementares, depois eles serão convertidos em radicais livres (Figura 2) (PAUL *et alii*, 1972; BELITZ & GROSCH, 1986).

O período inicial, de velocidade de oxidação relativamente baixa, é também denominado período de indução. O período de indução e a elevação da velocidade de reação do ácido oléico, linoléico e linolênico, são fenômenos que podem ser explicados segundo FARMER *et alii* (1942) e BOLLAND (1949), quando propuseram o mecanismo da autooxidação para ácidos graxos insaturados baseados em que a oxidação se procede por um mecanismo seqüencial de reações em cadeia de radicais livres.

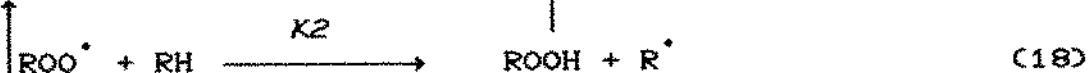
A etapa de iniciação fotooxidativa não está completamente esclarecida. Nesta etapa, a luz atua mediante vários mecanismos, de forma direta e indireta. RADTKE *et alii* (1970) descobriram que a ação da luz é a maior causa na deterioração de óleos e gorduras, e que a ação fotoquímica é dependente dos comprimentos de onda. Os mecanismos propostos para esta fase de iniciação podem se dividir por ação direta da energia (luz) e por meio da ação do oxigênio singlete.

A duração do período de indução e velocidade de oxidação depende, entre outros fatores, da composição de ácidos graxos dos lipídios (Tabela 3). Existindo mais grupos alílicos, o período de indução será mais curto e a velocidade de oxidação mais rápida (BELITZ & GROSCH, 1986).

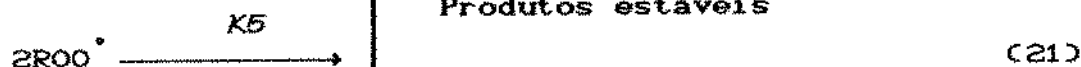
INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO



Produtos estáveis

Onde:

- RH = triglicerídeo
- $R^\bullet$ = radical triglicerídico
- O_2 = oxigênio molecular
- $ROO^\bullet$ = radical peróxido
- $ROOH$ = molécula de hidroperóxido
- AH = antioxidante
- $K_0 \dots K_6$ = constante da reação
- x, y, z = balanço da reação
- $h\nu$ = energia radiante
- $H^\bullet$ = hidrogênio ativo

FONTE: PAUL *et alii* (1972)

Figura 2. Etapas da fotooxidação de lipídios

Tabela 3. Período de indução e velocidade relativa da oxidação para ácidos graxos a 25°C

ÁCIDO GRAXO*	Nº DE GRUPOS ALÍLICOS	PERÍODO DE INDUÇÃO (h)	VELOCIDADE DE OXIDAÇÃO**
Esteárico C 18:0	0	--	1
Oléico C 18:1 (9)	1	82,00	100
Linoléico C 18:2 (9, 12)	2	19,00	1.200
Linolênico C 18:3 (9, 12, 15)	3	1,34	2.500

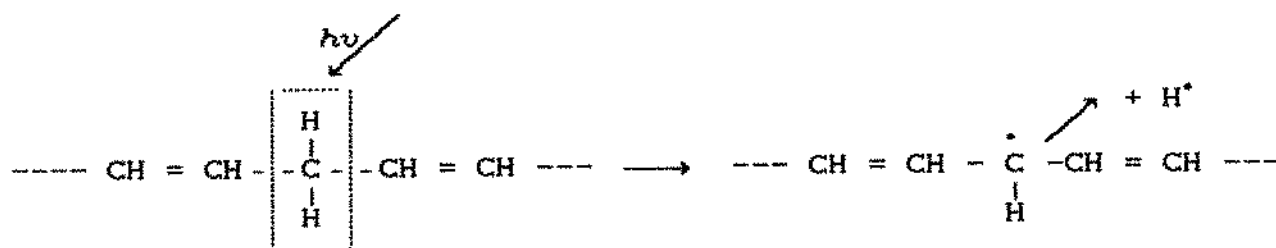
FONTE: BELITZ & GROSCH (1986).

(*) : Dupla ligação no carbono: 9, 12 ou 15

(**): Velocidade relativa para os insaturados (1:12:25 vezes)

2.6.1.1. FOTOXIDAÇÃO DIRETA

Segundo BECKER (1960), a luz pode atuar diretamente sobre os ácidos graxos e formar radicais livres. A energia em forma de luz é absorvida pelo ácido graxo e provoca a separação de um átomo de hidrogênio adjacente a uma dupla ligação (carbono α -metilênico), formando um radical livre. A representação de um fragmento da cadeia do ácido linoléico (C18:2) permite visualizar a situação de alguns agrupamentos críticos como:



O grupo metileno tem maior densidade eletrônica apresentando uma certa tendência de liberar um hidrogênio que sai com seu elétron de ligação, dando origem a um radical.

PAUL *et alii* (1972) afirmaram que a luz tem energia necessária para estimular a reação dos triglicerídios, sobretudo na faixa de 350 a 500 nm de luz fluorescente. Na luz solar o estímulo ainda é maior em função dos comprimentos de onda serem menores, até 230 nm. Estes comprimentos de onda estimulam a formação de radicais livres, em pequenas quantidades, e posteriormente com estes, dão início à reação autocatalítica.

Segundo PAUL *et alii* (1972), as reações em cadeia que produzem radicais livres por efeito da radiação luminosa, seguem basicamente dois caminhos de acordo com a Figura 2:

i) através da absorção de energia radiante por uma molécula de triglicerídio em forma de *quantum* de luz, produzindo radicais livres $R^{\bullet}$. A iniciação por este mecanismo se denomina fotoxidação;

ii) através da ruptura das moléculas de hidroperóxidos.

a) INICIAÇÃO POR FOTOXIDAÇÃO SEM DEGRADAÇÃO DE HIDROPERÓXIDOS

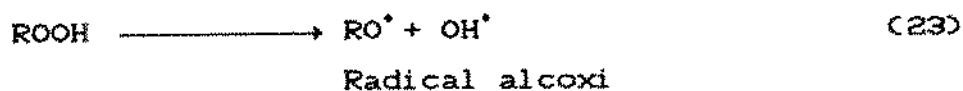
A reação (15) de início ocorre exclusivamente como uma reação fotoquímica direta pela absorção de luz. A reação de iniciação (16), não desempenha papel importante, porque não existem hidroperóxidos que se possam medir, ou seja, a formação de radicais triglicerídios e radicais peróxido é zero (PAUL *et alii*, 1972).

b) OXIDAÇÃO AUTOCATALÍTICA FOTOINDUZIDA COM DEGRADAÇÃO DE HIDROPERÓXIDOS

Esta se diferencia da oxidação puramente fotoquímica (não autocatalítica) pelo fato de se alcançar o estágio de propagar,

através da formação suficiente de radicais. A oxidação apresenta propriedade autocatalítica devido à formação de hidroperóxidos e sua característica é formar radicais triglicerídios e radicais peróxido, por quebra dos hidroperóxidos, os quais correspondem a reações (16) e (18) da Figura 2, e permitem a formação de novas reações em cadeia.

A degradação de hidroperóxidos é independente da formação fotoquímica de radicais $R^{\bullet}$ (19). Na presença de luz ocorrem as duas reações (19) e (20) em cadeia, simultaneamente. No escuro, acontece somente a reação (20). Alguns autores denominam estas reações de *iniciação secundária*, motivada essencialmente pela decomposição de hidroperóxidos. Esta decomposição pode ser "mono" e "bimolecular", segundo a concentração de hidroperóxidos. As energias de ativação delas são elevadas, porém são reduzidas pela ação da luz. No caso de monomolecular, acontece de duas maneiras (23) e (24):



No caso da decomposição bimolecular, intervém um dímero de peróxido (25):



2.6.1.2- FOTOXIDAÇÃO POR OXIGÊNIO SINGLETE

A formação do radical livre, pela separação do hidrogênio adjacente à dupla ligação ou à adição direta do oxigênio molecular

(triplete) ao ácido graxo, exige grande quantidade de energia. Segundo LABUZA (1971), é incerto que ocorra a ação direta da luz em condições normais de estocagem, porque é necessário uma grande energia de ativação (35-65 kcal/mol).

A quantidade de energia poderá ser menor se o oxigênio estiver num estado mais energético. Para explicar o efeito fotoquímico da luz, propõe-se mecanismos de oxidação com a participação dos fotossensibilizadores, que são substâncias cromóforas presentes no óleo, como corantes e pigmentos naturais (clorofila, feofitinas, mioglobinas, porfirinas e outras) que absorvem fortemente a luz visível próxima ao UV, acumulando energia (CARLSSON *et alii*, 1976).

A formação de hidroperóxidos como resultado da reação do oxigênio com os lipídios exige uma mudança total no *spin* dos elétrons ("total elétron *spin*"), uma vez que os hidroperóxidos e os lipídios estão em estado singlete, enquanto que o oxigênio está em estado triplete. A conversão do oxigênio triplete a oxigênio singlete é normalmente feita por sensibilizadores que estão presentes em tecidos de plantas e animais (CORT, 1974).

TERAO & MATSUSHITA (1977) verificaram que a oxidação fotossensibilizada não é inibida pelo butilhidroxitolueno (BHT) ("free radical stopper"), mas sim pelos β -carotenos ("singlete-oxygen-quencher"). Estes resultados indicam que a oxidação por oxigênio singlete é diferente da oxidação por ar (autooxidação).

O oxigênio, na presença de uma substância fotossensibilizadora, absorve energia na forma de luz e passa ao estado "singlete". Nesse estado, o oxigênio pode reagir com um ácido graxo e formar hidroperóxido e, logo em presença de um catalizador (metais), produzir radicais livres (CARLSSON *et alii*, 1976).

Com o fim de entender a fotoxidação fotossensibilizada e sua diferença da autooxidação, é necessário conhecer a configuração eletrônica dos níveis de energia do orbital molecular do

oxigênio. Na Figura 3, são apresentados os seguintes níveis de energia correspondentes a $^3\Sigma^-_g$, $^1\Delta^+_g$ e $^1\Sigma^+_g$. A notação pelo orbital molecular de O_2 é:



No estado fundamental o oxigênio é encontrado na forma triplete (3O_2). O termo $(\pi^* 2p)^2$ é considerado para dois elétrons não pareados no oxigênio molecular. Eles são os dois orbitais disponíveis antiligante π : $\pi^* 2p_y$ e $\pi^* 2p_z$. Os dois elétrons somente ocupam esses orbitais. O momento angular resultante dos elétrons não pareados, tem três componentes, definindo o termo "triplete". Quando os elétrons são pareados o momento angular não pode se decompor, logo este representa o estado singleto (BELITZ & GROSCH, 1986).

No estado triplete o oxigênio reage preferencialmente com radicais, por exemplo, moléculas que tenham um elétron não pareado. Em contraste direto, reações do oxigênio em estado triplete, com moléculas as quais possuem todos os elétrons pareados, como no caso de ácidos graxos, são impedidas pelo "spin barreira". Por esta razão a energia de ativação é tão alta (35-65 kcal/mol), impedindo que a reação (26) aconteça de forma normal (LABUZA, 1971).



Como os ácidos graxos (RH) e hidroperóxidos (ROOH) também se encontram no estado singleto, o oxigênio no mesmo estado tem capacidade para reagir diretamente, sem troca de *spin* e, portanto, com conservação de energia (DUGAN, 1985).

LABUZA (1971) comprovou que o oxigênio singleto reage de 10^3 a 10^4 vezes mais rápido que o oxigênio triplete, estudando o metil linoleato. Na fotoxidação, o oxigênio singleto reage diretamente com a dupla ligação ocorrendo, conseqüentemente, deslocamento dessa dupla e mudança da configuração de *cis* para *trans* (GUNSTONE, 1984).

O segundo estado do oxigênio singlete 2 ($^1\Sigma_g^+$), tem uma vida muito mais curta do que o estado singlete 1, pelo consumo de 37 kcal/mol, porém não tem importância na oxidação dos óleos e gorduras. Assim, o termo oxigênio singlete estará subsequentemente referido ao estado $^1\Delta_g$, (DURAN,1981).

ELÉTRONS EM ORBITAIS					
MOLECULARES:		$(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\sigma_2)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^2$			
		ORBITAL - π^* MOLECULAR (a)		TEMPO DE VIDA (segundos)	
		$2p_y$	$2p_x$	FASE GASOSA	FASE LÍQUIDA
	2. ESTADO SINGLETE ($^1\Sigma_g^+$)			7-12	10^{-9}
	37 kcal/mol				
	1. ESTADO SINGLETE ($^1\Delta_g^+$)			$3-10^3$	^(b) $10^{-1} - 10^{-3}$
	22 kcal/mol				
	●ESTADO TRIPLETE ($^3\Sigma_g^-$) ORIGINAL			∞	∞

(a): Elétrons nos orbitais: $2p_x$ e $2p_y$

(b): Dependente do solvente, por exemplo: $2\mu s$ em água, $20\mu s$ em D_2O e $200\mu s$ em metanol

FONTE: BELITZ & GROSCH,1986

Figura 3. Configuração dos elétrons em uma molécula de oxigênio

Ainda na Figura 3 se observa que o oxigênio vai do estado triplete (3O_2) ao estado singlete 1 ($^1\Delta_g$), de vida curta, pelo consumo de 22 kcal/mol de energia. Os únicos elétrons inicialmente não pareados são pareados no orbital antiligante $\pi^* 2p_y$. Na reação com ácido oléico o oxigênio singlete 1, ataca a dupla ligação 9-10, gerando dois monohidroperóxidos, os isômeros 9- e 10- (BELITZ & GROSCH, 1986).

As reações de fotoxidação com oxigênio singlete são de importância comercial, quando o oxigênio singlete é gerado dentro dos alimentos ou embalagens; a ausência de oxigênio singlete implica em que a autooxidação dos lipídios se dá por radicais livres (CARLSSON *et alii* 1976).

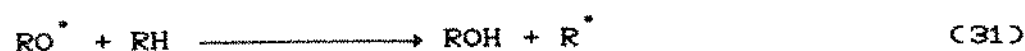
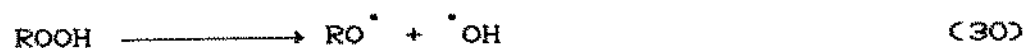
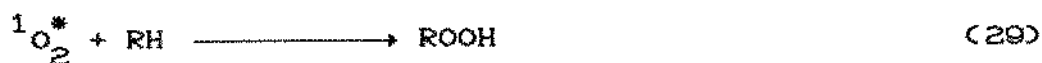
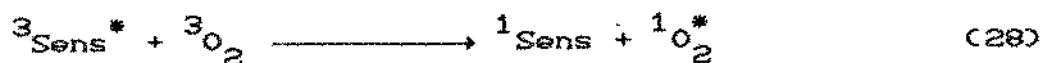
Os sensibilizadores ("sens") possuem dois tipos de estados eletrônicos excitados, os singletes ($^1sens^*$) e tripletes ($^3sens^*$). O estado triplete normalmente é de vida média mais longa do que o singlete. Os sensibilizadores mais efetivos são aqueles que têm estados tripletes de vida média longa e rendimento quântico alto. Muitos corantes e pigmentos (clorofila, hematoporfirina e flavinas) e alguns hidrocarbonetos são sensibilizadores eficazes. A maioria destes compostos absorvem luz visível ou próximo do UV, assim estes comprimentos de onda são normalmente eficientes para oxidações fotossensibilizadas (DURAN, 1981).

De acordo com a forma de reação, existem dois tipos de sensibilizadores:

-Sensibilizadores do TIPO-I: são aqueles que uma vez ativados pela luz ($sens^*$), reagem diretamente com o substrato, gerando radicais livres. Logo estes desencadeiam os processos de oxidação (CHAN & COXON, 1987).

-Sensibilizadores de TIPO-II: os sensibilizadores no estado triplete ativado interagem com o oxigênio triplete e produzem oxigênio excitado singlete (DURAN, 1981).

A formação dos fotossensibilizadores e a fotoxidação de óleos pode ser expressa como segue (FRANKEL, 1980):



Onde:

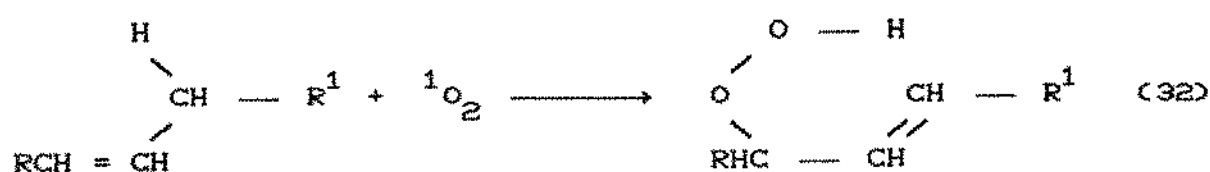
Sens : sensibilizador triplete
 ${}^1\text{Sens}^*$: sensibilizador singlete excitado
 ${}^1\text{Sens}$: sensibilizador singlete
 ${}^3\text{Sens}^*$: sensibilizador triplete excitado
 ${}^3\text{O}_2$: oxigênio triplete
 $h\nu$: energia radiante em fótons
 ${}^1\text{O}_2^*$: oxigênio singlete
 RH : ácido graxo insaturado
 ROOH : hidroperóxido de ácido graxo
 $\text{RO}^\cdot$ e $\text{R}^\cdot$: radicais livres

Em geral, os ácidos graxos insaturados sofrem reações por sensibilizadores de TIPO-II, onde o sensibilizador em estado triplete é excitado pela energia da luz ao estado singlete, passando através de um intersistema cruzado ("intersystem crossing") a um estado triplete ativado. A energia logo é transferida do sensibilizador triplete ao oxigênio para produzir oxigênio singlete excitado, por um mecanismo denominado interconversão intramolecular (27) e (28), perdendo a energia de radiação.

Segundo LUNDBERG (1962), o mecanismo da oxidação fotoquímica é diferente da que envolve a autooxidação ordinária. No caso da fotoxidação, a quantidade de hidroperóxidos formados é proporcional

à quantidade de luz absorvida.

Na reação fotoquímica representada pela equação (32), o oxigênio singlete reage diretamente com os ácidos graxos insaturados para formar os hidroperóxidos, pelo mecanismo de ciclo-adição (BELITZ & GROSCH, 1986). Esta reação envolve um peroxirano intermediário, com o qual o oxigênio singlete reage em ambos finais das ligações C=C, abstraindo um próton alílico. Conseqüentemente, uma nova ligação é formada entre a posição alílica e o final oposto ao da ligação C=C, formando um hidroperóxido alílico onde a dupla ligação fica alterada (HAMILTON, 1983; CHAN & COXON, 1987).



A fotoxidação por sensibilizadores é uma reação muito mais rápida que a autooxidação (Tabela 4). GUNSTONE (1984) afirma que a reação mais lenta de autooxidação é iniciada por hidroperóxidos, produzidos pela fotoxidação, catalizada por traços de pigmentos deixados no óleo depois do branqueamento.

Tabela 4- Velocidade relativa da oxidação

	18:1	18:2	18:3
AUTOXIDAÇÃO	1	12	25
FOTOXIDAÇÃO	3×10^3	40×10^3	70×10^3

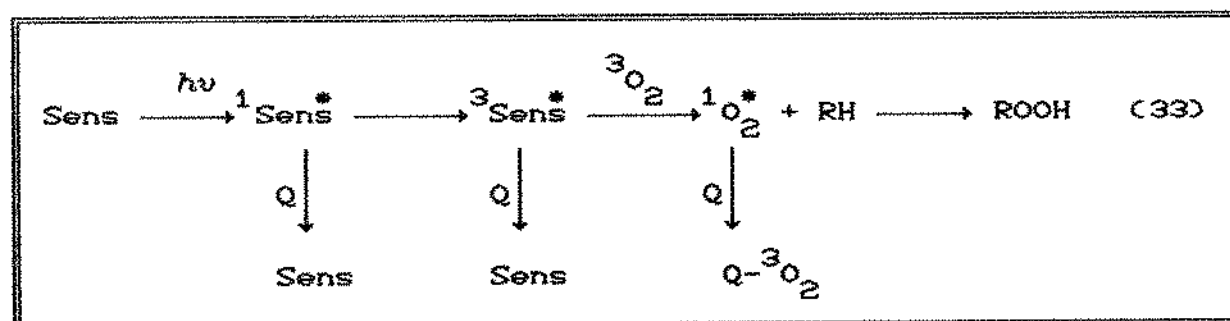
FUENTE: GUNSTONE (1984) e BELITZ & GROSCH (1986).

LEO (1983) considera que pode ocorrer os dois mecanismos da ação da luz simultaneamente (direta e indireta), a saber, um ácido

graxo forma um radical livre por um quanta de luz, através de um átomo de hidrogênio ou retirada de um elétron, o qual procede em ausência do oxigênio molecular. Em seguida, o radical livre reage com o oxigênio singlete para formar o radical peróxido, o qual reage rapidamente com uma posição insaturada, para formar o hidroperóxido e um radical livre que continua a reação em cadeia.

A oxidação de óleos insaturados por comprimentos de onda maiores que 340nm não são retardados pelos antioxidantes conhecidos como captadores ("scavengers") de radicais livres, mas são retardados pelos supressores energéticos ("quenchers") de 1O_2 (CARLSSON et alii, 1976; GUNSTONE, 1984). A formação de oxigênio singlete também é inibida por um supressor. O esquema geral da Figura 4, explica a fotoxidação de um ácido graxo insaturado RH, que reage exclusivamente com oxigênio singlete (DURAN, 1981).

O supressor (Q) pode inibir a fotoxidação de RH (Figura 4) por supressão do sensibilizador, no estado singlete excitado ($^1Sens^*$) ou triplete excitado ($^3Sens^*$), ou por supressão e reação com o oxigênio singlete ($^1O_2^*$) (DURAN, 1981). Os supressores, como os β -carotenos e α -tocoferóis, esgotam o excesso de energia do oxigênio singlete, e logo a dissipam como radiação, desta maneira se forma o oxigênio triplete (CARLSSON et alii, 1976). O efeito de supressão ("quenching") dos carotenóides é muito rápido ($k=3 \times 10^{10} \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Por isso, os carotenóides são particularmente adequados para proteger os óleos e gorduras contra a fotoxidação TIPO-II.



FONTE: DURAN (1981)

Figura 4- Esquema da atividade dos supressores (Q)

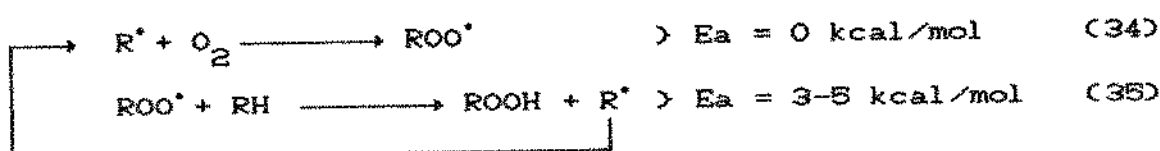
FRANKEL (1980) afirma que se pode evitar a formação de oxigênio singlete por remoção dos fotossensibilizadores naturais, durante o refino dos óleos vegetais. Os antioxidantes podem ser degradados pela ação do oxigênio singlete gerados por altos conteúdos de radiação UV, conforme VIANNI (1981).

2.6.2- ETAPA DE PROPAGAÇÃO

A etapa de propagação é conhecida por ser uma reação rápida, cineticamente é a mais importante, pois ocorre um aumento rápido do número de peróxidos, pelo fato dessa reação não exigir altos valores de energia de ativação (CHAN & COXON, 1987).

Segundo SHERWIN (1978), o radical peróxido ($\text{ROO}^{\bullet}$) formado na etapa de propagação, reage com uma nova molécula de ácido graxo (RH) produzindo um hidroperóxido (ROOH) e um novo radical ($\text{R}^{\bullet}$), de forma autocatalítica, conforme as reações (17) e (18) da Figura 2.

LABUZA (1971) indica que as duas reações de propagação apresentadas na Figura 2 são reações em cadeia e têm as seguintes energias de ativação:



Estas duas reações são rápidas, porque os radicais livres portadores de um elétron não pareado são muito reativos. Nesta etapa há um incremento rápido dos peróxidos, como consequência da oxidação dos lipídios insaturados e consumo de oxigênio, pelo fato de que a reação (34) não exige energia de ativação. A formação de radicais peróxido livres e de novos radicais livres pode ser repetida, em cadeia, por milhares de vezes, o que caracteriza esta etapa como sendo de propagação.

A produção de hidroperóxidos pode ser medida pelo índice de peróxido, o qual indica o grau de oxidação dos lipídios (SATTAR, &

2.6.3- ETAPA DE TERMINAÇÃO

Existem quatro possibilidades dos radicais livres produzidos se recombinarem, de acordo com as reações de (19) a (22) da Figura 2, para formarem produtos estáveis como os oxipolímeros (ROOR) e dímeros (RR), os quais se acumulam no sistema (PAUL, *et alii*, 1972).

2.6.4- DECOMPOSIÇÃO DE HIDROPERÓXIDOS

Segundo FRANKEL (1983), os hidroperóxidos são produtos primários da reação do oxigênio com lipídios insaturados. Não são voláteis, não têm odor nem sabor, mas são instáveis. Entretanto a evolução do processo por ação da luz e outros fatores, induz à formação de produtos voláteis secundários de grande poder aromático indesejáveis que podem alterar as propriedades sensoriais dos alimentos. Os produtos voláteis acumulam-se e podem ser detectados em níveis muito baixos, da ordem de 50 ppm (SATTAR & DEMAN, 1975).

A decomposição desses compostos pode ocorrer por ação da energia térmica, luminosa, radiações de alta energia, catalizadores metálicos e enzimas. Novos radicais livres são formados e estes se somam à reação em cadeia acelerando o processo de oxidação, sem necessidade de recorrer a novos precursores (DUGAN, 1985).

LABUZA (1971) divide a decomposição dos hidroperóxidos de acordo com sua concentração:

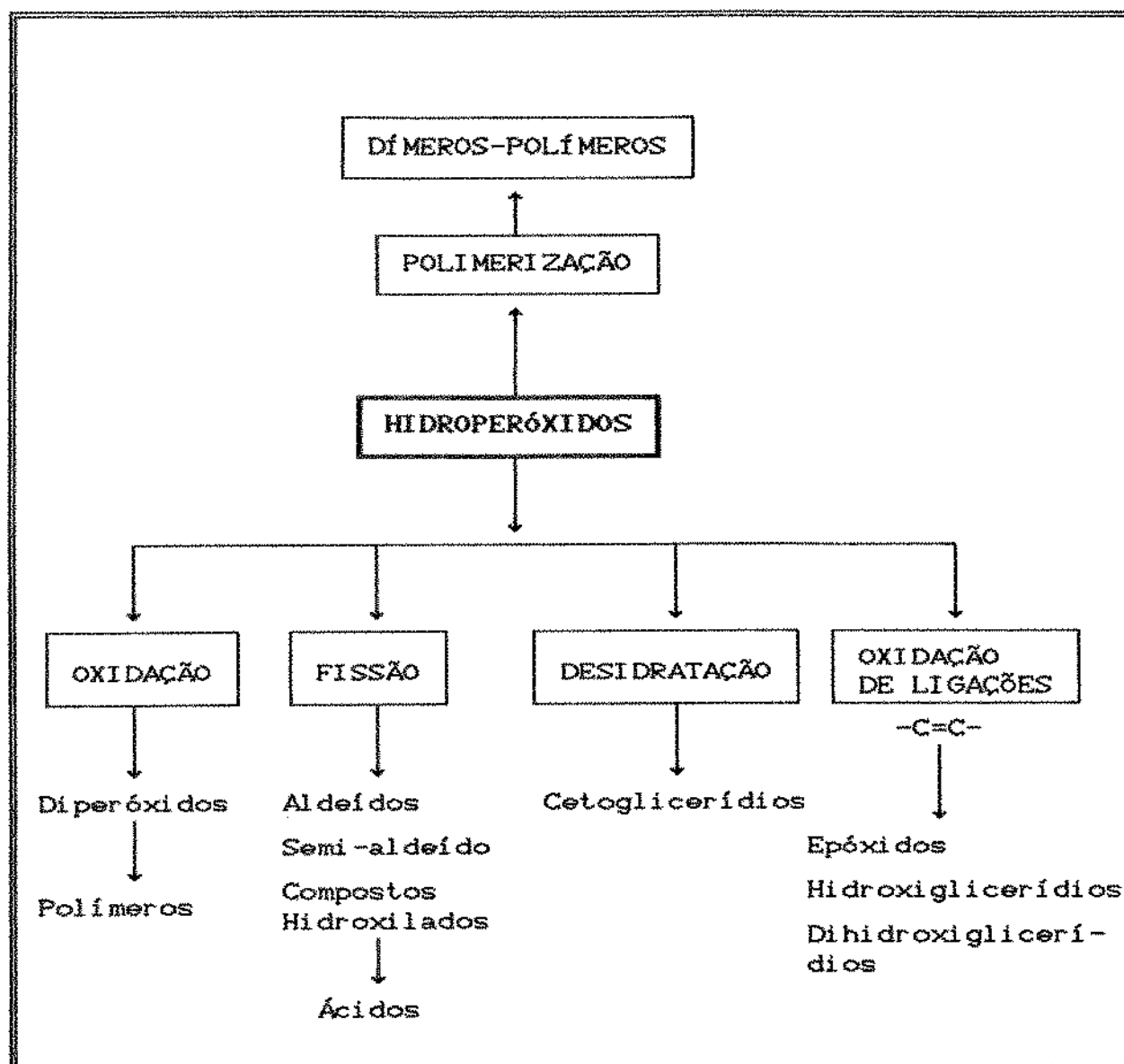
- i) Concentração baixa de hidroperóxidos: a decomposição desenvolve-se segundo a reação monomolecular:



- ii) Concentração elevada de hidroperóxidos: a reação é do tipo bimolecular:



Segundo GRAY (1978), a quebra dos hidroperóxidos gera compostos de cadeias curtas, voláteis ou não voláteis, que são os responsáveis pelo aroma e sabor de ranço. A decomposição se dá por vários mecanismos ou rotas segundo a Figura 5.



FONTE: CHAN *et alii* (1982)

Figura 5. Rotas da decomposição dos hidroperóxidos

FRANKEL (1983) conclue que a degradação dos hidroperóxidos dá origem a cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos e outros compostos. Os aldeídos e ácidos são produtos voláteis, responsáveis pelo odor e sabor desagradáveis dos lipídios oxidados; estes produtos são chamados de secundários da oxidação. São também suscetíveis à oxidação, sendo que os aldeídos, se transformam em ácidos. Os ácidos livres formados a partir de produtos secundários são ditos produtos terciários da oxidação.

LEVIN (1986) apresenta a Tabela 5 com os valores de "threshold" para alguns produtos voláteis e de oxidação encontrados em óleos e gorduras. Entre eles está o aldeído nonenal, de altíssima potência, que pode ser detectado por um painel de provadores em concentração tão baixas quanto a 0,002ppm.

Tabela 5- Compostos carbonílicos voláteis formados pela autooxidação de ácidos graxos ($\mu\text{g/g}$)*

ÁCIDO OLÉICO		ÁCIDO LINOLÉICO		ÁCIDO LINOLÊNICO	
Heptanal	50	Pentanal	55	Propanal**	
Octanal	320	Hexanal	5100	1-Penten-3-one	30
Nonanal	370	Heptanal	50	2tr-Butenal	10
Decenal	80	2tr-Heptenal	450	2tr-Pentenal	35
2tr-Decenal	70	Octanal	45	2c-Pentenal	45
2tr-Undecenal	70	1-Octen-3-ene	2	2tr-Hexenal	10
		2c-Octenal	990	3tr-Hexenal	15
		2tr-Octenal	420	3c-Hexenal	90
		3c-Nonenal	30	2tr-Heptenal	5
		3tr-Nonenal	30	2tr,4c-Heptadienal	320
		2tr-Nonenal	30	2tr,4tr-Heptadienal	70
		2c-Decenal	20	2c,5c-Octadienal	20
		2tr,4tr-Nonadienal	30	3,5-Octadieno-2-one	30
		2tr,4c-Decadienal	250	2tr,6c-Nonadienal	10
		2tr,4tr-Decadienal	150	2,4,7-Decatrienal	85

* Cada ácido graxo na quantidade de 1 g foi oxidado a 20°C por mais de 0,5 moles de oxigênio/moles de ácido graxo

** Maior composto da autooxidação
tr = trans; c = cis

FONTE: BELITZ & GROSCH (1986).

2.7- MEDIDA DA OXIDAÇÃO DOS ÓLEOS COMESTÍVEIS

2.7.1- ASPECTOS GERAIS

Nos estudos de oxidação, a escolha do método a ser usado é influenciada basicamente por dois critérios: a sensibilidade do teste em relação às mudanças oxidativas e sua correlação com a avaliação sensorial (ODUMOSU *et alii*, 1979). Em geral, a oxidação de óleos e gorduras é medida por métodos objetivos e subjetivos, podendo estes serem químicos, físicos e organolépticos.

2.7.2- MÉTODOS QUÍMICOS

2.7.2.1- Índice de Peróxido (POV)

É uma medida da oxidação dos primeiros estágios de desenvolvimento. Determina-se em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra (GRAY, 1978; AOCS, 1986). Também pode ser usado para indicar uma medida de oxigênio reativo, em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 g de óleo ou gordura.

Os métodos mais usados para esta determinação estão baseados em titulações iodométricas, que medem o iodo liberado de iodeto de potássio pelos peróxidos presentes no óleo. Segundo MEHLENBACHER (1960), as duas principais fontes de erro neste método são a absorção de iodo pelas duplas ligações do material insaturado e a liberação de iodo do iodeto de potássio pelo oxigênio atmosférico, presente na solução a ser titulada.

O índice de peróxido é uma boa indicação da qualidade dos óleos e gorduras. Óleos que foram recém refinados devem ter índice de peróxido próximo de zero; óleos que foram estocados por algum período de tempo, depois de refinados, podem apresentar índice de peróxido maior que 10 meq/kg, entretanto, pode-se detectar problemas graves de odor e sabor (ROSSELL, 1983).

2.7.2.2- Índice de Anisidina (I.An)

Determina a quantidade de aldeídos, presentes em óleos e gorduras. Em presença de ácido acético, a anisidina (*p*-metóxianilina) reage com os compostos aldeídicos dos óleos ou gorduras e fornece uma idéia a respeito do passado oxidativo das amostras (PAQUOT & HAUTFENNE, 1987).

2.7.2.3- Valor Totox

O valor TOTOX corresponde a 2POV + I.An, devido ao fato de que o aumento de *p*-anisidina por unidade de peróxido corresponde aproximadamente a duas unidades (CODUMOSU *et alii* 1979)

A exposição de óleos e gorduras à luz fluorescente afeta muito pouco o valor de anisidina, entretanto, o valor TOTOX é influenciado pelo índice de peróxido (SATTAR *et alii* 1976).

2.7.2.4- Teste do Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA)

O teste de ácido tiobarbitúrico é um dos métodos mais usados para a detecção da oxidação dos lipídios. Pesquisas por SINNHUBER *et alii* (1958), ajudaram a elucidar a natureza da reação colorimétrica que ocorre durante o teste de TBA. Propos-se que o pigmento se forma pela condensação de duas moléculas de TBA com uma molécula de malonaldeído. O pigmento formado absorve a 535 nm, pode ser formado em alimento intacto ou quase intacto, e depois ser extraído com solventes adequados.

2.7.2.5- Porcentagem de Ácidos Graxos Livres

O porcentagem de ácidos graxos livres expressa a quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra. O efeito causado pelos ácidos graxos livres sobre a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras não tem sido extensivamente estudado. HOLMAN (1954) postula que os grupos carboxil presentes nos ácidos graxos atuam como catalizadores da decomposição dos hidroperóxidos e que isto

viria a aumentar a taxa oxidativa.

2.7.2.6- Teste de Kreis

Foi um dos primeiros testes desenvolvidos para avaliar a oxidação de óleos e gorduras e envolve a formação de uma cor vermelha, quando o fluoroglucinol reage com a gordura oxidada em solução ácida. A intensidade da coloração indica o grau de rancidez, após leitura a 540 nm (ROSSELL, 1983).

A maior objeção significativa que se faz ao teste de Kreis é que o desenvolvimento da cor não necessariamente corresponde ao desenvolvimento da rancidez (MEHLENBACHER, 1960). Amostras inteiramente frescas, livres de rancidez, demonstram alguma cor quando reagem com o reagente de Kreis. Em adição às vezes não se obtém resultados comparáveis com as mesmas amostras entre diferentes laboratórios (GRAY, 1978).

2.7.2.7- Determinação de Compostos Oxirano

Compostos oxirano contendo um grupo α -epóxi, são formados na autooxidação dos lipídios insaturados. Os grupos α -epóxi são usualmente determinados pela reação do composto, com um excesso de um halogênio em um solvente adequado, sendo o consumo deste halogênio uma medida do α -epóxido (GRAY, 1978).

2.7.2.8- Índice de Iodo (II)

O índice de iodo é sobretudo uma medida da insaturação, usado para caracterizar óleos e gorduras. A rancidez oxidativa afeta primeiro os ácidos graxos mais insaturados. Com o decorrer da oxidação os ácidos graxos podem polimerizar ou se romper em moléculas menores com poucas duplas ligações. O índice de iodo tende a cair, assim como igualmente cai a proporção entre ácidos graxos polinsaturados e ácidos graxos totais (HUDSON, 1983).

2.7.3- MÉTODOS FÍSICOS

2.7.3.1- Determinação de Dienos e Trienos Conjugados

A oxidação de ácidos graxos insaturados é acompanhada por um incremento na absorção de luz ultravioleta (UV). Ácidos graxos com insaturação conjugada absorvem fortemente na região de 230-375 nm. Os dienos insaturados a 234nm e os trienos a 268nm (GRAY,1978).

HUDSON (1983) demonstrou que quando um ácido graxo forma um hidroperóxido, este se torna conjugado, absorvendo radiação UV a 232-233nm. ST.ANGELO *et alii* (1975), recomendaram o método de dienos conjugados que pode ser utilizado como um indicador progressivo da rancidez, em lugar ou em adição ao índice de peróxido.

FARMER & SUTTON (1943) publicaram que o incremento na absorção de UV é proporcional ao consumo de oxigênio e à formação de peróxidos nos primeiros estágios da oxidação.

2.7.3.2- Determinação de Produtos de Oxidação Conjugáveis e índice de Oxidieno

PARR & SWOBODA (1976) descreveram um método analítico para determinar a oxidação dos lipídios em alimentos estocados. Neste método, os hidroperóxidos conjugados dos ácidos graxos polienóico e os compostos hidroxil e carbonil derivados deles, são transformados por reações químicas em duas etapas (redução e logo, desidratação), em cromóforos conjugados. Estas quantidades de "produtos de oxidação conjugáveis" são medidas todas juntas, como a soma das absorbâncias máximas que ocorrem a 268 nm (trienos) e 301 nm (tetraenos) e logo expressos como valor produtos de oxidação conjugáveis.

2.7.3.3- índice de Refração (IR)

ARYA *et alii* (1969) observaram o incremento acentuado no

índice de refração, coincidindo com a detecção de odores rançosos e o autor afirma que o índice de refração é um bom teste para determinar a etapa de terminação da oxidação.

2.7.3.4- Cromatografia Gasosa (CGL)

A cromatografia gasosa é um poderoso instrumento para se determinar teores de voláteis presentes nos óleos. A técnica de enriquecimento dos voláteis antes da avaliação cromatográfica é realizada por destilação a vácuo ou utilizando pré-colunas especiais (DUPUY, *et alii* 1973). A cromatografia gasosa pode ser usada também para quantificar o consumo de oxigênio durante a oxidação. Esta metodologia é bastante sensível para monitorar as fases iniciais do processo, possibilitando estudos com antioxidantes e efeitos fotoquímicos (FARIA & MUKAI, 1983).

2.7.3.5- Fluorometria

Pode ser usada para quantificação de produtos da reação de lipídios oxidados com grupos aminicos (NH_2) livres. Os métodos baseados em fluorometria foram aplicados principalmente como uma forma de determinar a extensão da oxidação de lipídios em tecidos biológicos. Uma vantagem dos métodos fluorométricos é que estes são capazes de medir níveis muito baixos de oxidação, sendo de 10 a 100 vezes mais sensíveis que o teste de TBA (GRAY, 1978).

2.7.3.6. Espectrofotometria Infravermelha

A espectrofotometria infravermelha usada para medir a rancidez, é de particular valor na identificação de grupos funcionais raros e no estudo de ácidos graxos com duplas ligações *trans* (ROSSELL, 1983).

2.7.4- MÉTODOS SENSORIAIS

Os sabores estranhos ("off flavours") de óleos oxidados são

quimicamente muito complexos, já que estes são derivados de alguns ou de todos os ácidos graxos insaturados presentes, os quais podem se oxidar através de diferentes mecanismos. Existem muitos termos descritivos utilizados para qualificar as sensações da rancidez, que aparecem pela presença de pequenas quantidades de produtos finais da oxidação. Alguns aldeídos bem reconhecidos têm características peculiares, e são derivados dos ácidos linoléico e linolênico. A maioria deles são desagradáveis; contudo alguns, como o *cis*-4-heptenal, em concentrações apropriadas, podem contribuir na composição do "off flavour", conforme Tabela 6 (HUDSON, 1983).

Tabela 6- Caracteres e níveis de detecção de aldeídos alifáticos

ALDEÍDOS	NÍVEIS DE DETECÇÃO (ppm)	CARACTERÍSTICA
<i>cis</i> -3-Hexanal	0,09	"Semente verde"
<i>trans</i> -2-Hexanal	0,60	"Verde"
<i>cis</i> -4-Heptenal	0,0005	"Sebo"
<i>trans</i> -6-Nonenal	0,00035	"Hidrogenação"
<i>trans</i> -2- <i>cis</i> -6-Nonadienal	0,0015	"Feijão"
<i>trans</i> -2- <i>trans</i> -6-Nonadienal	0,02	"Pepino"
<i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-Decadienal	0,01	"Óleo ranço de fritura"

FONTE: HUDSON (1983)

A análise sensorial é uma técnica altamente sensível usada para a detecção da qualidade e avaliação do aroma de óleos e gorduras (JACKSON, 1981). É normalmente realizada em conjunto com testes físicos e químicos, os quais servem como suporte para as decisões organolépticas. Embora apresente algumas desvantagens, principalmente por ser uma análise subjetiva e mais demorada, é sempre a maior responsável pela resposta final durante os testes de qualidade (JACKSON, 1981).

Ainda não foi encontrado um método físico ou químico capaz de prever as qualidades sensoriais de óleos e gorduras, mas tem sido útil nas correlações obtidas entre os resultados de análises subjetivas e objetivas (MIN, 1981).

As equipes para avaliação organoléptica são organizadas com duas finalidades gerais (MOSER, et alli, 1947):

- ▶ como um método analítico de pesquisa;
- ▶ como um índice ou indicador de aceitação e/ou preferência pelo consumidor.

No primeiro caso, a seleção, treinamento e sensibilidade dos provadores, assim como a consistência dos resultados, são de extrema importância. No segundo caso, os provadores são escolhidos ao acaso e as decisões de aceitação e/ou preferência são obtidas sem o uso de um modelo padrão.

Para óleos e gorduras comestíveis, a análise sensorial funciona como um método analítico de pesquisa.

A interpretação dos resultados é geralmente conduzida através de técnicas de variância e correlação (JACKSON, 1981).

2.7.5- ÍNDICES DE ESTABILIDADE OU RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

DUGAN (1985) entende por estabilidade dos óleos, gorduras ou alimentos gordurosos a capacidade de manter o sabor e odor adequados durante o armazenamento e consumo. Esta propriedade está relacionada com a composição da parte lipídica, grau de insaturação, presença de pró-oxidantes ou antioxidantes e as características da embalagem. Em geral, os óleos vegetais são mais estáveis que as gorduras animais. Embora possa ser superior o grau de insaturação dos primeiros, este fenômeno se deve ao fato dos óleos vegetais conterem antioxidantes naturais.

Vários métodos podem ser usados para medir a resistência de um óleo ou gordura à rancidez oxidativa, geralmente baseados na estocagem das amostras sob temperaturas elevadas com ou sem a presença de oxigênio. O progresso da oxidação é então acompanhado por um teste físico ou químico e algumas vezes também por testes

sensoriais (FURIA, 1968). Com isso, é possível a determinação do Período de Indução que corresponde ao fim da etapa inicial do processo oxidativo. Este pode ser definido como o tempo necessário para que óleos e gorduras comecem a apresentar mudanças organolépticas, sensorialmente detectáveis (CHARTMAN & ESTEVES, 1983). Os testes mais usados são:

2.7.5.1 Método de SCHAAL ou Teste de Estufa

Consiste no aquecimento de amostras, convenientemente preparadas a 63°C em estufas munidas de sistemas de circulação de ar (FURIA, 1968). As amostras são analisadas regularmente até que se tornem rançosas. O curso da oxidação pode ser seguido pela determinação do índice de peróxido ou por um outro índice químico e/ou por testes organolépticos.

2.7.5.2- Método de Absorção de Oxigênio

As amostras são colocadas em recipientes fechados, sob pressão do oxigênio, e aquecidas a mais ou menos 100°C. A oxidação é seguida manometricamente pela queda de pressão que ocorre quando o oxigênio é consumido (FURIA, 1968). Diversos aparelhos têm sido usados para esta determinação, empregando às vezes, algumas modificações. São eles:

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| ▶ASTM Bomba de Oxigênio | ▶Fira-Astell |
| ▶Aparelho de Eckey | ▶Aparelho Barcroft-Warburg |

2.7.5.3- Método do Oxigênio Ativo "AOM-Active Oxygen Method"

É um dos métodos mais usados para estimar a estabilidade de óleos e gorduras. Consiste em fazer borbulhar na amostra mantida a 97,8°C, uma corrente de ar de fluxo constante e pré-determinado (2,33 ml/min) e determinar índices de peróxido, até que valores específicos de índice de peróxido sejam atingidos (GUNSTONE & NORRIS, 1983).

2.7.5.4- Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste método, se mede a mudança de peso da amostra em função da temperatura. A oxidação pode ser monitorada pelo peso ganho pela amostra por causa da absorção de oxigênio menos as perdas devidas à decomposição (HASSEL, 1976). O mesmo autor informa haver altas correlações entre a TGA e AOM.

2.7.5.5- Análise por Calorimetria Diferencial (DSC)

Mede-se a quantidade de calor que entra e sai da amostra em função da temperatura. O progresso oxidativo é medido pela exotermia criada pela degradação da amostra. CROSS (1970), trabalhando com óleos e gorduras comerciais, mostrou haver boa correlação entre estes testes de DSC e AOM.

2.7.5.6- Rancimat

O Rancimat é uma versão automática do AOM e baseia-se no fato de que em óleos oxidados, ácidos voláteis são formados no curso da reação. Neste método a oxidação é induzida pela passagem de um fluxo constante de ar através da amostra que é mantida sob temperaturas constantes entre 100 e 140°C. Os produtos voláteis da reação são recolhidos em água destilada ou deionizada e sua concentração medida através da mudança na condutividade elétrica da solução (FRANK *et alii*, 1982).

2.8- EMBALAGENS PARA ÓLEOS COMESTÍVEIS

2.8.1- REQUISITOS DAS EMBALAGENS PARA ÓLEOS

Segundo LEO (1983), a função de proteção da embalagem está relacionada à vida-de-prateleira dos óleos. A embalagem deverá atuar controlando os catalizadores das reações que induzem à

rancificação hidrolítica e oxidativa, ou seja, deverá apresentar boa barreira ao oxigênio, à umidade, às radiações luminosas. As embalagens comerciais não diferem significativamente com relação ao calor e, esta parece ser uma característica menos preocupante.

2.8.1.1- Barreira ao Oxigênio

Conforme GADENNE (1993), o óleo é oxidável em contato com o ar. O espaço acima do óleo na garrafa constitui uma reserva de oxigênio, que será consumido e a garrafa será, com o passar do tempo, submetida a uma leve depressão.

Para GARCIA *et alii* (1989) a quantidade de oxigênio (Q) que atravessa a parede da garrafa é proporcional à superfície (A), à diferença de pressão de cada lado da parede ($p_1 - p_2$), ao tempo (t) e ao coeficiente de permeabilidade (P) característica do material que constitui a parede. A permeabilidade é expressa em $\text{cm}^3 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$ ou $\text{cm}^3 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mmHg}$. Para embalagens é comum expressar a permeabilidade, como "taxa de permeabilidade ao oxigênio" (IPO_2), na qual não se leva em consideração a espessura do material (l), ou seja, em cm^3 de oxigênio/ $(\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm})$ ou em outras unidades equivalentes:

$$P = \frac{Ql}{At(p_1 - p_2)} = \frac{(\text{quantidade de oxigênio}) (\text{espessura})}{(\text{área}) (\text{tempo}) (\text{diferença de pressão})} \quad (39)$$

Os coeficientes de permeabilidade ao oxigênio dos principais materiais plásticos são indicados na Tabela 7.

Segundo a Tabela 7, o PVC e PET são materiais poliméricos de baixa permeabilidade ao oxigênio, sobretudo quando estes são biorientados.

Tabela 7- Coeficientes de permeabilidade ao oxigênio e permeabilidade ao vapor de água em materiais plásticos para embalagens (25°C)

MATERIAL PLÁSTICO	PERMEABILIDADE*	
	O ₂	H ₂ O
Policarbonato	1,4	1600
Poliétileno de baixa densidade (d=0,92)	2,9	100
Poliestireno	2,6	1100
Poliétileno de alta densidade (d=0,955)	0,66	18
Polipropileno	0,90	60
Poliâmida-6 (naílon-6)	0,030	1700
Policloreto de vinila (PVC)	0,065	250
PET biorientado	0,030	280

* As unidades são para: oxigênio: $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \times 10^{10})$
: vapor de água: $\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (100 \cdot \text{pol} \cdot \text{dia} \cdot \text{atm})$

FONTE: SALAME (1989)

O oxigênio presente dentro da embalagem do óleo, pode ter três origens (GADENNE, 1993):

Oxigênio dissolvido: em princípio, no decorrer dos diferentes tratamentos ao qual o óleo é submetido (refinação-desodorização), circula sob uma atmosfera de nitrogênio mas, durante o enchimento das embalagens, o óleo dissolve um pouco de oxigênio ao escorrer pelas paredes das embalagens no enchimento.

Oxigênio contido no espaço livre: este volume é por volta de 30 a 35 ml para um recipiente de 1 litro, o qual é constituído por 20% de oxigênio.

Oxigênio difundido através da embalagem: depende da permeabilidade das paredes da embalagem.

2.8.1.2- Barreira à Umidade

Os óleos por serem ésteres são hidrolisáveis. Traços de água em contato com o óleo, podem estimular a formação de ácidos

graxos. É necessário então, que as embalagens destinadas ao óleo sejam secas e relativamente impermeáveis ao vapor de água. O aumento de ácidos graxos livres diminui a estabilidade do óleo, pois os ácidos graxos livres são mais oxidáveis do que os triglicerídios respectivos (FARIA, 1990).

Excluindo a água suscetível de estar presente no óleo antes do engarrafamento, a umidade pode ter duas origens:

Embalagem úmida no momento de enchimento: esta umidade pode vir nas embalagens de vidro com retorno, lavadas e imperfeitamente secas. Este risco é nulo com as embalagens plásticas que são geralmente fabricadas no local do engarrafamento e não são lavadas.

Difusão de vapor de água através das paredes da garrafa.

De acordo com a Equação (40) de GARCIA *et alii* (1989), a quantidade de vapor de água (Q) que atravessa a parede da embalagem é proporcional à superfície (A), ao tempo (t) e ao coeficiente de permeabilidade (P) característica do material que constitui a parede, sendo expressa como $\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$. Para embalagens, é comum expressar a permeabilidade, como "taxa de permeabilidade ao vapor de água" (TPVA). A TPVA é determinada para cada situação específica de temperatura e umidade relativa (UR), sendo muito comum a de $38^\circ\text{C}/90\%$ UR (condição tropical).

$$P = \frac{Ql}{At} = \frac{\text{(quantidade de vapor de água) (espessura)}}{\text{(área) (tempo)}} \quad (40)$$

Segundo a Tabela 7, o PVC e o PET são materiais poliméricos de baixa permeabilidade ao vapor de água e, segundo LEO (1983), isto é suficiente para que não haja nenhum risco de hidrólise no óleo.

2.8.1.3- Barreira às Radiações Luminosas

Segundo BECKER (1960), no estudo da influência da luz na

deterioração dos alimentos, primeiro deve-se definir a energia luminosa absorvida, devendo-se considerar o seguinte:

- ▶ a capacidade de absorção do alimento; somente a porcentagem absorvida da energia irradiada é relevante, a porcentagem de energia refletida não é;
- ▶ a capacidade de transmissão e de reflexão do material da embalagem;
- ▶ o tipo de energia luminosa que incide sobre o alimento.

Visto que o efeito fotoquímico da energia luminosa absorvida pelo alimento depende também do comprimento de onda da luz (cor), deve-se conhecer a distribuição da energia luminosa dentro do espectro luminoso. Também, a capacidade de absorção do alimento, bem como a capacidade de transmissão e reflexão da embalagem em relação ao comprimento de onda.

A forma de evitar a oxidação de óleos comestíveis por ação fotoquímica, faz-se mediante embalagens que apresentem boa barreira à luz. A óbvia solução de excluir a luz das prateleiras de venda, muitas vezes não é recomendado por razões de mercado (SATTAR & DEMAN, 1975).

Para evitar a fotoxidação, KAREL (1971) sugere vários níveis de proteção:

- ▶ Proteção direta, por absorção ou reflexão da luz incidente;
- ▶ Proteção indireta, por prevenção da presença dos compostos que catalizem a reação fotossensibilizada;
- ▶ Proteção contra a entrada de oxigênio e umidade.

O grau de proteção direta oferecida pela embalagem depende de sua característica de transmissão de luz. Os materiais de embalagem de diferente composição química ou estrutura molecular, têm diferentes características de transmissão de luz e isto deve ser considerado (SATTAR & DEMAN, 1975).

Segundo SATTAR & DEMAN (1975), existem três tipos básicos de materiais de embalagem relacionados com a transmissão de luz:

- ▶ Transparente: vidro e filmes plásticos;
- ▶ Opaco: folhas de alumínio e laminados;
- ▶ Translúcido: papel, cartão e plásticos.

A maior penetração de *quantas* de luz dá-se para comprimentos de onda menos efetivos por *quantum* de energia. Por conseguinte, os raios UV penetram menos nos alimentos que os componentes da luz vermelha (KAREL, 1975).

Em alguns casos, a penetração superficial relativa da luz produz uma adequada autoproteção, sobretudo em alimentos sólidos. Em alimentos líquidos, tais como óleos e leites, os radicais livres produzidos pela luz na superfície do líquido podem migrar para o interior e reagir alterando completamente o alimento. Em alguns alimentos sólidos, com limitada difusão de radicais livres, as reações superficiais freqüentemente são suficientes para produzir a deterioração e a rejeição do alimento (KAREL, 1975).

Nos alimentos sólidos, a penetração da luz é praticamente superficial; nos alimentos líquidos há uma maior penetração e o efeito é maior devido à movimentação interna do produto (GRAVANI, 1985).

A capacidade de reflexão do alimento e da embalagem, a capacidade de transmissão da embalagem e a intensidade de luz irradiada de cada fonte luminosa, são dependentes do comprimento de onda. Por isso, no estudo de fotoxidação de óleos, não se deve contar somente com o dado geral da energia luminosa absorvida pelo alimento, somando-se todos os comprimentos de onda, mas sim uma representação da energia absorvida para cada comprimento de onda. Para a mesma energia luminosa absorvida as conseqüências fotoquímicas podem depender fortemente do comprimento de onda, isto é, da distribuição de energia sobre os diversos comprimentos de onda, segundo SIGNORE (1968).

Com a ajuda do diagrama da distribuição relativa do fluxo de radiação espectral, das fontes luminosas, pode-se determinar a energia luminosa absorvida pelo alimento, de acordo com o comprimento de onda. Mede-se no local da embalagem (ou do alimento não embalado) a intensidade luminosa (potência luminosa) total irradiada por unidade de área (Watt/cm^2) e com esses valores, traça-se a curva da distribuição relativa da luz dentro do espectro luminoso de tal forma que a área total sob a curva represente a medida da intensidade total (SIGNORE, 1968).

A transmissão da luz em termos fotométricos ou radiométricos, através das embalagens e alimentos pode ser determinada mediante a Lei de Lambert-Beer, conforme a expressão (41) (KAREL, 1975):

$$\text{Ln} \left[\frac{I_o}{I_x} \right] = U_e X_e + U X \quad (41)$$

Onde:

- I_o = intensidade da luz na superfície do alimento
- I_x = intensidade a uma profundidade (X) do alimento
- X = profundidade do alimento
- X_e = espessura do material de embalagem
- U_e = absorvância do material de embalagem
- U = absorvância do alimento
- Ln = logaritmo neperiano

A Equação (41) explica que a transmissão da luz através de um material de embalagem, responde a uma expressão exponencial, que é função da espessura da embalagem (X_e) e demonstra que a transmissão decresce logaritmicamente com o incremento da espessura do meio (KAREL, 1975).

2.8.1.4- Inocuidade da Embalagem do Óleo

A embalagem de óleo comestível deve não somente impedir a degradação do óleo, mas oferecer também uma perfeita garantia de

inocuidade para o consumidor. A passagem de componentes dos materiais de embalagens plásticas para os alimentos em contato, não inclui normalmente os constituintes poliméricos, porém não se deve esquecer que os plásticos contêm, além dos polímeros, compostos de baixo peso molecular adicionados intencionalmente, tais como estabilizantes térmicos antioxidantes, absorvedores de UV, lubrificantes e plastificantes (FERNANDES, *et alii*, 1987).

A migração, em relação às embalagens plásticas para alimentos, é definida como a transferência de substâncias da embalagem para o produto alimentício. A migração normalmente é enfocada em dois aspectos distintos: a migração global e a migração específica. A primeira, é a soma de todos os componentes da embalagem que são transferidos para o alimento e a segunda, está relacionado apenas a compostos individuais e identificáveis, que apresentam interesse particular (FERNANDES, *et alii*, 1987).

2.8.1.5- Características Físico-Mecânicas

GADENNE (1993), em experiências de variação de pressão e temperatura do óleo acondicionado em embalagens plásticas, concluiu que a forma da embalagem responde aos efeitos da pressão-depressão interna; as formas cilíndricas caneladas proporcionam bons resultados para a resistência a vácuo, e em geral, o fundo pode causar problemas de instabilidade na embalagem por causa de sua deformação.

2.8.2- TÉCNICAS DE ENCHIMENTO

O óleo ao sair da desodorização, durante seu refinamento, é isento de gás mas é ávido de gás e de ar, sendo necessário saturá-lo com nitrogênio para evitar uma oxidação posterior. A solubilidade aproximada dos gases no óleo 30°C são (GADENNE, 1993):

Solubilidade do oxigênio no óleo	———12,0 ml/100 ml de óleo
Solubilidade do nitrogênio no óleo	— 6,5 ml/100 ml de óleo
Solubilidade do ar no óleo	————— 7,5 ml/100 ml de óleo

A operação de saturação com nitrogênio se faz na saída do desodorizador. O óleo é pulverizado a 30°C em um tanque mantido sob pressão por injeção de nitrogênio (1,3 a 2 bars). O nível do óleo é regulado e o fornecimento de nitrogênio é controlado, para que seja verificada sua absorção (GADENNE, 1993).

2.8.3- MATERIAIS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS

Segundo FARIA (1990), os materiais plásticos vêm constantemente ganhando uma faixa do mercado competidor por embalagens alternativas. Muitos são os exemplos de alimentos tradicionalmente acondicionados em recipientes de vidro, e que agora só se encontram em embalagens plásticas, simples ou complexas, como leite pasteurizado e o leite esterilizado tipo longa vida. A escolha de um determinado tipo de embalagem é fundamentada em requisitos essenciais de proteção ao alimento acondicionado. Por outro lado, faz parte também do planejamento, o aspecto econômico e mercadológico.

O aspecto econômico é talvez o fator acelerador da procura de embalagens plásticas alternativas para os recipientes de vidro e metálicos. Na substituição destas embalagens sempre ocorre uma drástica redução do fator de proteção. Contudo, procura-se equilibrar esse fator com o econômico, em função do alimento e de um período de comercialização mais reduzido. As embalagens plásticas, por sua vez, possuem características que dependem do tipo de material e da composição estrutural. Existem os simples filmes plásticos com limitadas características de proteção, como alta permeabilidade aos gases, vapor de água e às radiações luminosas, e por outro lado as embalagens convertidas, ou seja, os laminados com propriedades de proteção semelhantes aos dos recipientes de vidro e metálicos, isto é, quando uma folha de alumínio faz parte da estrutura do laminado. As embalagens plásticas para óleos comestíveis são na sua maioria fabricadas de PET e PVC (FARIA, 1990).

2.8.3.1- Policloreto de Vinila (PVC)

O policloreto de vinila (PVC) ("polyvinylchloride"), é um termoplástico, que pertence ao grupo químico vinílico ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Uma molécula vinílica contém uma dupla ligação entre dois átomos de carbono. Existem vários tipos de PVC, dependendo da formulação final do polímero. Pela adição de aditivos com funções de plastificação e lubrificação, obtém-se os PVC semi-rígidos, os filmes encolhíveis e esticáveis. Outros aditivos, como os estabilizantes e pigmentos são normalmente incluídos à resina básica do polímero (MIKI, 1991).

A estrutura molecular do PVC ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n é semelhante à do polietileno, entretanto, por ser o átomo de cloro bem mais volumoso do que o hidrogênio, o policloreto de vinila é mais amorfo e não cristaliza facilmente (MILES & BRISTON, 1975).

Os átomos de cloro no polímero formam fortes pontos polares. Tal polaridade torna o PVC insolúvel em solventes apolares como a acetona e os hidrocarbonetos clorados (ULRICH, 1982).

A obtenção de PVC rígido e plastificado depende dos aditivos incorporados à formulação básica. A concentração desses aditivos atinge perto de 5%. Para a produção de PVC rígido, a composição percentual mais comum é de 95% de resina pura, 3% de estabilizante e 2% de lubrificante (MILES & BRISTON, 1975).

Um problema no uso de PVC em embalagens para alimentos é a migração de elementos tóxicos ao alimento como são os aditivos e monômeros residuais dos plásticos (cloreto de vinila). A legislação internacional permite o máximo de 1 ppm do monômero na estrutura polimérica das embalagens de PVC, pois este, quando aquecido, libera ácido clorídrico e compostos voláteis tóxicos (ULRICH, 1982).

As características e propriedades do PVC dependem dos aditivos empregados. Dentre eles, os agentes plastificantes afetam

bastante as propriedades físico-químicas e mecânicas do polímero. O PVC sem agente de plastificação torna-se quebradiço e com baixa resistência ao impacto, todavia apresenta melhor barreira contra à permeabilidade aos gases e ao vapor de água. O comportamento do polímero vai depender do grau de plastificação (ULRICH, 1982).

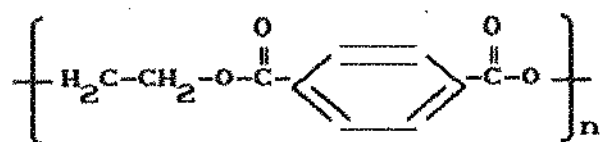
2.8.3.2- Polietileno Tereftalato (PET)

A reação de condensação de um álcool e um ácido resulta num éster e quando se faz a polimerização de um poliálcool com ácido policarboxílico, obtem-se um poliéster. Vários são os tipos de poliésteres atualmente em uso comercial. Podem-se incluir as fibras sintéticas para tecidos, as resinas alquídicas para vernizes, as tintas, os pós de moldagem e os filmes plásticos para embalagem em geral (WEYNE, 1989).

Dentre os vários tipos de poliésteres existentes, só será mencionado o proveniente da reação de condensação entre o etileno-glicol e o ácido tereftálico. Tal polímero apresenta estrutura linear com características específicas para a produção de embalagens de alimentos. O PET é obtido por meio de duas reações: esterificação e policondensação (WEYNE, 1989).

O monômero tereftalato diglicol, também pode ser obtido a partir do dimetil tereftalato e do etileno-glicol, porém com a liberação de metanol na formação do monômero. A temperatura ótima da reação de esterificação está localizada entre 250 a 300°C a vácuo em presença de um catalizador (ULRICH, 1982).

A policondensação é a reação de polimerização propriamente dita do PET, com liberação de etileno-glicol. Esta reação se realiza mediante um catalizador (Sb_2O_3) a alta temperatura e a vácuo. Na reação de policondensação ocorre o aumento da cadeia molecular, produzindo aumento na viscosidade, e o etileno-glicol é retirado na forma de vapor (WEYNE, 1989).



Polietileno Tereftalato (PET)

Segundo ULRICH (1982) as características e propriedades mecânicas do PET são a alta resistência à ruptura, perfuração, rasgamento e impacto. A resistência química do PET é alta para solventes hidrocarbonados, clorados, cetonas, ésteres e ácidos diluídos. É atacado por ácidos fortes e álcalis. A ampla faixa de temperatura de trabalho (-180 a 220°C) faz do PET um material ideal para tratamento térmico de pasteurização, esterilização e até mesmo para embalagens de supercongelados.

A permeabilidade ao vapor de água é relativamente alta, entretanto, em temperaturas de congelação esse parâmetro se reduz drasticamente. É comum o revestimento do PET com PVDC para reduzir a permeabilidade ao vapor de água. O PET apresenta boa barreira ao oxigênio, aos odores e aos óleos e gorduras. Tem dificuldade na termosselagem; a laminação do PET com polietileno ou polipropileno facilita a termossoldagem e reduz a permeabilidade ao vapor de água. Na forma de filmes, a permeabilidade aos gases, ao vapor de água e aos raios solares é também reduzida pela metalização com alumínio pulverizado sob vácuo. Está isento de aditivos intencionais, exceto pigmentos e/ou corantes, pode ser fabricado em várias cores, formatos e tamanhos, e é reciclável. Foi aprovado pelo Food and Drug Administration (FDA), para embalagens em contato com alimentos, produtos farmacêuticos e afins (OHSHIMA & ANJOS, 1989).

Devido às características citadas, a utilização do PET tem sido largamente difundida nos segmentos de embalagens para alimentos (óleos comestíveis), bebidas, farmacêuticos, cosméticos, químicos, etc. Uma nova resina, o polietileno naftalato (PEN), está sendo desenvolvida para embalagens de alimentos líquidos, e

promete revolucionar o mercado de embalagens, devido a sua melhor barreira ao oxigênio e vapor de água que o PET. Porém, deve ficar um bom tempo em nível de pesquisas. A resina, que, por enquanto, só é produzida em pequena escala, ainda é extremadamente cara: a resina de PEN custa aproximadamente cinco vezes mais que o PET. A tecnologia utilizada para a fabricação de embalagens é praticamente a mesma do PET (ANÔNIMO, 1995).

2.8.4- TÉCNICAS PARA MELHORAR A BARREIRA DAS EMBALAGENS À LUZ

As modificações de transmissão de luz e absorção de raios UV nos materiais plásticos podem ser obtidas pelas técnicas de aditivção, metalização e laminação (FARIA, 1990).

2.8.4.1- Corantes

Os materiais plásticos podem ser coloridos com pigmentos e anilinas ("dyes"), os primeiros são insolúveis nos plásticos e os segundos solúveis. A cor transmitida ou a opacidade depende do tipo e tamanho do pigmento e das propriedades de absorção e refletância (GACHTER & MULLER, 1987).

Existem três tipos básicos de corantes usados na indústria de plásticos: pigmentos inorgânicos, pigmentos orgânicos e anilinas, segundo MILES & BRISTON (1975):

Os pigmentos inorgânicos são geralmente óxidos metálicos que foram calcinados a uma temperatura de 2000°C. Como exemplos típicos temos o dióxido de titânio, o óxido de zinco e o trióxido de antimônio. Estes pigmentos apresentam certas vantagens sobre os outros corantes, porque sua grande estabilidade à luz.

Os pigmentos orgânicos têm menor estabilidade ao calor que os inorgânicos, podem ser subdivididos em "toners" e lacas, que são caracterizados por sua solubilidade limitada, baixo peso específico e alta absorção por óleos e plastificantes. Dão uma boa transparência aos plásticos e melhor poder de cobertura.

As anilinas são produtos químicos sintéticos ou naturais, orgânicos, solúveis na maioria dos solventes comuns (álcool e água). Possuem amplo poder corante, e podem ser fornecidas em uma variada gama de colorações; possuem baixa estabilidade ao calor e à luz.

2.8.4.2- Absorvedores de Ultravioleta (AUV)

Os materiais poliméricos quando estão submetidos à radiação luminosa (visível e UV), em presença do oxigênio, apresentam degradação fotooxidativa, com a conseqüente perda de suas propriedades (AGNELLI *et alii*, 1991).

Os estabilizadores fotoquímicos são: absorvedores de UV (AUV), supressores dos estados excitados ("quenchers"), bloqueadores ou seqüestradores ("scavengers") de radicais livres e os descompositores ("decomposers") de hidroperóxidos. Os AUV, além de evitar a degradação fotoquímica dos plásticos, servem como filtros nas embalagens de alimentos, ao absorverem a luz UV evitando, assim, reações fotodeteriorativas nos alimentos, razões pelas quais estão sendo utilizados em algumas embalagens plásticas (MIKI, 1991).

Os materiais plásticos podem conter AUV, que atuam como filtros, absorvendo comprimentos de onda abaixo de 400nm. Os AUV mais importantes são as benzofenonas e benzotriazóis (SIGNORE, 1968).

O mecanismo de proteção dos AUV está baseado essencialmente na absorção de radiação UV prejudicial, e sua dissipação em forma de energia calorífica inofensiva, atuando como um filtro. O mecanismo de reação das benzofenonas é devido a dissipação da energia UV em forma de calor por tautomerismo cetoenol, deixando passar só a radiação visível ($\lambda > 400\text{nm}$) (AGNELLI *et alii*, 1991).

As hidroxibenzofenonas e os hidroxifenilbenzotriazóis são os AUV mais extensamente estudados. A quantidade dos AUV para uso em PVC é encontrado na Tabela 8 (MIKI, 1991).

Tabela 9- Absorvedores de UV e faixa de absorção de radiação ultravioleta

ABSORVEDOR DE UV	FAIXA DE ABSORÇÃO	ABSORVEDOR* UTILIZADO EM PVC
MONOHIDROXI-BENZOFENONA	290-380nm	0,5-1,0 ppb
DIHIDROXI-BENZOFENONA	300-400nm	0,1-0,2 ppb
BENZOTRIAZOL	300-385nm	1,05-1,25ppb

* Absorvedor de UV utilizado em relação ao total de PVC (p/p)
FONTE: MIKI (1991)

Os AUV não têm sido muito usados na indústria de embalagens, porque a maioria dos alimentos embalados é sensível à radiação visível, além do UV. Produtos que requerem proteção nas duas faixas da energia incidente, podem ser protegidos pela adição de pigmentos que tornam o material plástico translúcido ou opaco (BECKER, 1960).

2.8.4.3- Metalização

A metalização tem por finalidade básica melhorar as propriedades de barreira aos gases, ao vapor de água e à luz dos substratos aos quais é aplicada, além de conferir aparência metálica e brilho. As propriedades de barreira de uma embalagem metalizada dependem da natureza do substrato e da quantidade de alumínio depositada (ALLISON, 1985). O PET foi o primeiro substrato metalizado a ser usado na confecção de laminados de alta barreira (GARCIA *et alii*, 1986).

Além da natureza do substrato, o nível de metalização, ou seja, a quantidade de alumínio depositada também influencia a intensidade com que as propriedades de barreira são melhoradas. Em termos práticos, a espessura da camada de metalização pode ser avaliada pela medição da densidade óptica do material ou ter o alumínio quantificado por espectrofotometria de absorção atômica, conforme recomendam GARCIA *et alii* (1986).

2.8.5- FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

2.8.5.1- Fabricação de embalagens de PET: Injeção-sopro com Biorientação

Este é o processo mais comum na fabricação de embalagens descartáveis de PET de capacidades acima de 500 ml (INTER-TECH, 1987). O processo de injeção-sopro difere dos processos convencionais (extrusão-sopro), sendo que a embalagem final de PET possui acabamento de boca muito uniforme, sem desvios e/ou defeitos. O gargalo é feito no processo de injeção, sem qualquer interferência do processo de sopro. Baseado nessa tecnologia é que se conseguem fabricar os mais variados tipos de embalagens sopradas de PET, para óleos vegetais com capacidades de 1000 ml e 1500ml tendo pesos de 30 e 46 g, respectivamente (SCARPACK, 1989). A orientação biaxial dada pelo sopro melhora as características de barreira e a resistência do PET aos produtos químicos (OHSHIMA & ANJOS, 1989). No estado amorfo, as moléculas encontram-se tensionadas e desordenadas, sendo, no entanto, o estado apropriado para o processo de estiramento e sopro de embalagens (ICI, 1988).

2.8.5.2- Fabricação de embalagens de PVC: Extrusão-Sopro com Biorientação

Consiste fundamentalmente de um processo de extrusão prévia para a obtenção de um comprimento pré-determinado de um tubo plástico oco, o qual é levado a uma matriz em duas metades, que ao serem fechadas, selam ambas as extremidades do tubo. A parte do tubo que fica presa no molde é forçada por ar comprimido a tomar os contornos internos do molde. A embalagem moldada é novamente esfriada por contato com o molde frio; a seguir o molde é aberto e a embalagem retirada do seu interior (MILES & BRISTON, 1975 e KUHNE, 1984).

3.0- MATERIAL E MÉTODOS

3.1- MATERIAL

3.1.1- MATÉRIA PRIMA

Utilizaram-se óleos de soja e milho desodorizados, disponíveis no comércio, provenientes das Indústrias Gessy Lever Ltda (140 kg) e Minasa S.A. (138 kg). Parte das amostras foram estocadas a -20°C , para posterior análise.

3.1.2- MATERIAL DE EMBALAGEM

A influência da cor e da fonte de radiação na velocidade de fotoxidação de óleo de soja e milho foram estudadas em embalagens de PVC pigmentadas, com as cores verde, vermelho, amarelo e sem pigmentação e como padrão amostras cobertas com folhas de alumínio.

O efeito dos absorvedores de UV foi estudado utilizando embalagens de polietileno tereftalato (PET) aditivados com benzotriazóis (Tinuvin-326) da Ciba S.A., em porcentagens de 0,3, 0,6, 0,8 e 1,0%.

Para o estudo real do efeito da luz na estabilidade de óleo de soja e milho, estes foram acondicionadas em embalagens plásticas transparentes, fornecidas pelas indústrias de plásticos com as seguintes características:

- embalagens de policloreto de vinila (PVC), com 42 g de peso, com tampa de polipropileno de 47g e 900 ml de capacidade, fornecidas pela Solvay S.A.;

- embalagens de polietileno tereftalato (PET), com 44g de peso, com tampa de polipropileno de 47g e, 900 ml de capacidade, fornecidas pela Scarpa Plásticos Ltda.

3.1.3- FILTROS ÓPTICOS

Para o estudo do efeito dos comprimentos de onda e da densidade óptica, foram utilizados os seguintes filtros, adquiridos da Oriel Corporation Inc.:

-filtros ópticos de 50,8 mm de diâmetro, coloridos "cut on", para os comprimentos de onda de: 299, 338, 366, 400, 455, 495, 530, 570, 610, 645 nm. 50,8 mm de diâmetro;

-filtros de 50,8 mm de diâmetro, de vidro metalizados de densidade neutra, com as densidades ópticas: 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,9, 1,5, e 2,0.

3.1.4- REAGENTES

Todos os reagentes químicos foram de qualidade analítica, obtidos das indústrias: Merck-Schuchardt, Quimibrás Indústrias Químicas S.A. e Grupo Química Industrial Ltda.

3.1.5- APARELHOS E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes aparelhos e equipamentos:

- Luxímetro, ICEL, MOD. Ld-500, Manaus, Brasil;
- Micrômetro, Mitutoyo (0,01-9mm) Nº 7309-Japan;
- Estufas de incubação, BOD Mod 347 CD-Fanem;
- Cromatógrafo gasoso, Perkin Elmer Mod. SIGMA 3B. equipado com detector de ionização de chama;
Coluna: Silar 10 C (10% ciano propil siloxano em chromosorb W), com 4 metros x 1/8".

Condições cromatográficas: -Temperatura da coluna: 175°C,
-Temperatura do detetor: 225°C,
-Temperatura do injetor: 225°C;

Fluxo de nitrogênio: 25ml/min;

- Espectrofotômetro, Beckman Mod.70-DU, UV/Vis.Fullerton CA.;
- Refratômetro, ABBE 3L,com banho termostatzado (MGW Lauda);
- Lâmpadas fluorescentes de 20 e 40 Watts,General Electric Co.;

- Lâmpadas de UV de 20 watts, General Electric Co.;
- Espectrômetro, Spectra Physics Mod. 202-USA;
- Viscosímetro de bola, Hakke Mod. B-Nº 8664 (HOEPLER-B3),
peso da bola: 15,560 g, $\phi = 15,929$ mm;
- Colorímetro Lovibond Tintometer, Modelo E;
- Câmara de fotoxidação conforme Figura 6. Com dimensões de:
comprimento de 580mm, largura de 300mm e altura de 200mm.

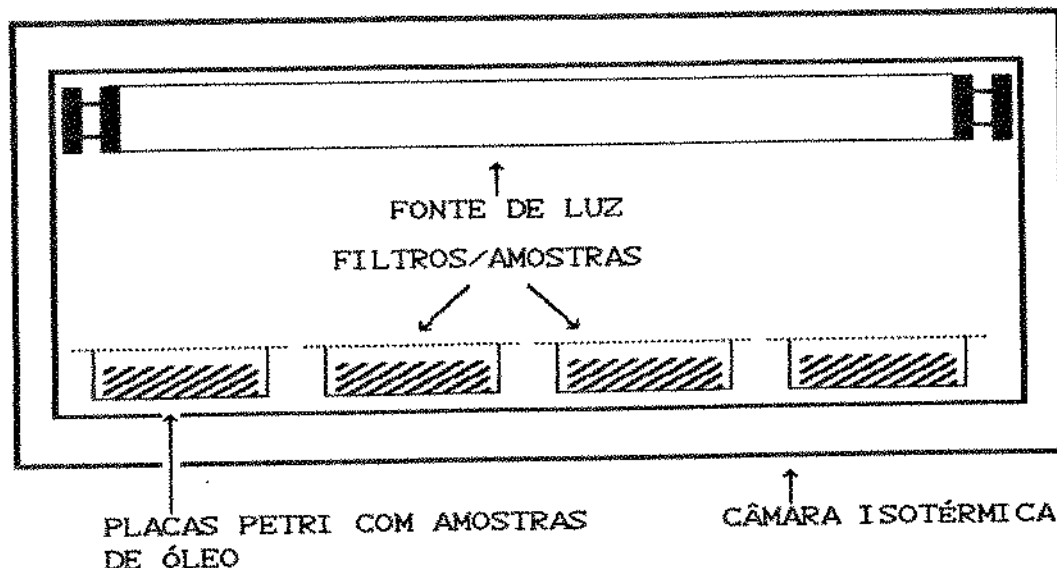


Figura 6. Esquema simplificado da câmara de fotoxidação

3.2- MÉTODOS

3.2.1- CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE LUZ

As lâmpadas fluorescentes e UV foram caracterizadas, mediante seus espectros de distribuição de intensidade na faixa de 380-750nm. A distribuição da energia espectral ($\text{watt.cm}^{-2}.\text{nm}^{-1}$) foi obtida por ajuste da distância entre a célula sensora do espectrômetro (Spectra Physics, Mod. 202) e a fonte de luz. A intensidade fotométrica foi determinada com luxímetro na faixa de 1000-2500 lux. A energia transmitida a cada comprimento de onda, foi obtida a partir da distribuição espectral da radiação emitida pela fonte de luz (BECKER, 1960; SATTAR & DEMAN, 1976).

3.2.2- CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA E DE MILHO

- a) índice de peróxidos (AOCS Official Meth. 8-53, 1986);
- b) índice de saponificação (AOCS Official Meth. Cd-3-25, 1986);
- c) índice de acidez (AOCS Official Meth. Ca 5a-40, 1986);
- d) índice de iodo (Wijs) (AOCS Official Meth. Cd-1-25, 1986);
- e) Matéria insaponificável (AOCS Official Meth. Ca 5a-40, 1986);
- f) Determinação de cor (Método Lovibond da AOCS Official Meth. Cc 13b-45, 1986);
- g) índice de refração a 30°C (AOCS Official Meth. Cc 7-25 1986);
- h) Determinação da composição de ácidos graxos, foi feita por cromatografia gasosa (AOCS Official Meth. Ce 1-62, 1986). Preparação das amostras para injeção no cromatógrafo na forma de ésteres metílicos dos ácidos graxos, foi feita de acordo com o método proposto por HARTMAN & LAGO (1973). A porcentagem de cada ácido graxo foi determinada por normalização das áreas, pelo uso de integrador;
- i) Tocoferóis Totais (CONTRERAS-GUZMAN E STRONG III, 1982);
- j) Porcentagem de dienos conjugados (DGF, 1986);
- k) Transmissão no espectro visível, usando cubetas de 1cm de feixe óptico (GUTIERREZ et alii, 1988);
- l) Viscosidade (η) (mPa.s): Método da HAKKE

$$\eta = t(\rho_1 - \rho_2)K \quad (42)$$

Onde:

- t = tempo de descida da bola (s)
- ρ_1 = densidade da bola metálica (g/cm³)
- ρ_2 = densidade do óleo (g/cm³)
- K = constante da bola (mPa.cm³/g)

3.2.3- CARATERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE EMBALAGEM

a) As taxas de permeabilidade ao vapor de água (TPVA), foram determinadas para as embalagens fechadas manualmente, com suas respectivas tampas, na condição 38°C/90%UR, baseadas na metodologia ASTM D 895-79 - "Standard test method for water vapor permeability of packages". Esse método se baseia no aumento de

peso do cloreto de cálcio anidro, colocado no interior das embalagens, sendo que as pesagens foram efetuadas em balança semi-analítica.

b) As taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) de três amostras de cada embalagem foram determinadas por método da concentração, descrito por GUEDES *et alii* (1984), utilizando-se o laboratório do Centro de Tecnologia de Embalagens de Alimentos do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas-SP. O gás permeante foi quantificado em cromatógrafo a gás (CG Instrumentos Científicos Série 2527), operando com argônio como gás de arraste a um fluxo de 30 ml/min, e coluna peneira molecular 5A (3,0m x 1/8pol). O forno da coluna e o injetor foram mantidos a 70°C e o detector a 140°C, o qual operou sob corrente de 100mA. Os resultados da cromatografia foram quantificados pelo integrador processador (CG Instrumentos Científicos, Modelo CG 100) com base na curva padrão feita com gás de calibração. Os testes foram conduzidos a 25°C, a 75 %UR. O gradiente de pressão parcial do gás permeante (O_2) foi de aproximadamente 141 mmHg. A área efetiva de permeação foi equivalente à área da embalagem.

c) A determinação da transmissão de luz dos materiais de embalagem, foi feita com espectrofotômetro (Beckman 70DU UV/Vis), num intervalo de varredura de 300-700nm (NELSON & CATHCART, 1983).

d) A espessura dos materiais de embalagem foi determinada utilizando-se um micrômetro (Mitutoyo Mod. Nº 7309), com precisão de 0,01mm.

3.2.4- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS COMPRIMENTOS DE ONDA

Amostras de $\pm 25\text{g}$ de óleo de soja e de milho foram colocadas em placas de Petri (51mm x 12mm), protegidas com folhas de alumínio nas laterais, deixando uma janela para o filtro "cut on". Foram estudados 10 filtros para uma faixa de 299-645nm. As placas de Petri foram iluminadas com luz fluorescente com intensidade de

2500 lux. Mediante determinações do índice de peróxido e da porcentagem de dienos conjugados, foi feita a avaliação da ação fotoquímica dos comprimentos de onda na câmara de fotoxidação a 30°C (Figura 6), segundo FARIA e MUKAI (1983).

3.2.5- ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE NEUTRA

Amostras de $\pm$ 25g foram colocadas em placas de Petri (51mm x 12mm), protegidas por folhas de alumínio, lateralmente, deixando uma janela para o filtro de densidade neutra. Neste estudo se utilizou 10 filtros de densidade neutra visando verificar e simular materiais de embalagem. Os filtros tinham densidade óptica na faixa de 0,1 a 2,0, o que equivaliam às características de materiais plásticos transparentes e opacos.

A medida da fotoxidação foi feita em óleos de soja e milho, utilizando uma câmara isotérmica a 30°C conforme já descrita no item 3.2.4.

3.2.6- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CORES

a) Estudo nas amostras (paredes das embalagens)

Utilizou-se 25 g de óleo de soja, em placas de Petri (90mm x 15mm), protegidas com discos circulares de PVC obtidos das paredes das embalagens de cores vermelho, verde, amarelo e transparente, para o teste de fotoxidação acelerada. As placas de Petri foram iluminadas com luz fluorescente com intensidade de 2500 lux e "luz negra" com intensidade de 430 lux e a 30°C.

Mediante determinações do índice de peróxido, foi feita a avaliação da ação fotoquímica na câmara de fotoxidação (Figura 6), segundo FARIA e MUKAI (1983).

b) Estudo nas embalagens

O estudo do efeito das cores das embalagens na estabilidade

do óleo de soja, foi realizado em garrafas de PVC de cores vermelho, verde, amarelo e transparente. Para este estudo os óleos de soja foram acondicionados em embalagens de policloreto de vinila (PVC) com capacidade de 900 ml. Foi realizado em câmaras equipadas com lâmpadas fluorescentes com iluminação de 2.500 lux, a 25°C e 30°C. Usaram-se amostras de óleos de soja com dois diferentes graus de oxidação (1,8 e 6,1 de POV). A posição das embalagens na câmara foi alterada, periodicamente, a fim de possibilitar melhor incidência da mesma intensidade de luz nas embalagens testadas. Mediante determinações do índice de peróxido, foi feita a avaliação da ação fotoquímica nas câmaras.

3.2.7- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ABSORVEDORES DE ULTRAVIOLETA

O efeito dos absorvedores de UV na estabilidade dos óleos comestíveis, foi estudado utilizando materiais de embalagens de polietileno tereftalato (PET) aditivados com benzotriazóis (Tinuvin-326), em porcentagens de 0,3, 0,6, 0,8 e 1,0%, as quais foram produzidas e fornecidas pela Scarpa Plásticos Ltda.

Em diferentes intervalos de tempo as amostras de óleo de milho foram removidas da câmara de testes a fim de determinar o índice de peróxido.

O estudo do efeito dos absorvedores de UV na estabilidade do óleo de milho também foi realizado na câmara de testes acelerados (Figura 6), com fontes UV (lâmpada germicida) e lâmpadas fluorescentes. As lâmpadas da General Electric Co. tinham as seguintes características: lâmpada ultravioleta emitindo grande porcentagem de radiação na faixa UV (253,5 nm), lâmpada fluorescente "daylight" com sua maior composição espectral na faixa de 400-700 nm, contendo somente 0,5% de UV na faixa de 350 a 400 nm, segundo informações da General Electric Co.

A intensidade das lâmpadas fluorescente e ultravioleta foi determinada por um luxímetro Icel, MOD. Ld-500. A posição das

amostras na câmara foi alterada, periodicamente, a fim de possibilitar melhor incidência da mesma intensidade de luz nas amostras testadas.

Os espectros de transmissão das embalagens de PET aditivadas com Tinuvin-326, foram determinados das amostras obtidas das paredes das embalagens (350 μm), usando o espectrofotômetro (Beckman, Modelo 70-DU, visível/UV), na faixa de 250-700 nm.

Utilizou-se 25 g de óleo de milho, em placas de Petri (90mm x 15mm), cobertas com discos circulares de PET obtidos das paredes das embalagens, para o teste de fotoxidação a 30°C.

3.2.8- FOTOXIDAÇÃO DOS ÓLEOS EM EMBALAGENS PLÁSTICAS

Os óleos de soja e de milho, foram acondicionados em embalagens de policloreto de vinila (PVC) e polietileno tereftalato (PET) com capacidade de 900 ml, respectivamente. Para o estudo, foram consideradas três condições de iluminação: 1700, 700 e 400 lux, estocadas em estufas isotérmicas (30°C) durante 10 meses.

No estudo da estabilidade dos óleos, a análise sensorial é uma técnica sensível para acompanhar a qualidade, sendo essa realizada em conjunto com testes físicos e químicos, que servem de suporte para as decisões organolépticas (JACKSON, 1981). Nesta pesquisa, a análise sensorial foi suportada mediante análises físicas (índice de refração, viscosidade, cor "LOVIBOND" e porcentagem de dienos conjugados) e químicas (índice de peróxidos), de fácil determinação e que oferecem uma boa correlação com a análise sensorial (JACKSON, 1985).

3.2.9- ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial foi realizada no Laboratório de Análise Sensorial da FEA/UNICAMP, dotado de cabines individuais, cuspideiras e luz vermelha para evitar interferência da cor nas

análises sensoriais do produto.

Preparo e apresentação das amostras

Todas as amostras utilizadas nas diferentes etapas descritas a seguir, foram igualmente preparadas, sendo que amostras de 20 ml de óleo em beckers codificados com números de 3 dígitos, foram aquecidas a 45°C e logo servidas. Em todos os testes se utilizou luz vermelha (JACKSON, 1981).

Planejamento experimental

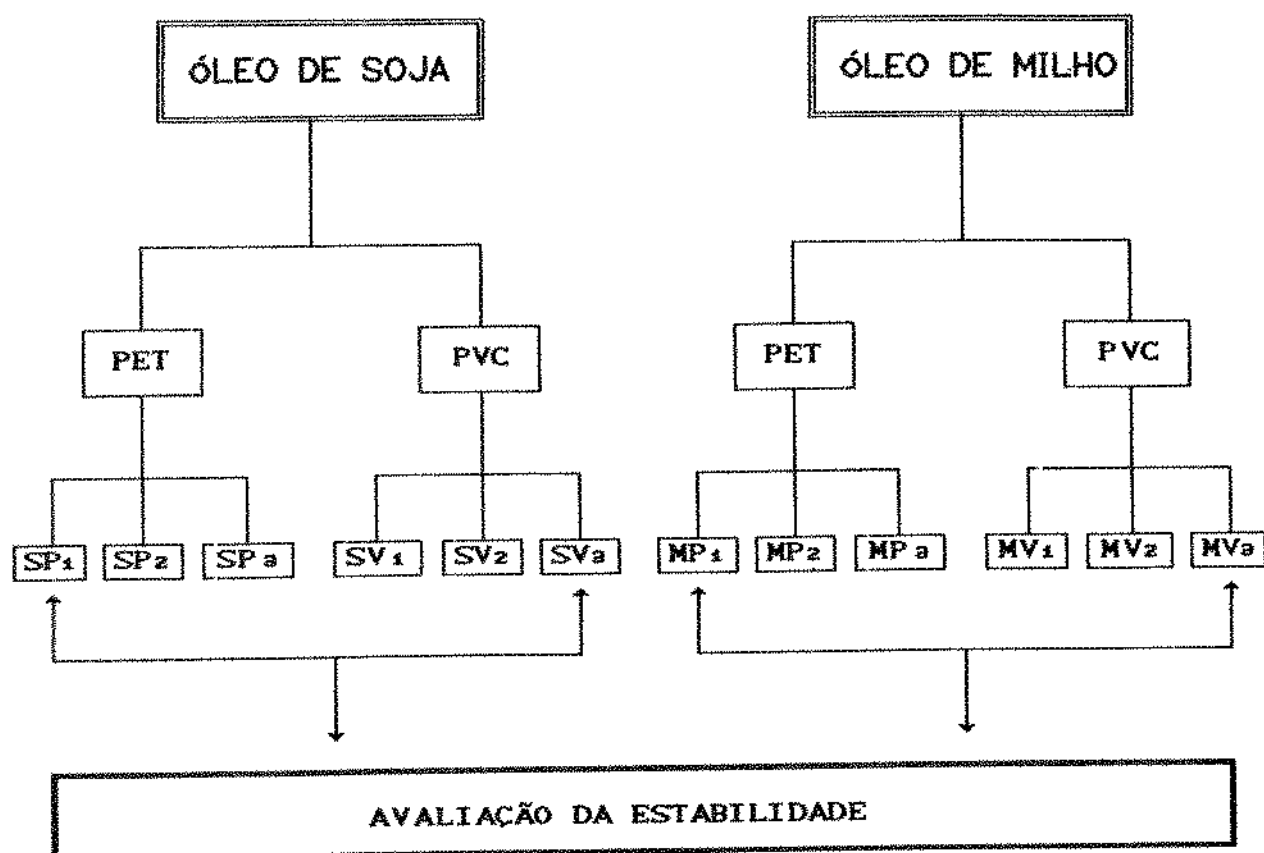
A Figura 7 apresenta o planejamento experimental, no qual os 6 lotes de amostras foram avaliadas por um período de 10 meses, em intervalos regulares de 30 dias, envolvendo os seguintes tratamentos:

- 1) Óleos: soja e milho
- 2) Embalagens: PVC e PET
- 3) Iluminação: 1700 lux, 700 lux e 400 lux
- 4) Temperatura: constante 30°C

Seleção de provadores

20 provadores foram escolhidos entre técnicos e pós-graduandos da FEA/UNICAMP, os quais participavam freqüentemente de testes sensoriais e, portanto, possuíam prática e disponibilidade. A disponibilidade de tempo foi um fator importante a ser considerado, já que os testes se prolongaram por 10 meses.

Para a seleção com base na acuidade do provador, foi utilizado o teste triangular e os resultados foram analisados por Análise de Variância e as amostras apresentadas em grupos de três, sendo duas iguais e uma diferente. Os provadores foram instruídos a indicar a amostra diferente. O modelo da ficha utilizada no teste triangular encontra-se no Anexo 1.



Onde:

S: óleo de soja; M: óleo de milho;

V: PVC; P: PET

1: 1700 lux; 2: 700 lux; 3: 400 lux

Figura 7- Planejamento experimental realizado para o armazenamento de óleo de soja e milho

Nesta etapa de seleção, iniciou-se o teste com 23 provadores. Foram realizados em média 12 repetições por provador, sendo os testes conduzidos durante duas semanas, feitos dois testes por dia (pela manhã e a tarde). Após o final desta etapa, foram selecionados 10 provadores.

Treinamento de Provadores

Em três reuniões com os provadores, foram servidas amostras de óleo de soja e milho com diferentes graus de oxidação. Sendo previamente oxidados com luz UV, e caracterizadas quanto ao índice de peróxido. Tratou-se de identificar os diferentes graus de oxidação, em discussões. O objetivo foi familiarizá-los com a ficha preliminar proposta. Foram sugeridas algumas modificações nesta ficha, obtendo-se então a ficha definitiva, a qual seria utilizada ao longo do período de estocagem (Anexo 2). Em uma reunião com os provadores, concluiu-se que o odor oxidado seria o principal atributo a se avaliar e em segundo lugar, o sabor oxidado, durante a estocagem do produto (O'MOHONY, 1985).

Testes sensoriais durante o período de estocagem

a) Equipe de provadores: ficou constituída de 10 provadores selecionados e treinados, entre técnicos e pós-graduandos da FEA/UNICAMP, sendo 5 homens e 5 mulheres, na faixa etária de 25-40 anos.

b) Delineamento experimental: as amostras foram apresentadas aos provadores no decorrer de 10 meses, paralelamente às análises físico-químicas, em intervalos de 30 dias, obedecendo ao seguinte delineamento de blocos completos, completamente randomizados.

c) Método utilizado: tomou-se a escala Hedônica não estruturada de 10 cm, com a intensidade de sabor oxidado variando de "nenhum" a "forte", e de aceitação variando de "desgostei muitíssimo" a "gostei muitíssimo" (JACKSON, 1981). (Anexos 2 e 3).

3.2.10- ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DOS ÓLEOS

A vida útil dos óleos de soja e milho acondicionados nas embalagens foi estimado segundo a metodologia proposta por LABUZA & SACHMIDL (1988). Esta metodologia consiste em se obter um gráfico com os valores médios obtidos na escala hedônica pelo painel treinado, versus o tempo de estocagem. É então traçada uma regressão linear e estimado o final da vida útil do óleo, como sendo o tempo quando se atinge o valor de 5,0.

O estudo do efeito da luz na estabilidade dos óleos de soja e milho foi realizado para embalagens de PET e PVC, sob radiação luminosa de 1700, 700 e 400 lux, para uma temperatura constante de 30°C. Escolheu-se estas intensidades por serem as mais frequentes nos supermercados como foi identificado no item 4.1, obtendo-se seis tratamentos para cada um dos óleos. As expressões matemáticas generalizadas foram feitas em função da aceitabilidade.

3.2.11- ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas através de micro-computador, utilizando-se programas do pacote estatístico SANEST.

Para cada tipo de óleo, cada tipo de embalagem e iluminação, e cada tempo de estocagem foram realizadas as seguintes análises, segundo O'MOHONY (1985):

- Análise de variância (ANOVA) de tratamento, iluminação e repetição para o estudo de cada parâmetro físico-químico (índice de peróxido, dienos conjugados, cor, viscosidade, refratância). A significância estatística da diferença entre as médias foi determinado pelo Teste de Tukey.

- Estudo de correlação entre os parâmetros físico-químicos.

- Análise de variância (ANOVA) de tratamento, iluminação e provador para o estudo sensorial. A significância estatística da diferença entre as médias foi determinada pelo Teste de Tukey.

- Estudo de correlação entre os parâmetros sensoriais.

- Estudo de correlação entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- NÍVEIS DE ILUMINAÇÃO COMERCIAL EM CAMPINAS-SP

Verificou-se que a distribuição da intensidade de luz nos supermercados em Campinas estão na faixa de 110-2950 lux, a maioria na faixa de 400-1700 lux. As medições foram feitas com o luxímetro nos pontos de máxima e mínima exposição das embalagens do óleo nas prateleiras (Tabela 9). Na maioria dos supermercados, o tempo de iluminação é cerca de 24 horas por dia. O grau de intensidade depende da posição das embalagens nas prateleiras, da posição das fontes luminosas e da frequência da venda dos óleos, ou seja, de sua rotatividade. Estas informações foram ponto de referência na definição das intensidades de luz utilizadas no estudo da vida útil dos óleos de soja e milho nas embalagens de PET e PVC.

Tabela 9- Distribuição das intensidades de luz nos supermercados de Campinas-SP.

SUPERMERCADO	INTENSIDADE DE LUZ (LUX)	SUPERMERCADO	INTENSIDADE DE LUZ (LUX)
1	1100-1950	11	150-1200
2	400-1700	12	900-1550
3	1100-2400	13	500-1700
4	400-1300	14	900-2300
5	1320-1850	15	1750-2950
6	1100-2500	16	400-2750
7	410-1100	17	1100-1320
8	400-1750	18	110-1320
9	1100-1320	19	1200-1700
10	1320-1650	20	1100-1600

4.2- CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

A caracterização dos óleos de soja e milho, feita segundo os métodos físico e químicos anteriormente descritos no item 3.2.2, está apresentada na Tabela 10. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com os valores médios citados por SWERN (1964) e pela legislação brasileira de 1977 (CNNPA, 1985).

A composição em ácidos graxos determinada conforme item 3.2.2-h) para óleos de soja e milho é apresentada na Tabela 11. O óleo de milho apresentou a menor porcentagem de ácidos graxos polinsaturados (48,37%), o que corresponde ao menor valor de índice de iodo (110,0) da Tabela 10. O óleo de soja, pelo contrário, tem maior quantidade de polinsaturados (59,78%) e portanto, o maior valor de índice de iodo (128,0). A porcentagem de cada ácido graxo componente das amostras de óleo, corresponde aos valores médios tabelados (SWERN, 1964). Algumas variações observadas foram a porcentagem mais elevada de ácido linolênico (C18:3), presente em óleo de soja de 5,99% e milho de 1,34%, este fato é muito importante a ser considerado na estabilidade destes óleos e seu acondicionamento em embalagens transparentes.

Tabela 10- Caracterização dos óleos de soja e milho.

TESTES	ÓLEO DE SOJA	ÓLEO DE MILHO
Acidez (em ácido oléico)	0,08 % (p/p)	0,05 % (p/p)
Índice de peróxido	0,8 meq/kg óleo	0,5 meq/kg óleo
Índice de saponificação	193,0 mg KOH/g	190,0 mg KOH/g
Índice de iodo (Wijs):	128,0	110,0
Índice de refração (30°C)	1,466	1,465
Matéria insaponificável	0,8 % p/p	1,5 % p/p *
Cor (cubeta 5 1/4")	30,0Y /2,0R	23,0Y /3,0R *
Tocoferóis totais	80,0 (mg/100g)	71,80 (mg/100g)

* Y = amarelo; R = vermelho

Tabela 11- Composição dos ácidos graxos dos óleos de soja e milho.

ÁCIDOS GRAXOS	ÓLEO DE SOJA (%)	ÓLEO DE MILHO (%)
Palmítico (C16:0)	11,15	13,21
Esteárico (C18:0)	3,53	2,37
Oléico (C18:1)	23,63	35,02
Linoléico (C18:2)	53,79	47,03
Linolênico (C18:3)	5,99	1,34
Araquídico (C20:0)	0,58	0,64
Outros	1,33	0,39
MONOINSATURADOS (%)	23,63	35,02
POLINSATURADOS (%)	59,78	48,37
SATURADOS (%)	15,26	16,22

4.3- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE EMBALAGEM

4.3.1- PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA E AO OXIGÊNIO

Os resultados obtidos nas análises de taxa de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio realizadas conforme item 3.2.3., estão resumidos na Tabelas 12, respectivamente. As embalagens de PVC foram fechadas com tampas por pressão e as de PET com tampas rosqueadas, ambas manualmente.

Tabela 12- Valores médios* da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e da permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) das embalagens utilizadas.

GARRAFA	TPVA	TPO ₂
	(g água/emb/dia) 38°C e 90% UR	(cm ³ (CNTP)/emb/dia) 25°C e 75% UR**
PVC	0,15	0,7
PET	0,10	1,5

* - média referente a três determinações

** - gradiente de pressão parcial de oxigênio = 152 mmHg

A diferença nos resultados de TPVA apresentados são causados por diversos fatores tais como: tipo de sistema de fechamento (fechamento rosqueado é relativamente mais hermético que o de pressão), área superficial, distribuição de espessura, tipo de transformação das embalagens. Pode-se observar na Tabela 12 que a TPVA para as embalagens de PVC e PET, como sistemas, são de 0,15 e 0,10 g água/emb/dia, respectivamente, o que significa uma maior permeabilidade do PVC. Isto, basicamente, deve-se ao sistema de fechamento por pressão. A literatura cita maior permeabilidade para o PET (280 cm³.mil/100.pol².dia.atm) em relação ao PVC (250 cm³.mil/100.pol².dia.atm), segundo SALAME (1989). Observou-se que o PET e o PVC são boa barreira ao vapor de água, prevendo-se que o efeito na fotoxidação como formador de ácidos graxos livres

como produto da hidrólise será muito pouco, porque este tipo de deterioração é mais freqüente em ácidos graxos de cadeias menores de 12 carbonos (DUGAN, 1985); neste caso, tem-se cadeias maiores de 16 carbonos.

A barreira ao oxigênio nas embalagens rígidas depende da permeabilidade a gases do material plástico e das características da embalagem, como distribuição de espessura, área superficial, processo de fabricação e sistema de fechamento. Pode-se observar na Tabela 12 que a IPO_2 para as embalagens de PVC e PET, como sistemas, são de 0,7 e 1,5 $\text{cm}^3(\text{CNTIP})/\text{emb}/\text{dia}$, respectivamente, o que significa uma menor permeabilidade no PVC. Porém, de acordo com SALAME (1989), o PET e PVC como material de embalagem têm valores de 0,030 e 0,065 $\text{cm}^3.\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}.10^{10}$, pelo que o PET tem menor permeabilidade ao oxigênio que o PVC. Também, segundo o mesmo autor, que o PET e PVC são boas barreiras ao oxigênio, comparadas com outros materiais plásticos. Em termos gerais, no caso de embalagens para óleos, deve-se avaliar a permeabilidade ao vapor de água e oxigênio, em função do sistema, ou seja, a embalagem tampada, porque a hermeticidade da tampa influenciará muito na permeabilidade e esta variação vai depender do tipo de fechamento.

4.4- EFEITO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA NA FOTOXIDAÇÃO DOS ÓLEOS

Os 10 filtros ópticos coloridos "cut on" foram caracterizados mediante seus espectros de transmissão, utilizando-se um espectrofotômetro na faixa de 250-800nm (Figura 8).

4.4.1- EFEITO DA LUZ NA FOTOXIDAÇÃO DOS ÓLEOS

Neste estudo se utilizou filtros ópticos coloridos "cut on", cujos espectros de transmissão se encontram na Figura 8. O espectro de distribuição da intensidade energética da lâmpada fluorescente ("daylight"), na faixa do comprimento de onda de

300-750 nm, está representada em $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm}$ versus comprimento de onda (nm) (Figura 9). Este, foi obtido pelo ajuste da distância (± 25 cm) entre a fonte de luz e o medidor da intensidade energética, para uma intensidade de 2.500 lux, como recomendada por SIGNORE (1968).

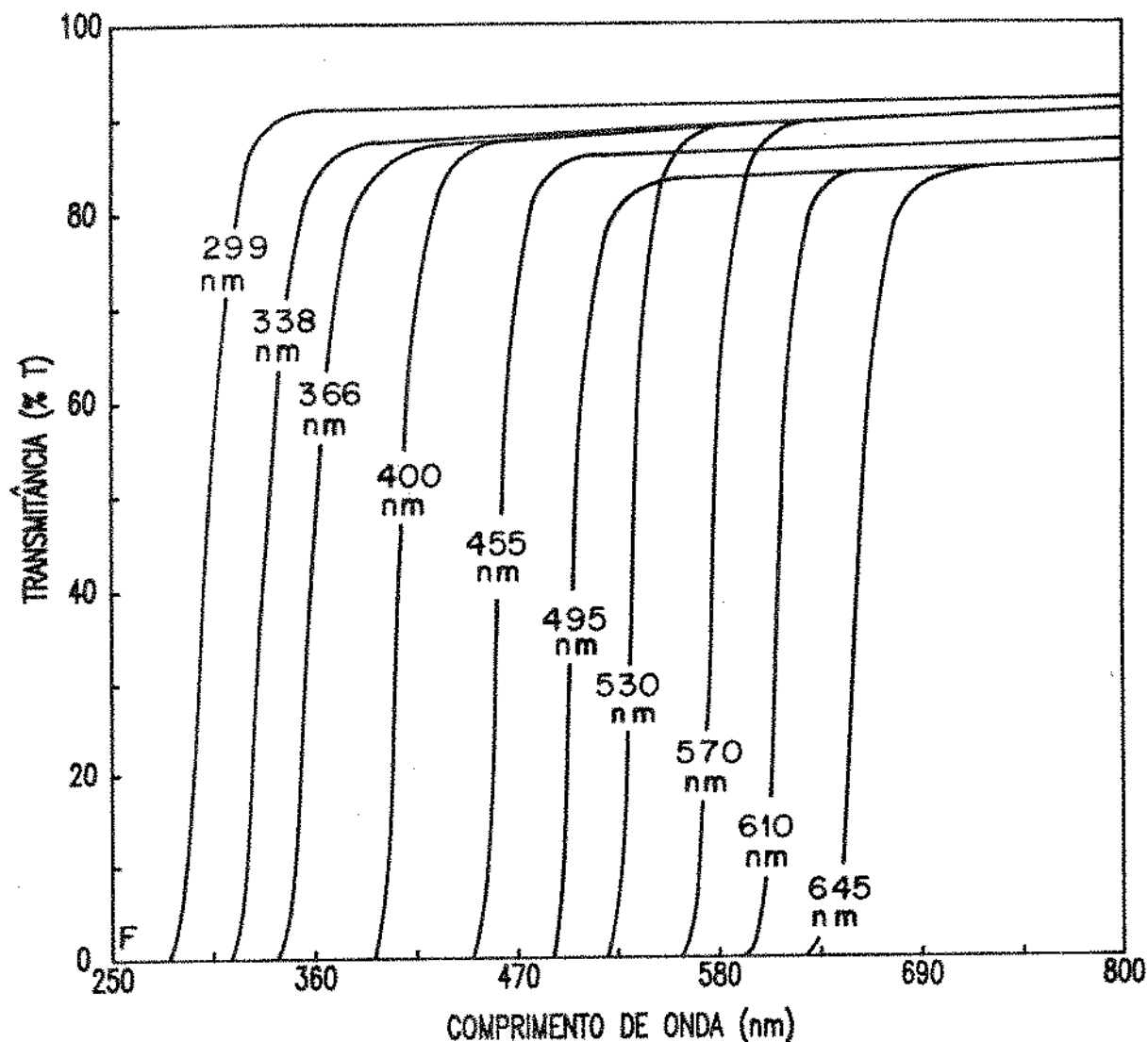


Figura 8- Características de transmissão espectral dos filtros coloridos ("cut on") (250-800 nm).

A energia luminosa das lâmpadas fluorescentes transmitida através de cada filtro, foi quantificada por integração das áreas a partir do espectro da lâmpada fluorescente, na faixa de 299-750nm. A energia transmitida pelos filtros utilizados se encontra na Tabela 13.

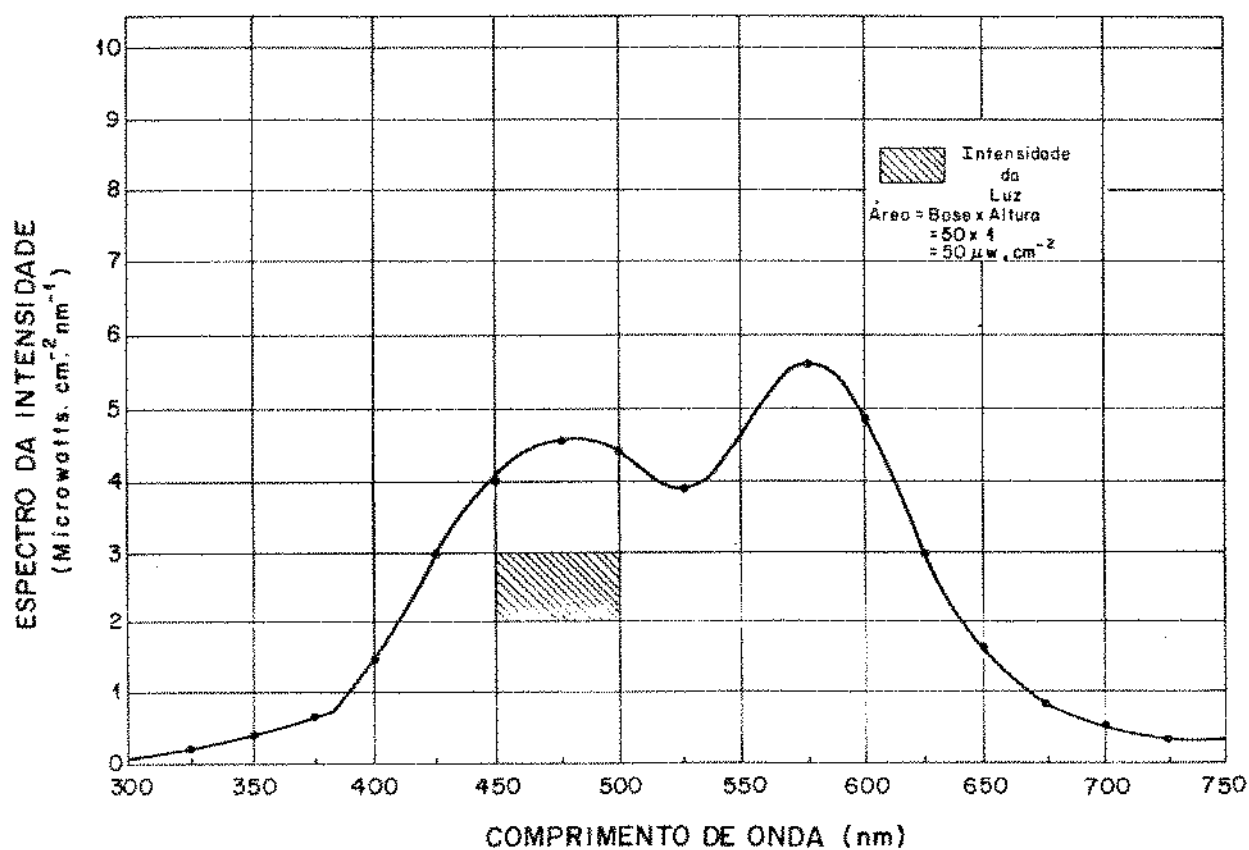


Figura 9. Distribuição da energia espectral da lâmpada fluorescente "luz do dia" da marca General Electric.

Tabela 13- Efeito dos filtros ópticos* "cut on" no índice de peróxido dos óleos de soja e milho para um período de 144 horas.

λ (nm)	ER ($\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	PVO (meq/kg)		PVO/ER (meq/kg/1000. $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	
		Soja	Milho	Soja	Milho
299	1110	62,50	17,10	56,30	15,41
338	1100	54,83	15,32	49,85	13,92
366	1090	45,80	14,10	42,05	12,93
400	1057	41,36	12,70	39,12	12,01
455	874	24,10	8,00	27,57	9,15
495	709	21,20	6,90	29,90	9,73
530	554	17,30	5,30	31,23	9,56
570	294	14,20	4,90	48,31	16,67
610	160	12,00	4,10	75,00	25,60
645	74	8,30	3,60	111,73	48,60

* Filtros ópticos "cut on" ($\phi = 50,8 \text{ mm}$)
ER = Energia radiante; PVO = índice de peróxido
 λ = Comprimento de onda "cut on" do filtro

Os resultados da fotoxidação do óleo de soja e milho por efeito dos comprimentos de onda obtidos pelos dez filtros ópticos, foram estudados mediante a análise de variância (ANOVA) e encontrou-se diferença significativa ($p < 0,05$) nos índices de peróxido e as relações PVO/ER ($\text{meq/kg/1000} \cdot \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$). Observou-se também uma relação inversa entre os comprimentos de onda e o índice de peróxido, ou seja, à medida em que aumentam os comprimentos de onda, diminuem os valores de índice de peróxido. Os valores desta relação são maiores para o óleo de soja em todos os comprimentos de onda; este comportamento também foi observado por SATTAR & DEMAN (1976). Este fato se deve ao óleo de soja que tem maior porcentagem de ácidos graxos polinsaturados do que o óleo de milho.

A relação entre o índice de peróxido e a energia radiante (PVO/ER) diminui com o aumento dos comprimentos de onda até 455 nm, ou seja, atingiu o valor mínimo de 27,57 e 9,15 para o óleo de

soja e de milho, respectivamente. Isso significa que para esse comprimento de onda, precisa-se de maior energia luminosa para produzir 1 meq/kg de peróxido. Em outras palavras, existe maior dificuldade para oxidar os óleos a partir deste comprimento de onda. Depois deste ponto, a relação aumenta; este fato, se deve, possivelmente, à fotoxidação direta ($< 455\text{nm}$) e, à fotoxidação indireta (sensibilizadores) acima de 455 nm, também é possível, que se deva ao rendimento quântico, e à penetração dos raios, os quais são baixos para menores comprimentos de onda como foi afirmado por PAUL *et alii* (1972).

Com os dados obtidos, pode-se afirmar que os materiais de embalagens transparentes devem ter um nível mínimo de pigmentação a fim de filtrar comprimentos de onda que possam oxidar os óleos, sobretudo comprimentos de onda menores que 455 nm, já que a partir deste comprimento de onda se reduz quase 50% da energia radiante prejudicial aos óleos comestíveis. Pode-se observar que muitas das embalagens utilizadas atualmente para óleos são inadequadas para protegê-los contra a radiação luminosa, considerando que a quantidade de hidroperóxidos formados é diretamente proporcional à quantidade total de luz absorvida (LUNDBERG, 1962). O efeito da luz pode ser reduzido, consideravelmente, mediante o uso de embalagens adequadas. A completa proteção pode ser obtida mediante embalagens opacas, como as embalagens cartonadas e as latas.

Nos espectros de transmissão dos óleos (Figura 10) pode-se observar para 455 nm, uma maior transmitância na amostra de óleo de soja (77%) e menor para o óleo de milho (52%). Assim, pode-se explicar o maior efeito de comprimentos de onda menores que 455 nm, como já discutido a partir da Tabela 13.

Na Figura 11, para o óleo de soja, observa-se que o filtro de 455 nm reduziu, consideravelmente, a fotoxidação seguido pelos filtros com maiores comprimentos de onda, em ordem decrescente. Os filtros com comprimentos de onda menores que 400nm aumentaram a fotoxidação.

Na Figura 12, para o óleo de milho, houve diferenças nos índices de peróxido para os mesmos filtros no período de 144 h. Observa-se que o filtro mais efetivo é o que tem comprimento de onda de 645 nm, o qual reduziu a fotoxidação a níveis muito baixos, considerando as mesmas condições de temperatura e tempo.

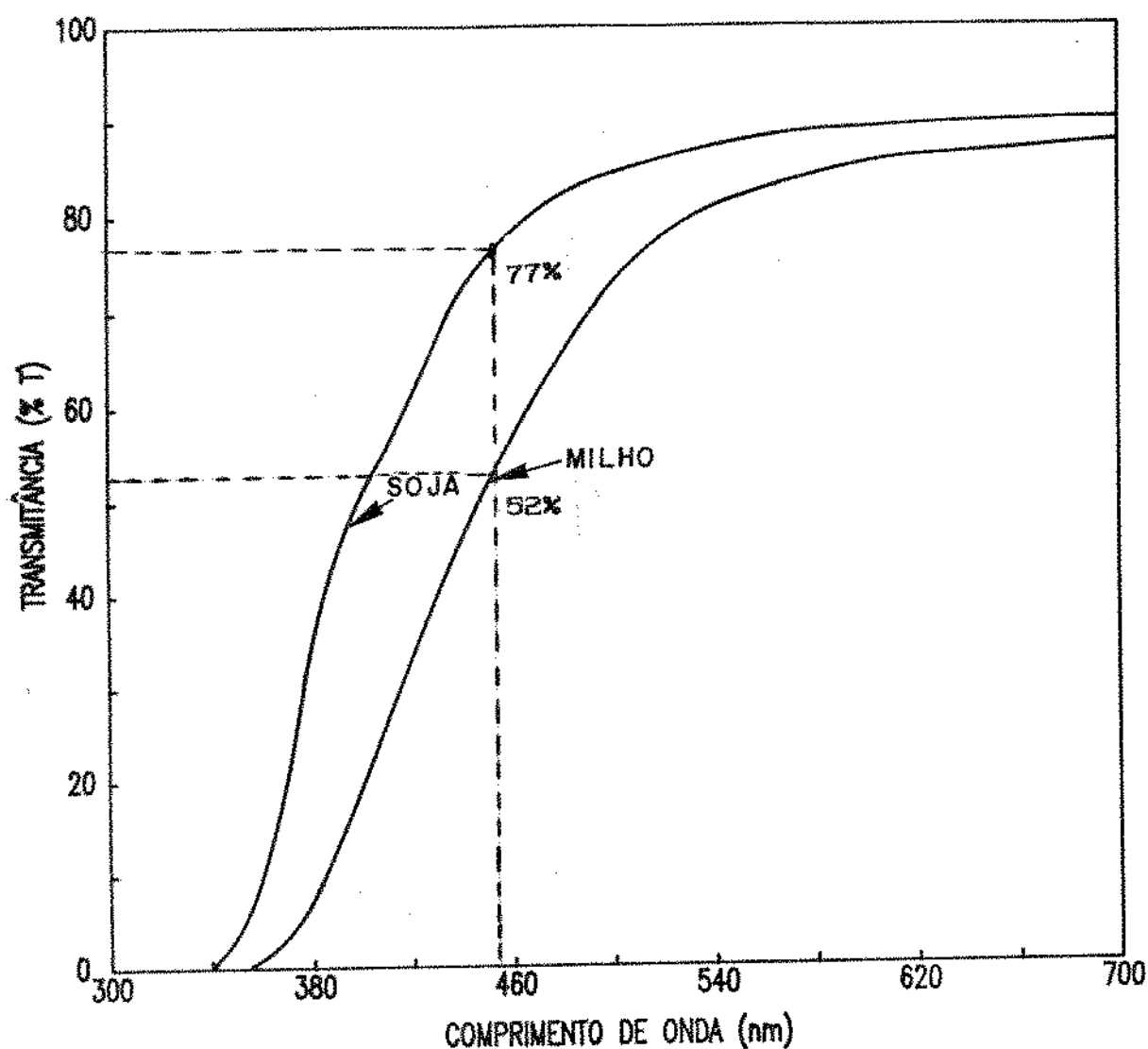


Figura 10- Espectros de transmissão dos óleos de soja e milho.

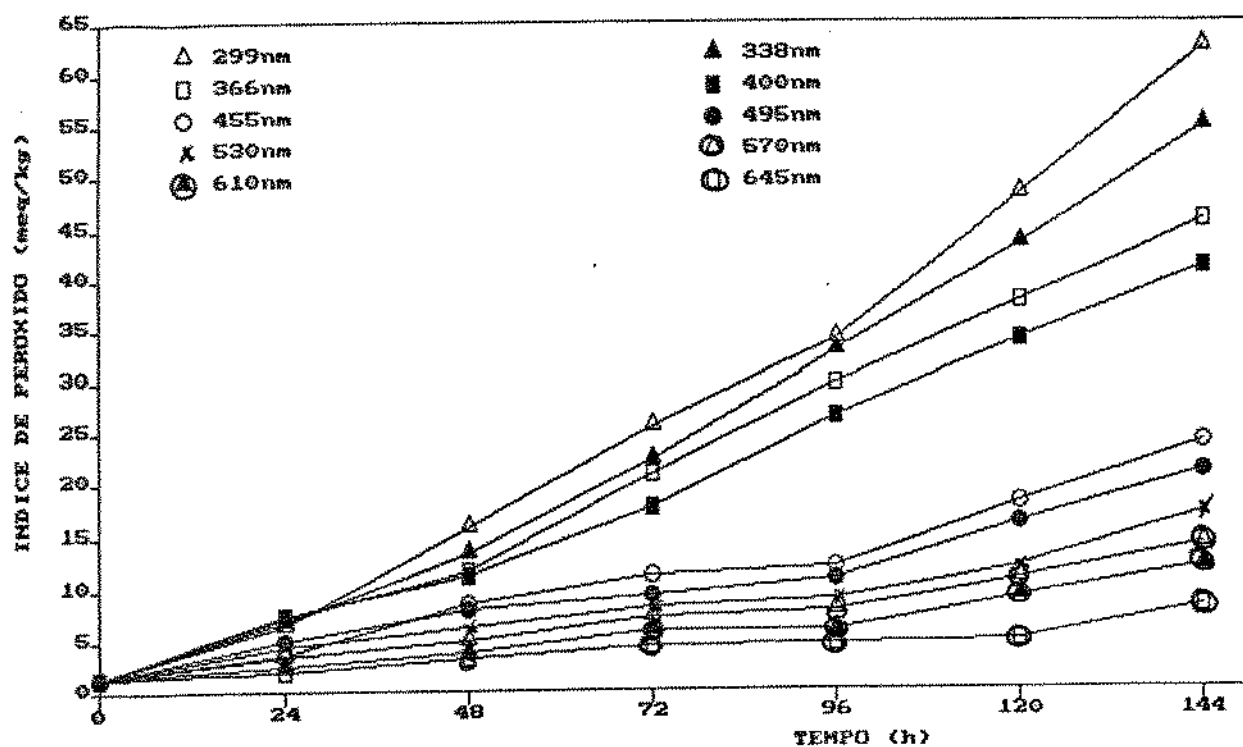


Figura 11. Fotoxidação do óleo de soja com filtros "cut on" de diferentes comprimentos de onda.

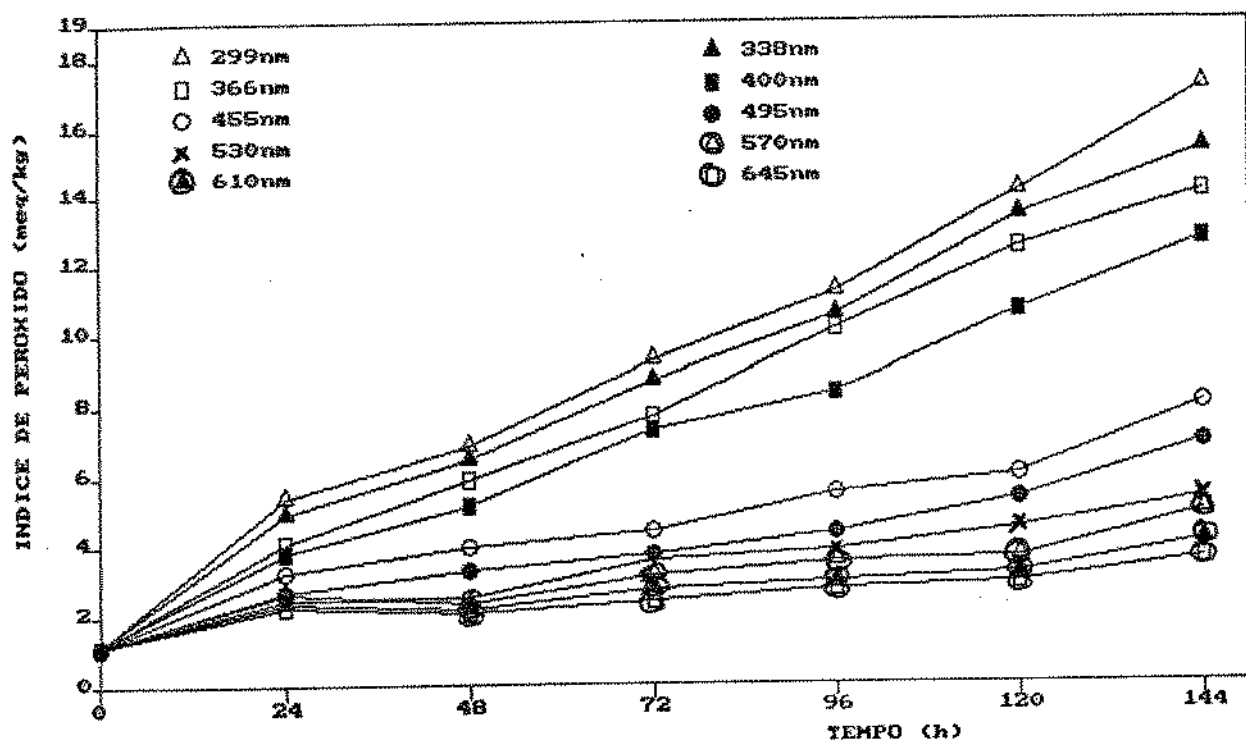


Figura 12. Fotoxidação do óleo de milho com filtros "cut on" de diferentes comprimentos de onda.

Ainda nas Figuras 11 e 12, pode-se observar duas faixas de comprimentos de onda, uma com maior efeito fotoquímico (faixa de 299-400 nm), e outra com menor efeito, (faixa de 455-645 nm). Isto poderá explicar o efeito barreira à luz de alguns materiais de embalagens coloridas na deterioração fotoquímica dos alimentos fotossensíveis.

O grau da influência dos comprimentos de onda, com base nos resultados já apresentados, foi determinado por análise de regressão, obtendo-se os coeficientes de determinação (r^2) de 0,9405 para óleo de soja e 0,9490 para óleo de milho. Isso evidencia a linearidade entre o aumento da fotoxidação e a diminuição dos comprimentos de onda, (Figura 13), a qual permitiu comprovar o efeito acelerador da luz na fotoxidação dos óleos. Suas equações estão representadas abaixo:

$$\text{Para óleo de soja: } PVO = 104,51 - 0,1579.\lambda \quad (43)$$

$$\text{Para óleo de milho: } PVO = 28,88 - 0,0418.\lambda \quad (44)$$

Onde:

PVO = índice de peróxido (meq/kg de óleo)

λ = Comprimento de onda (nm)

Os primeiros produtos da fotoxidação são os hidroperóxidos. Estes são formados em quantidade diretamente proporcional à quantidade de luz absorvida (LUNDBERG, 1962). Isto significa que o índice de peróxido pode dar uma adequada indicação da extensão da oxidação dos óleos comestíveis expostos à luz.

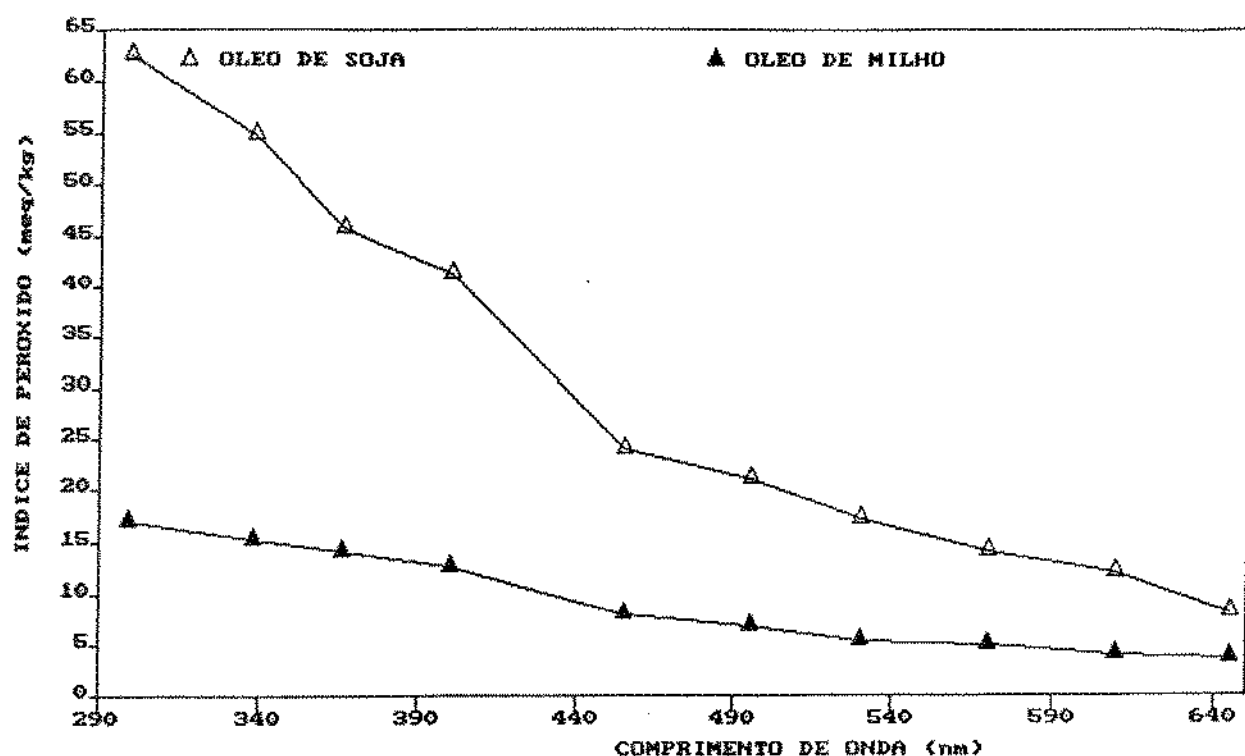


Figura 13. Efeito da energia luminosa de diferentes comprimentos de onda na fotoxidação de óleo de soja e de milho (após 144 horas).

A velocidade de oxidação também está relacionada com a composição e com o grau de insaturação dos ácidos graxos. Na Tabela 11, apresenta-se a composição de ácidos graxos dos óleos de soja e de milho, determinados segundo a metodologia 3. 2.2 h). Sendo o óleo de soja o de maior insaturação e de maior conteúdo de ácido graxo linolênico do que o óleo de milho, observou-se que este tem uma maior velocidade de oxidação (3 vezes), como se demonstra ao comparar os valores da relação PVO/ER do óleo de soja e milho (Tabela 13). Como foi afirmado por FOOTE et alii (1970), a presença de inibidores naturais (supressores de energia), denominados "quenchers" (carotenos e tocoferóis) pode diminuir a velocidade de fotoxidação, considerando que o α -tocoferol subsiste à refinação dos óleos. No caso desta pesquisa, o conteúdo de tocoferóis totais no óleo de soja foi de 80,0 mg/100g e no óleo de milho 71,80 mg/100g (Tabela 10).

4.5- EFEITO DA INTENSIDADE DA LUZ NA ESTABILIDADE DOS ÓLEOS

Os filtros ópticos de densidade neutra, utilizado nesta pesquisa, foram caracterizados mediante seus espectros de transmissão (Figura 14).

Neste estudo se utilizaram 10 filtros de densidade neutra para verificar e simular o efeito protetor dos materiais de embalagem. Os filtros possuíam densidade óptica na faixa de 0,1 a 2,0, o que equivale às características de materiais plásticos transparentes e opacos.

Através da metodologia, item 3.2.5., verificou-se que o efeito da intensidade da luz transmitida sobre o grau de oxidação, foi inverso ao da densidade óptica dos filtros, como se pode observar nas Figuras 15 e 16. Isto confirma a importância da pigmentação ou metalização dos materiais de embalagem, a fim de reduzir a velocidade da fotoxidação de óleos e gorduras. Os filtros com densidade neutra de 1,5 e 2,0 reduziram a velocidade de oxidação a níveis muito baixos, comparados às amostras mantidas no escuro, nas mesmas condições. Os filtros com densidades ópticas de 0,1-0,2, apresentaram baixo nível de proteção. Tais informações são importantes quando se procuram níveis adequados de metalização e pigmentação, na especificação de embalagens metalizadas para alimentos fotossensíveis. Podem ser considerados níveis ótimos de metalização quando sua densidade óptica estiver em 2,0 (GARCIA et alii, 1986), a qual corresponde a uma transmitância de 1% de luz visível, medida a 550nm (Tabela 14).

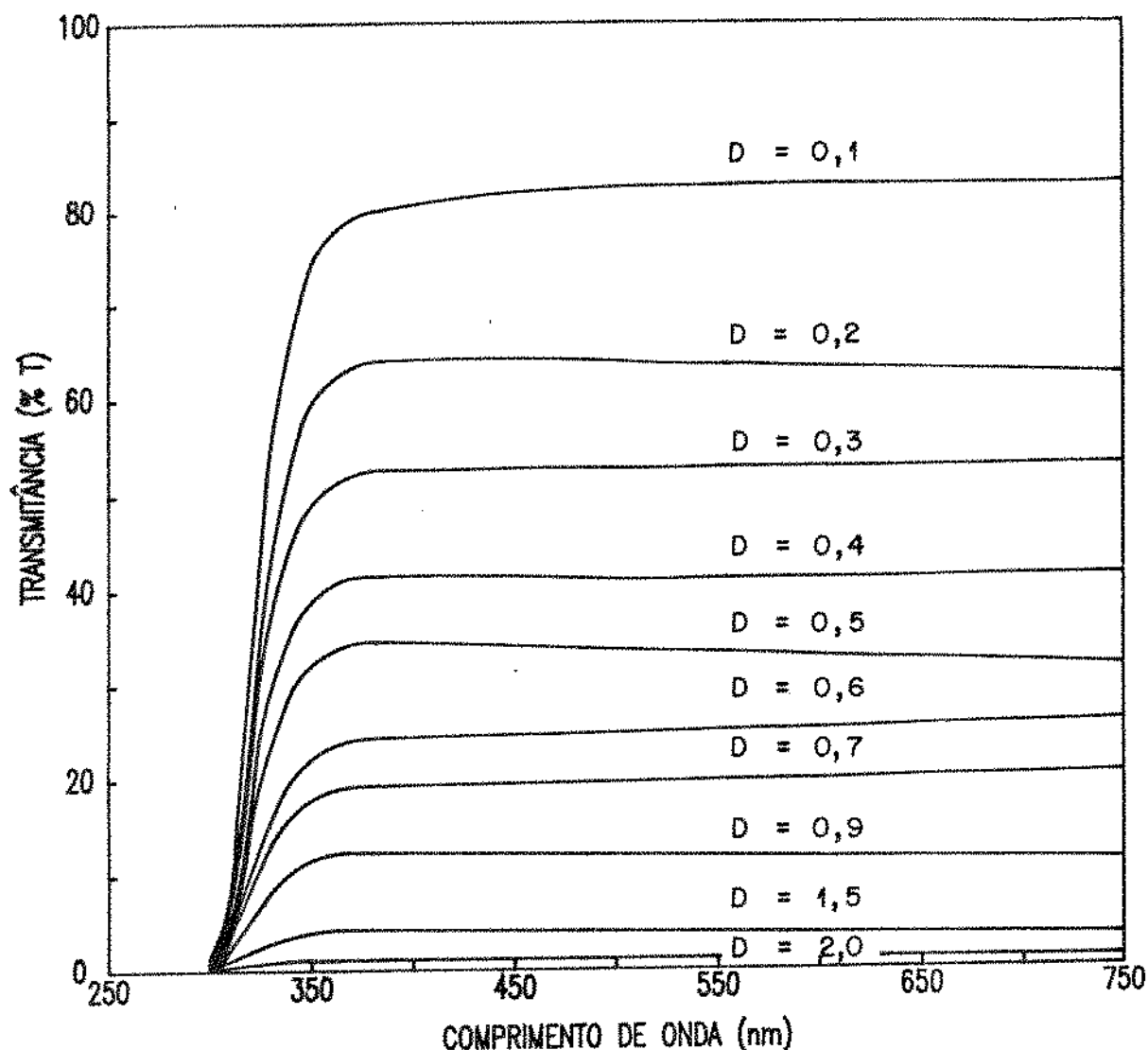


Figura 14. Características de transmissão espectral dos filtros de densidade neutra.

O efeito da atenuação da luz na fotoxidação, obtida para os filtros, foi determinado mediante análise de regressão. O coeficiente de determinação (r^2) foi de 0,9564 para o óleo de soja, e de 0,9456 para o óleo de milho. Isto evidencia, para os filtros de menor D , uma relação exponencial, entre o aumento da densidade óptica e a redução da velocidade de fotoxidação, testada até 144 horas de exposição. Entretanto, para os filtros de maior D a relação torna-se linear. Pode-se afirmar também que o efeito foi maior para o óleo de soja que para o de milho, provavelmente, devido a maior insaturação do óleo de soja (Figura 17). Outra possibilidade é pelo teor de tocoferóis (80 mg/100g para óleo de soja em relação a 71,8 mg/100g para óleo de milho).

As equações exponenciais que melhor representam esta relação são:

$$\text{Para óleo de soja: } PVO = 50,4 \times 0,3^{D_o} \quad (45)$$

$$\text{Para óleo de milho: } PVO = 13,8 \times 13,8^{D_o} \quad (46)$$

Onde:

PVO = índice de peróxido (meq/kg de óleo)

D_o = Densidade óptica

Tabela 14- Fotoxidação do óleo de soja e milho por atenuação da energia luminosa, após 144 horas a 30°C.

DENSIDADE ÓPTICA (D_o)	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)	
	ÓLEO DE SOJA	ÓLEO DE MILHO
0,1	52,30	15,80
0,2	45,20	13,30
0,3	36,30	12,32
0,4	30,20	11,21
0,5	26,50	9,83
0,6	22,30	8,58
0,7	18,70	7,41
0,9	10,10	6,81
1,5	7,30	5,97
2,0	4,80	4,80

É válido afirmar que a sensibilidade dos óleos à luz depende: da intensidade da luz, comprimento de onda, tempo de exposição, tipos e quantidade dos ácidos graxos e espectro de transmitância da embalagem, entre outros.

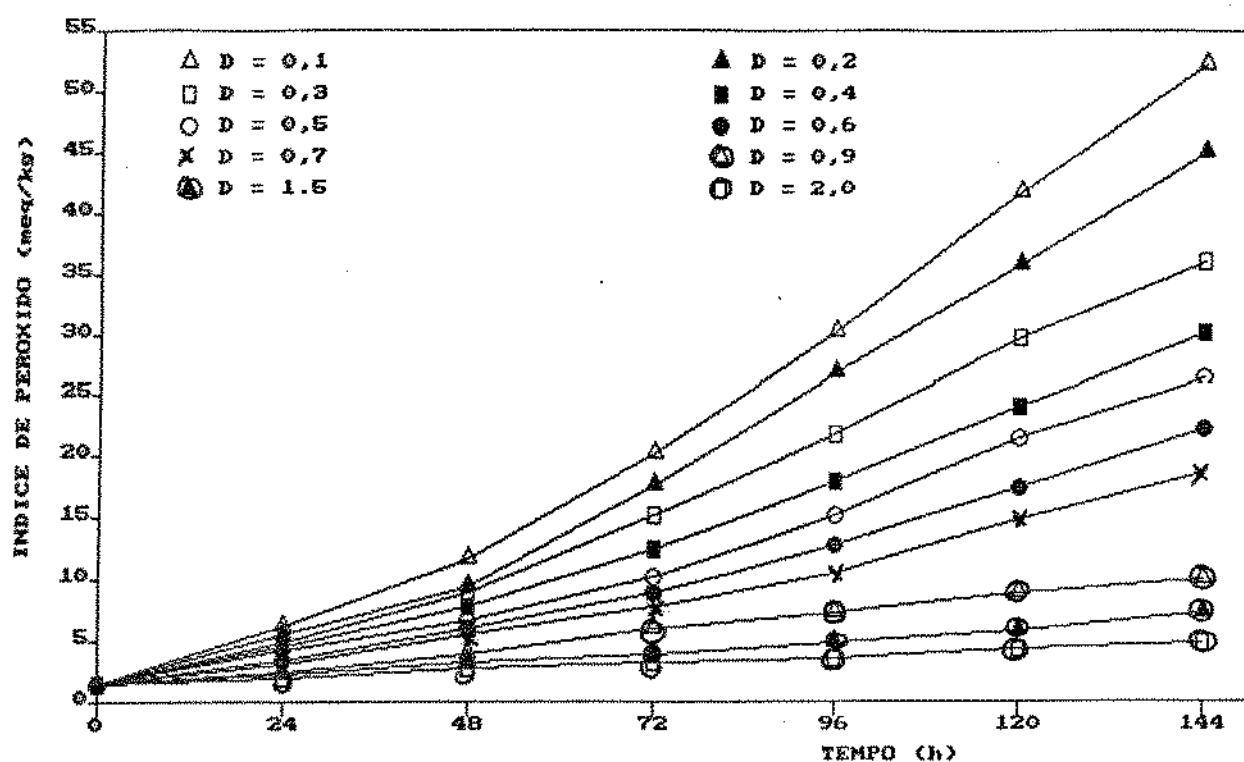


Figura 15. Fotoxidação do óleo de soja atenuada com filtros de densidade neutra.

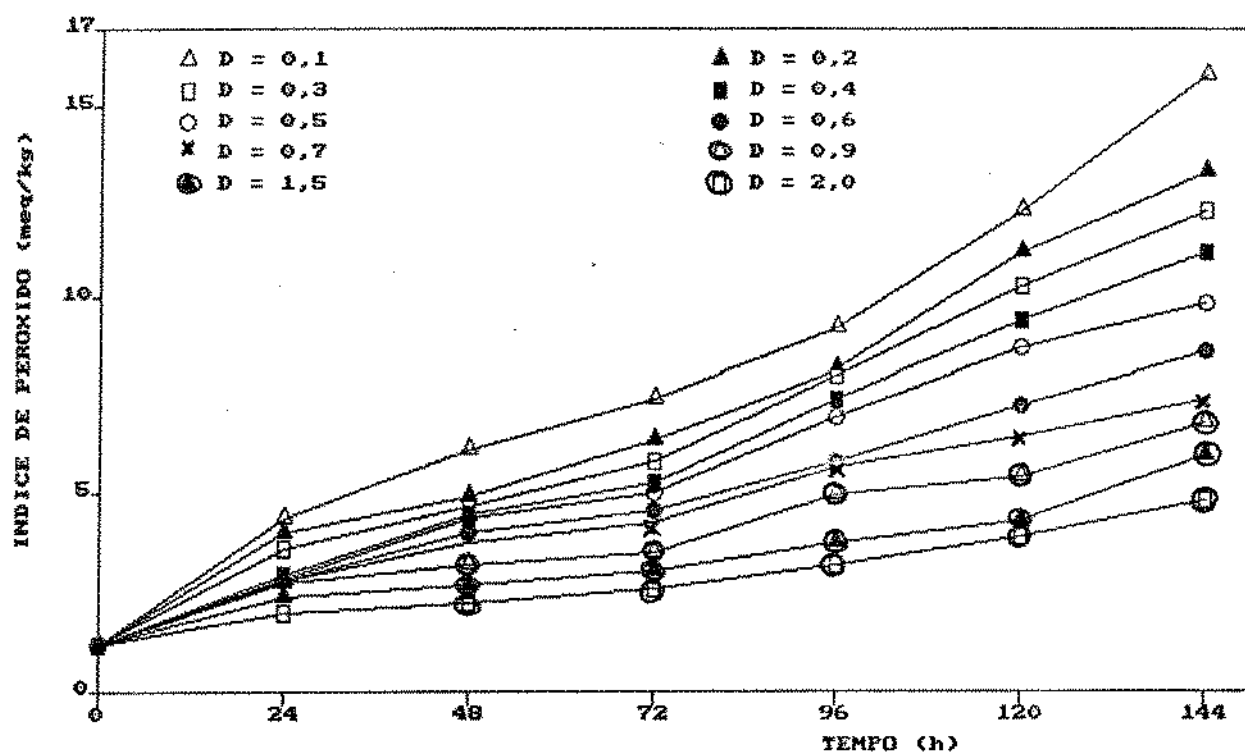


Figura 16- Fotoxidação do óleo de milho atenuada com filtros de densidade neutra.

As opções tecnológicas visando reduzir a fotoxidação têm se dado através das modificações da transmissão da luz e absorção de radiação UV nos materiais plásticos, obtidas pelas técnicas de aditivção, metalização e laminação, as quais apresentam ótica aplicação prática.

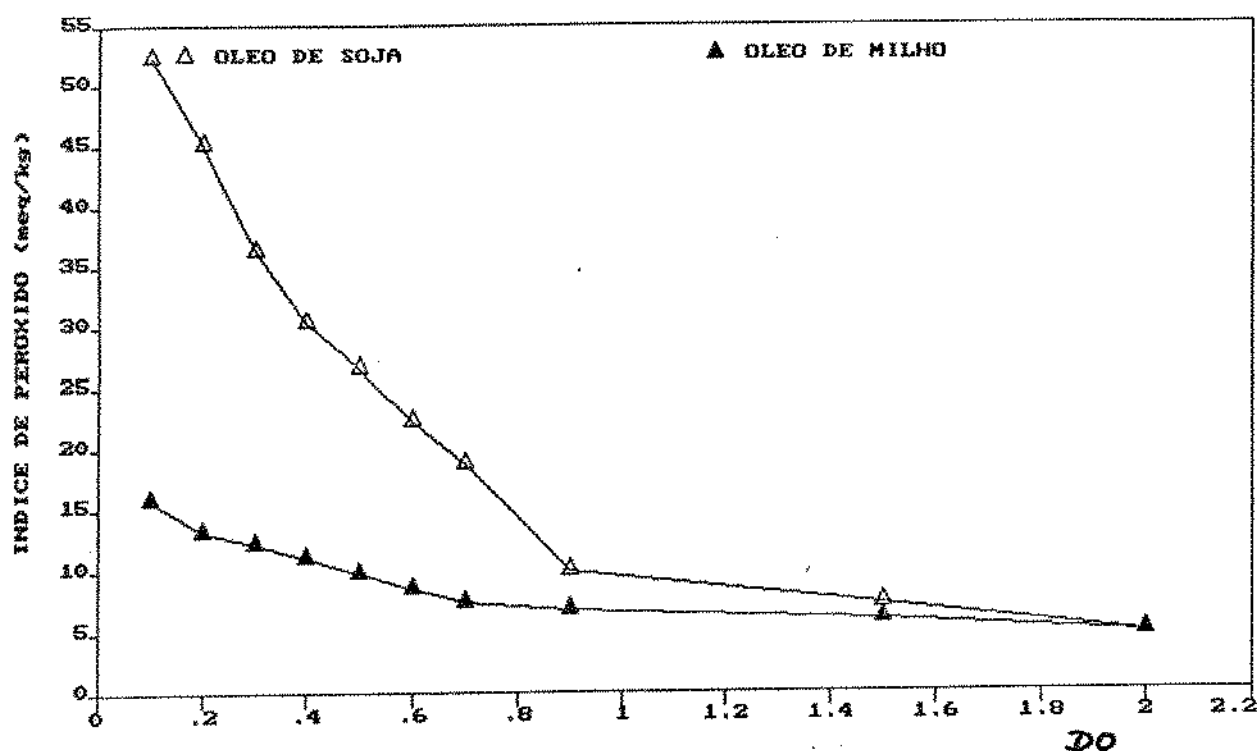


Figura 17- Efeito da atenuação da energia luminosa na fotoxidação de óleo de soja e milho (após 144 horas a 30°C).

4.6- EFEITO DAS CORES DAS EMBALAGENS NA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA

A Figura 18 mostra a transmissão espectral das embalagens de PVC utilizadas neste experimento. Nota-se que a embalagem de cor vermelha foi a mais eficiente na redução da intensidade de luz transmitida. As embalagens verde e amarela não apresentaram diferenças para os comprimentos de onda abaixo de 560nm.

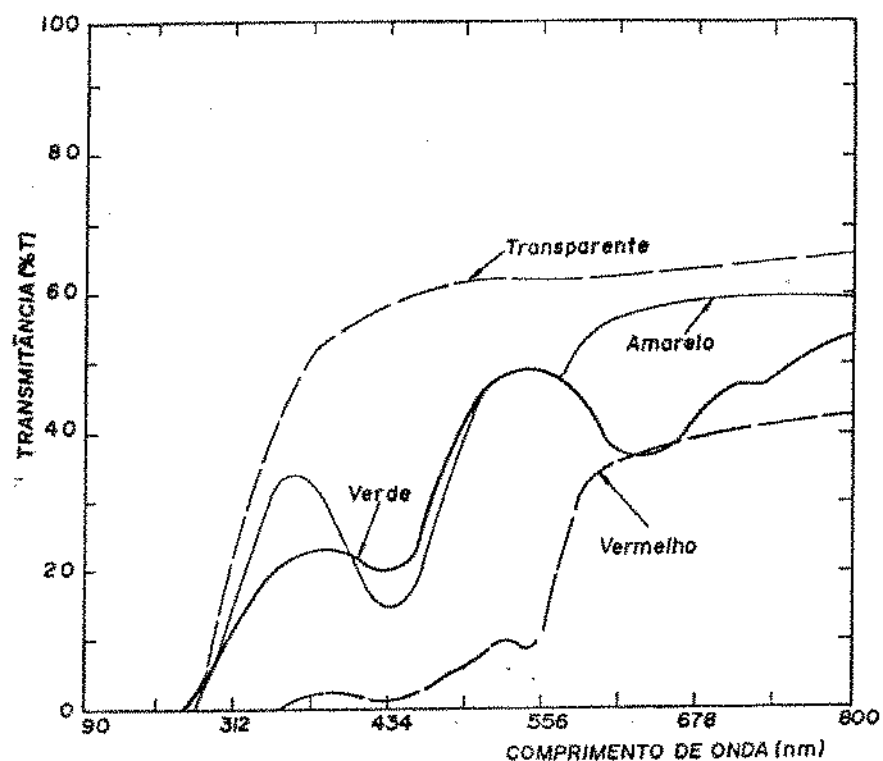


Figura 18- Espectros de transmissão de embalagens de PVC com espessura de 350 μm .

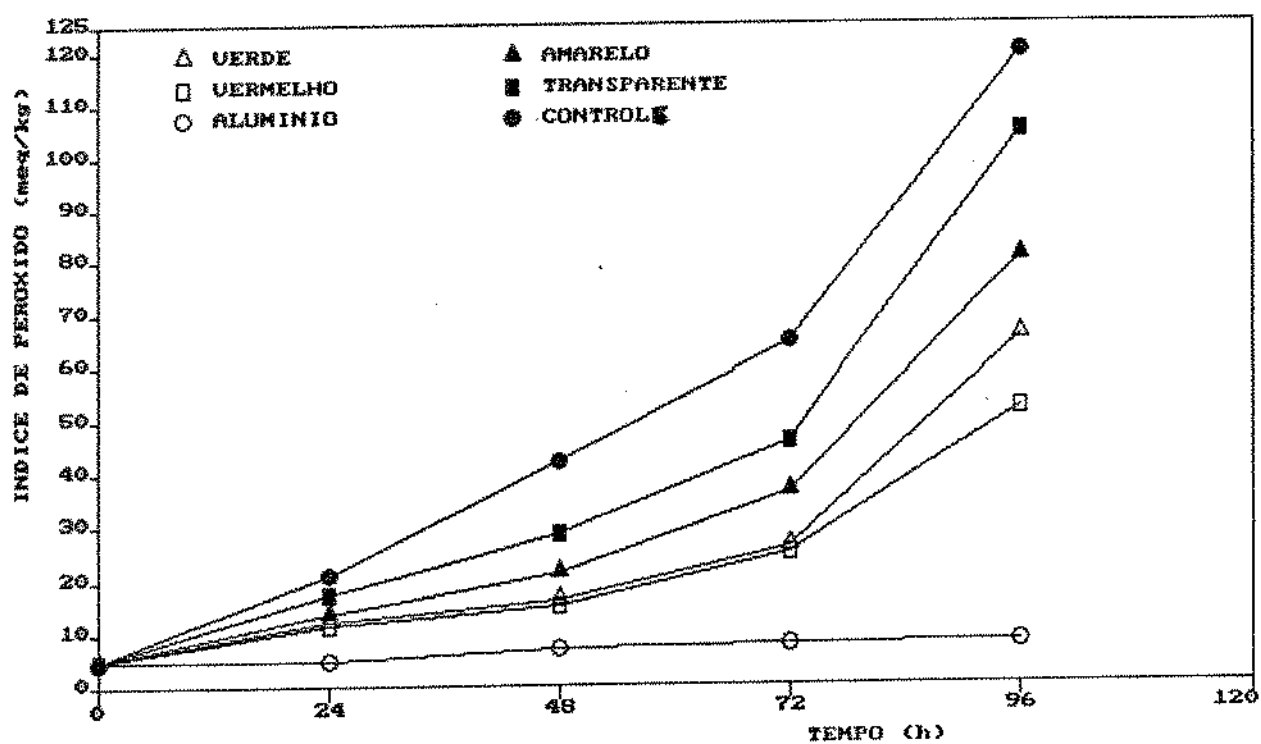


Figura 19- Resultados da fotoxidação acelerada de óleo de soja exposto à luz fluorescente (2.500 lux) a 30°C.

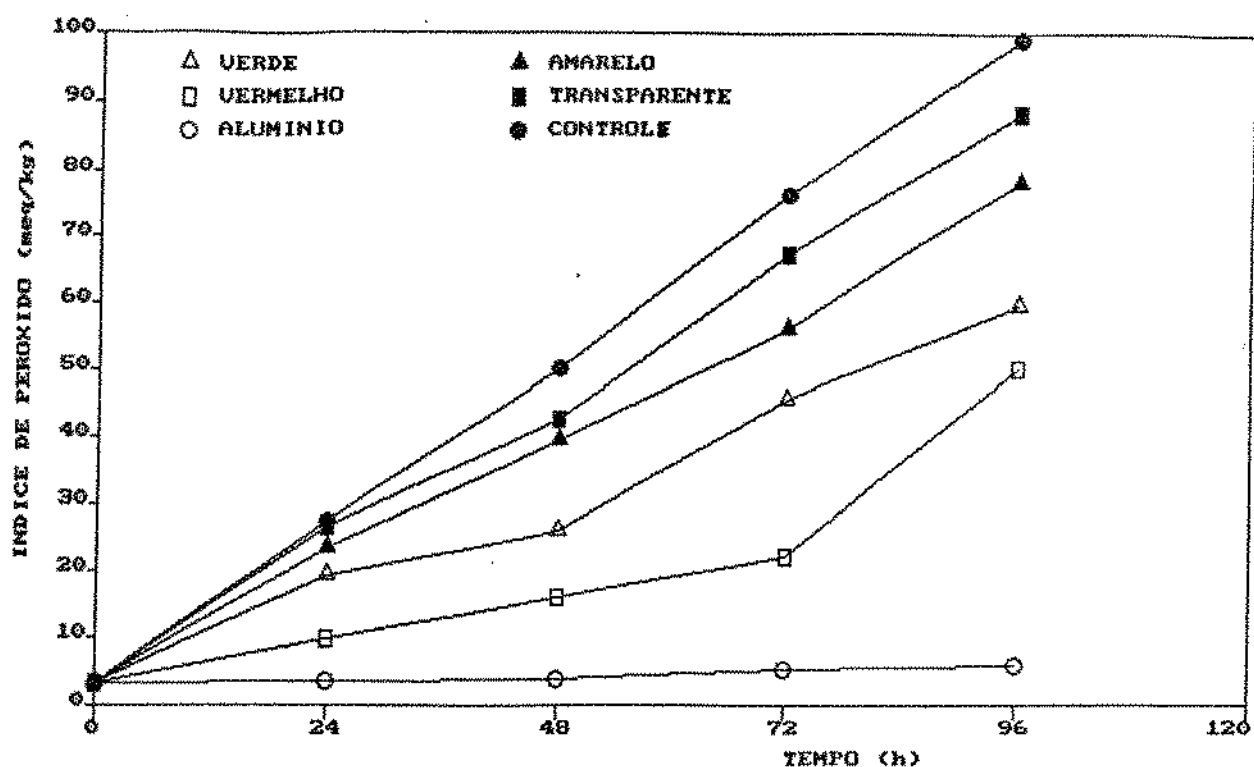


Figura 20- Resultados da fotoxidação acelerada de óleo de soja quando exposto à "luz negra" (430 lux) a 30°C.

As Figuras 19 e 20 obtidas dos experimentos 3.2.4, mostram resultados para a fotoxidação acelerada do óleo de soja exposto à luz fluorescente a 30°C e protegidos por discos das embalagens de PVC. A taxa de fotoxidação, medida pelo índice de peróxido, foi similar para ambas as fontes de luz. A ordem quanto ao grau de proteção luminosa foi a seguinte: cobertura de alumínio > vermelho > verde > amarelo > transparente > controle (sem qualquer cobertura).

Muito embora a intensidade da "luz negra" seja de apenas 430 lux, bem menor que os 2.500 lux proporcionados pela fonte fluorescente, essa causou um efeito catalítico maior. Os testes acelerados fornecem em poucas horas, ou dias, uma comparação relativa da eficiência dos materiais de embalagem como barreiras à passagem da luz. Utilizando uma fonte de radiação próxima ao UV, pode-se determinar os efeitos dos comprimentos de onda menores sobre a oxidação, bem como avaliar o efeito da adição dos

absorvedores de UV na composição dos materiais de embalagem transparentes. Por outro lado, se uma fonte fluorescente for usada, é possível observar os efeitos da luz na faixa visível.

Os resultados para embalagens de PVC contendo óleo de soja dispostas em câmaras equipadas com lâmpadas fluorescentes (2.500 lux), a 25°C e 30°C foram determinados segundo a metodologia 3.2.6, estes resultados são apresentados nas Figuras 21 e 22. Em ordem decrescente, as cores mais protetoras, em relação à luz, em ambas condições foram: transparente com cobertura de alumínio > amarela > vermelha > verde. Fazendo-se a comparação destes resultados com os da Figura 19, nota-se que há uma discordância quanto ao efeito protetor de uma embalagem obtido por testes acelerados e a respectiva medição do valor de peróxido de seu conteúdo após fotoxidação em câmaras. Com base na menor transmissão de energia pela cor vermelha, por transmitir comprimentos de onda maiores de 455 nm, Figura 18, esperava-se que o óleo desta embalagem sofresse os menores efeitos de fotoxidação, como foi mencionado no item 4.4., e também confirmado por SATTAR & DEMAN (1976).

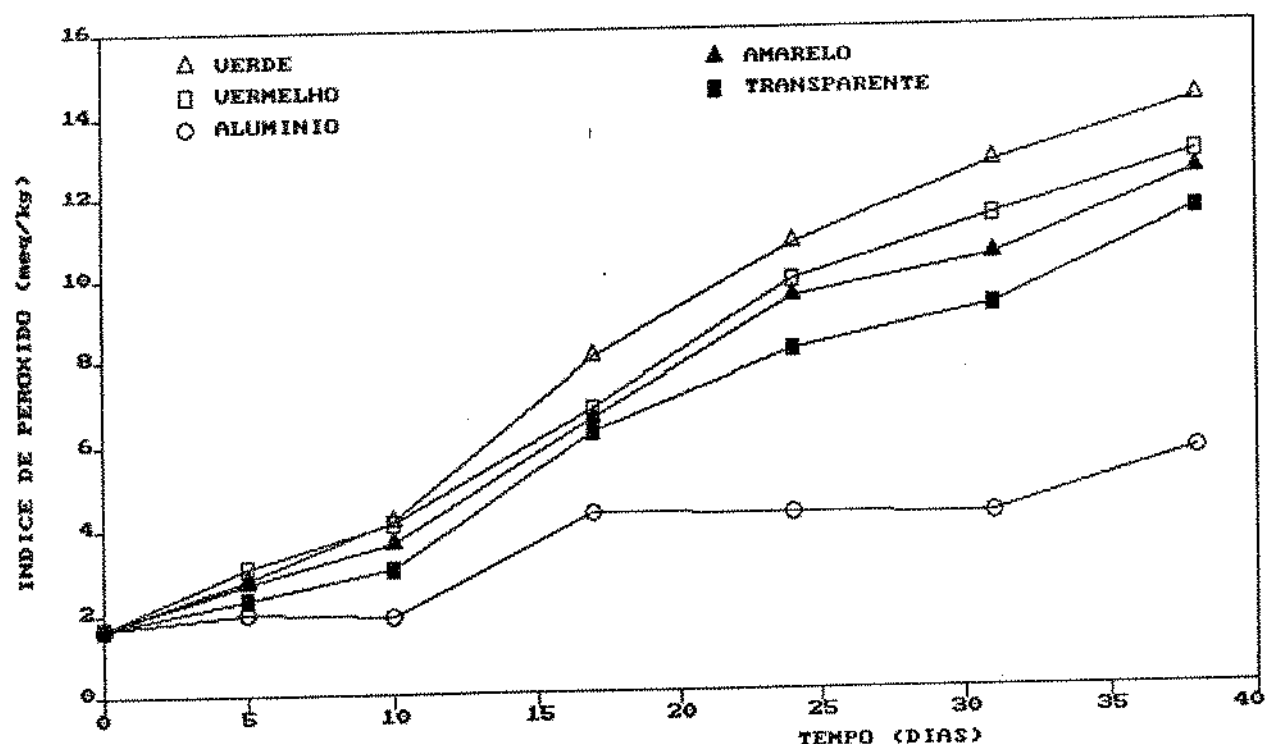


Figura 21- Fotoxidação de óleo de soja para embalagens estocadas em câmaras com iluminação de 2.500 lux a 25°C.

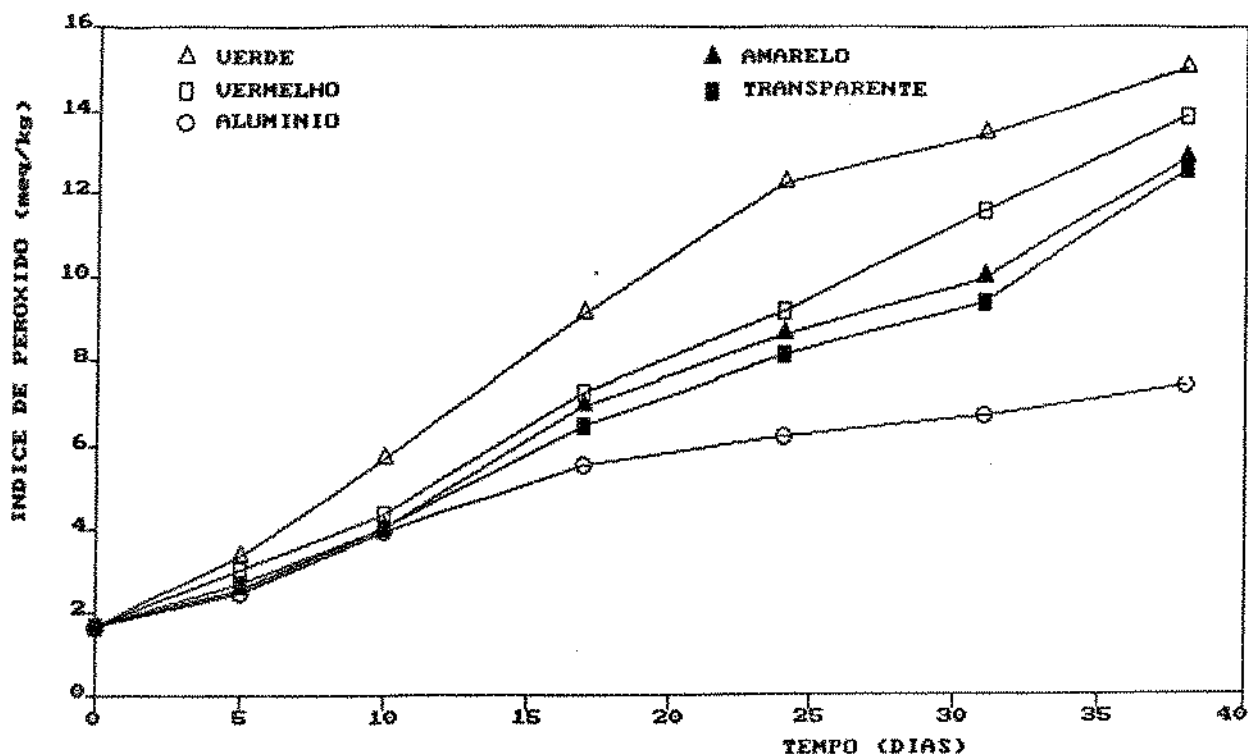


Figura 22- Fotoxidação de óleo de soja para embalagens estocadas em câmaras com iluminação de 2.500 lux a 30°C.

Da comparação dos resultados determinados segundo a metodologia 3.2.6, onde o de contato direto com a embalagem com os resultados originados da ausência de contato, suspeita-se que alguns pigmentos sejam causadores de atividade pró-oxidante. Também, a cor do óleo é um fator importante e que não pode ser desconsiderado. VIANI (1981) informa que, independentemente da fonte de radiação, a resistência do óleo de soja à fotoxidação é tal que: cru > refinado > branqueado. Isto é explicado devido aos níveis residuais de clorofila, luteína e tocoferóis nestes óleos. Igualmente, as Figuras 21 e 22 indicam que a temperatura possui pouco efeito na fotoxidação, mesmo quando a embalagem não apresenta proteção à luz.

A Figura 23 mostra a fotoxidação do óleo de soja com valores de peróxido iniciais mais altos (>6,0) determinados segundo a

metodologia 3.2.6. Neste caso não houve diferença significativa ($p < 0,05$) na taxa de oxidação para as mesmas embalagens de PVC. Assim, pode-se dizer que para óleos com altos valores iniciais de peróxido, ou seja, já oxidados de qualidade ruim, a vida-de-prateleira do óleo torna-se independente da capacidade protetora da embalagem quanto à luz.

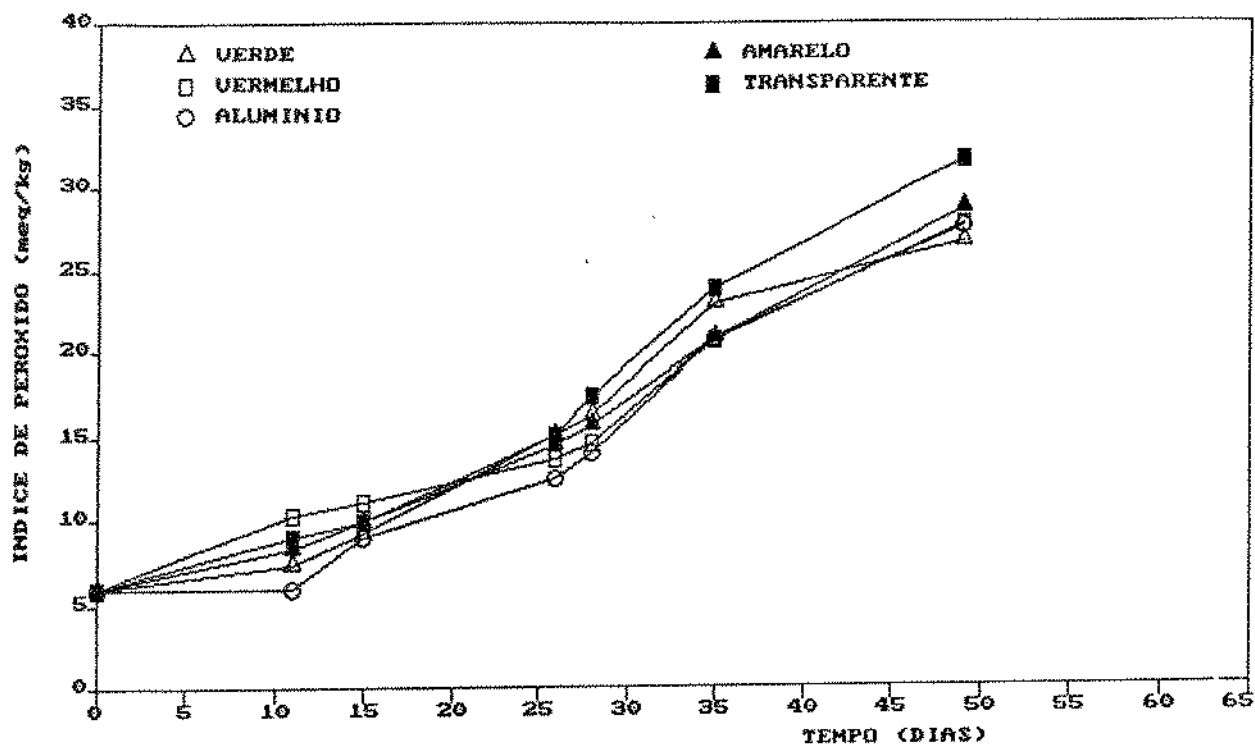


Figura 23- Fotoxidação de óleo de soja com índice de peróxido inicial alto, para embalagens estocadas em câmaras com iluminação de 2.500 lux a 25°C.

4.7- EFEITO DA ADIÇÃO DE ABSORVEDORES DE ULTRAVIOLETA NA RESINA PLÁSTICA SOBRE A ESTABILIDADE DO ÓLEO DE MILHO

Os espectros de transmissão das embalagens de PET aditivadas com Tinuvin-326, foram determinados segundo a metodologia 3.2.7, nas amostras obtidas das paredes das embalagens (350 μm), usando um espectrofotômetro (Beckman, Modelo 70-DU, visível/UV). A Figura 24 apresenta os espectros de transmissão do PET com 0,3; 0,6; 0,8

e 1,0% de Tinuvin-326, na qual a absorção da radiação UV, pelas amostras das embalagens na faixa de 300-400 nm, foram aproximadamente de 60; 70; 80 e 90%, respectivamente, em comparação ao PET sem absorvedor. Esses valores apresentaram boa correlação linear ($r = 0,98$) entre o incremento da porcentagem do absorvedor e a absorção de UV. A transparência do PET na faixa visível não foi, significativamente, afetada pela adição do absorvedor, em comparação ao PET sem absorvedor.

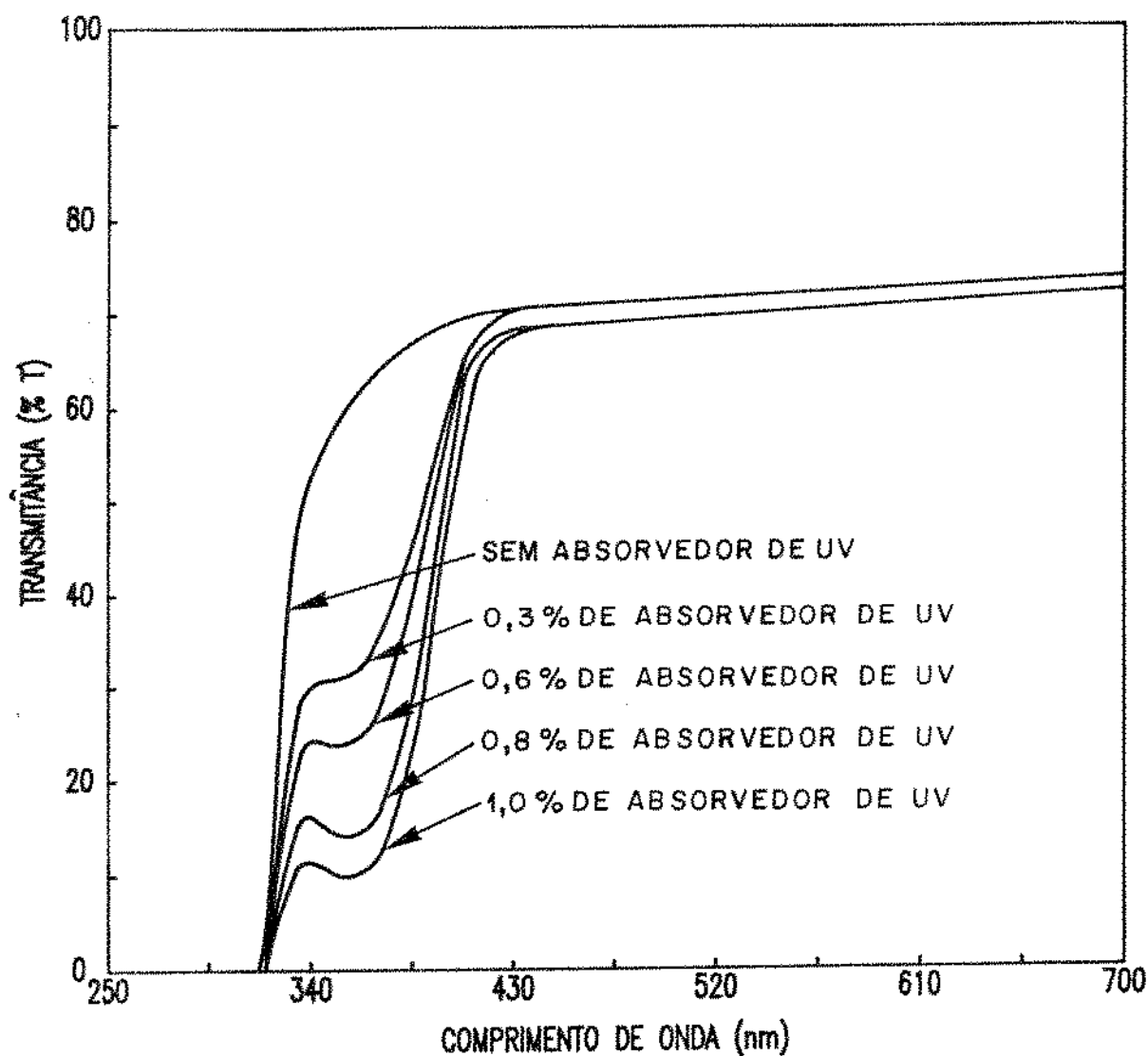


Figura 24- Espectros de transmissão de embalagens de PET sem e com alguns níveis de Tinuvin-326.

A Figura 25 apresenta os resultados da fotoxidação acelerada do óleo de milho exposto à lâmpada fluorescente a 30°C e protegido pelos discos de PET com diferentes porcentagens de Tinuvin-326, conforme item 3.2.7. O efeito protetor do absorvedor no PET sobre a fotoxidação do óleo de milho, exposto à luz fluorescente de 2.500 lux, durante 168 horas de radiação, pode ser observado pelo aumento na estabilidade de 4,28; 11,93; 15,64 e 22,76%, para concentrações de 0,3; 0,6; 0,8 e 1,0% de absorvedor, respectivamente. Como o uso de benzotriazóis em embalagens plásticas para alimentos está definido em um máximo de 0,6%, na maioria dos países (GACHTER & MULLER, 1987), concluiu-se que a adição do absorvedor em embalagens de PET para óleo de milho nos níveis permitidos, não aumenta significativamente ($p < 0,05$) a estabilidade do óleo de milho exposto à luz fluorescente, em comparação ao PET sem absorvedor.

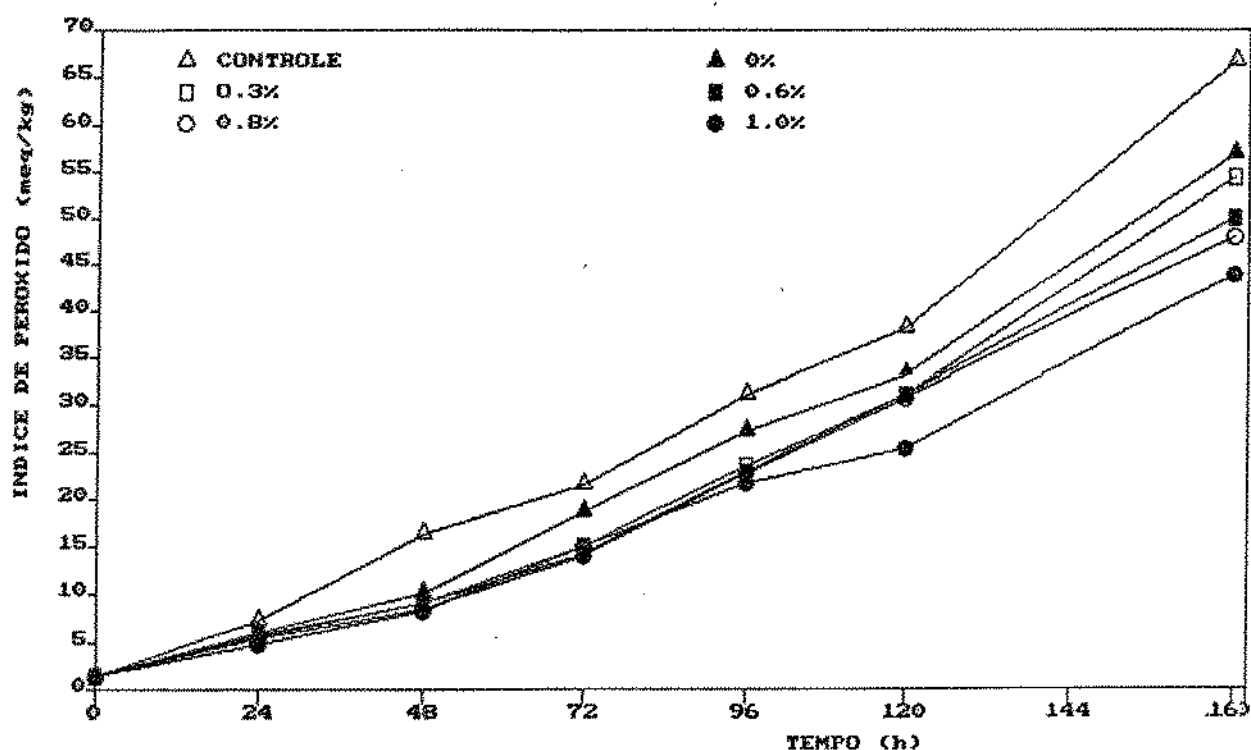


Figura 25. Fotoxidação do óleo de milho, protegido com discos de PET com Tinuvin-326, sob luz fluorescente de 2.500 lux a 30°C.

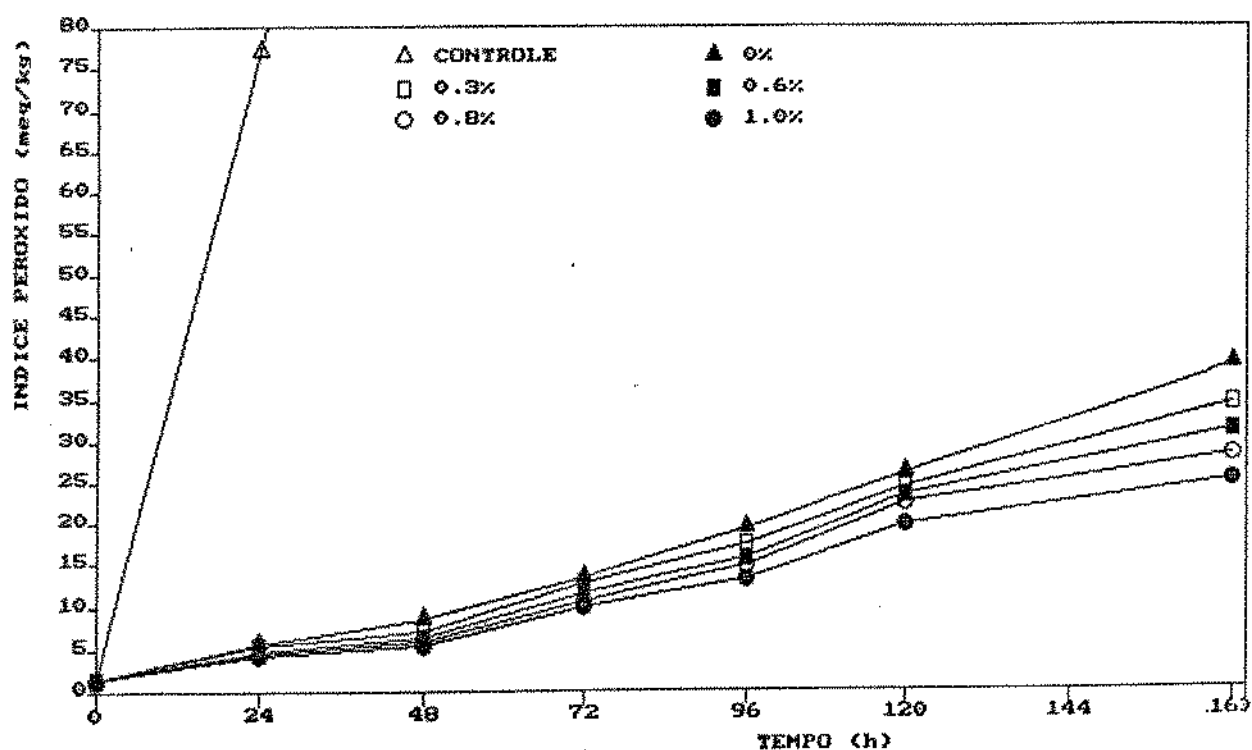


Figura 26. Fotoxidação do óleo de milho, protegido com discos de PET com Tinuvin-326, sob luz ultravioleta "germicida" (253,7 nm) a 30°C.

A Figura 26 apresenta os resultados da fotoxidação acelerada do óleo de milho exposto à lâmpada ultravioleta "germicida" a 30°C e protegido pelos discos de PET com diferentes porcentagens de Tinuvin-326. O efeito protetor do absorvedor de UV no PET à fotoxidação do óleo de milho, exposto à luz ultravioleta durante 168 horas, permitiu aumento na estabilidade de 11,76; 19,80; 27,8 e 35,53%, para as concentrações de 0,3; 0,6; 0,8 e 1,0% de Tinuvin-326, respectivamente, com relação ao PET sem absorvedor de UV (0%).

Os resultados apresentados na Figura 25 e Figura 26, reafirmam a eficiência natural do PET no bloqueio de radiações com comprimento de onda menor que 300 nm, comparado aos valores de fotoxidação do óleo de milho sem nenhuma proteção, para os dois

tipos de iluminação. No caso da fotoxidação sob luz fluorescente, sua proteção foi menor devido ao baixo conteúdo de UV e ao alto conteúdo de luz visível. Porém, quando as amostras foram irradiadas com luz UV, houve uma proteção maior por parte do PET com e sem absorvedor, porque a quantidade de radiação UV foi alta enquanto com luz fluorescente a radiação UV foi baixa. Isto também é válido para os absorvedores de UV que atuam como excelentes protetores, quando estão irradiados com luz solar, conforme AGNELLI *et alii* (1991).

Através das Figuras 25 e 26, pode-se também explicar os dois mecanismos da fotoxidação dos óleos comestíveis. Na Figura 25 o mecanismo fotoquímico predominante foi devido à luz visível. Neste tipo de oxidação, o PET tem pouco efeito protetor em consequência da baixa porcentagem de radiação UV (0,5% na faixa de 300-400 nm. Na Figura 26 o mecanismo fotoquímico foi devido à radiação UV; também observa-se na Figura 24 a proteção natural do PET como embalagem para óleo, sobretudo à radiação UV superior a 320 nm, e inclusive, é uma boa barreira à radiação solar que contém até 6% de UV na faixa 290-400nm de acordo a GUGUMUS (1987).

O efeito dos absorvedores de UV nas embalagens de PET sobre a estabilidade do óleo de milho exposto à luz fluorescente, para um máximo de 0,6% de absorvedor de UV foi relativamente baixo (12% em comparação ao PET sem absorvedor. Entretanto, verificou-se o efeito protetor do PET quanto aos efeitos das radiações na faixa do ultravioleta. Ainda, observando a Figura 26, verificou-se a oxidação do óleo sem nenhuma proteção (sem o disco).

4.8- ESTABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA E MILHO EM EMBALAGENS DE POLICLORETO DE VINILA (PVC) E POLIETILENO TEREFALATO (PET) SOB DIFERENTES INTENSIDADES DE LUZ

4.8.1- RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA ÓLEO DE SOJA E MILHO

Os resultados desse estudo serão apresentados, considerando a variação de cada parâmetro separadamente.

4.8.1.1. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Os resultados obtidos na determinação do índice de refração do óleo de soja e milho são apresentados nas Tabelas 15 e 16. Encontrou-se diferença significativa ($p < 0,05$) entre os seis tratamentos (considerando materiais de embalagem e radiação luminosa) em termos do índice de refração para os dois óleos. Pelo que pode se afirmar, a radiação luminosa tem efeito sobre o índice de refração no óleo de soja e milho estocados sob as condições mencionadas.

As amostras do óleo de soja e milho acondicionadas em embalagens de PET e PVC, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) no índice de refração, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux). Pelo teste de Tukey, encontrou-se diferença significativa na comparação de suas médias ($p < 0,05$) para as três intensidades de luz.

Verificou-se, portanto, um maior efeito para intensidades maiores de radiação no índice de refração. Também, pode-se observar, de maneira geral, que as três médias correspondentes ao PET são menores que aquelas relativas ao PVC.

O aumento do índice de refração foi muito pequeno em termos gerais, para todos os tratamentos. Segundo FORMO (1979), nos óleos

e gorduras o índice de refração aumenta com o número de duplas ligações e com o aumento das conjugações sendo, portanto, dependentes do tipo de amostra e das condições usadas. Isto pode ser verificado na comparação das médias do óleo de soja e milho, onde sempre as médias dos índices de refração do óleo de soja são maiores do que a de milho para todos os tratamentos (Tabelas 15 e 16).

Tabela 15- Evolução do índice de refração na estocagem do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO $n_D^{30^\circ C}$					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	1,4730	1,4730	1,4730	1,4730	1,4730	1,4730
30	1,4730	1,4730	1,4730	1,4731	1,4731	1,4730
60	1,4731	1,4731	1,4730	1,4732	1,4732	1,4730
90	1,4728	1,4727	1,4730	1,4730	1,4730	1,4731
120	1,4732	1,4731	1,4731	1,4733	1,4732	1,4731
150	1,4732	1,4731	1,4731	1,4733	1,4732	1,4731
180	1,4733	1,4731	1,4730	1,4734	1,4732	1,4731
210	1,4734	1,4731	1,4730	1,4735	1,4733	1,4732
230	1,4735	1,4733	1,4731	1,4736	1,4734	1,4733
270	1,4735	1,4734	1,4732	1,4737	1,4736	1,4734
300	1,4736	1,4734	1,4733	1,4738	1,4737	1,4735
Média ($\bar{x}$)	1,4732	1,4731	1,4731	1,4734	1,4733	1,4732
DP ($\times 10^{-4}$)	$\pm 0,5$	$\pm 2,7$	$\pm 1,0$	$\pm 2,7$	$\pm 2,3$	$\pm 1,7$

ARYA et alii (1969), também observaram incremento no índice de refração, coincidindo com a formação de odores rançosos. Além disso, observaram que o índice de refração muda de acordo com as três etapas da autooxidação das gorduras. No período de indução,

quando a formação de peróxidos é baixa, o índice de refração se mantém constante. Durante a segunda etapa de formação intensa de peróxidos, o índice de refração também aumenta em uma maior velocidade. Na terceira etapa, decomposição dos peróxidos, o índice de refração continua aumentando a uma velocidade constante, porém, em menor velocidade que na segunda etapa. Pelos dados apresentados nas Tabelas 15 e 16, o índice de refração permite determinar a etapa de terminação da oxidação como é manifestado pelos autores mencionados.

Tabela 16- Evolução do índice de refração na estocagem do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (30°C)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	1,4720	1,4720	1,4720	1,4720	1,4720	1,4720
30	1,4718	1,4720	1,4720	1,4720	1,4720	1,4720
60	1,4721	1,4720	1,4720	1,4722	1,4721	1,4720
90	1,4723	1,4722	1,4721	1,4724	1,4722	1,4722
120	1,4723	1,4722	1,4721	1,4725	1,4723	1,4722
150	1,4724	1,4722	1,4721	1,4725	1,4723	1,4722
180	1,4724	1,4723	1,4722	1,4726	1,4724	1,4723
210	1,4725	1,4723	1,4722	1,4726	1,4723	1,4723
240	1,4726	1,4724	1,4722	1,4727	1,4725	1,4724
270	1,4726	1,4724	1,4721	1,4727	1,4724	1,4723
300	1,4727	1,4725	1,4723	1,4729	1,4726	1,4725
Média ($\bar{x}$)	1,4723	1,4722	1,4721	1,4725	1,4723	1,4722
DPK $\times 10^{-4}$	$\pm 2,77$	$\pm 1,74$	$\pm 0,98$	$\pm 2,90$	$\pm 1,94$	$\pm 1,66$

4.8.1.2. VISCOSIDADE

Os resultados obtidos na determinação da viscosidade do óleo de soja e milho estão, conforme metodologia item 3.2.2-1, apresentados nas Tabelas 17 e 18. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os seis tratamentos em termos da viscosidade. Pelo que se pode afirmar, a radiação luminosa tem efeito na viscosidade dos óleos de soja e milho estocado sob diferente intensidade luminosa, como aconteceu com o índice de refração.

As amostras do óleo de soja e milho acondicionadas em embalagens de PET e PVC, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na viscosidade, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux). Pelo teste de Tukey, encontrou-se diferença significativa na comparação de suas médias ($p < 0,05$) para as três intensidades de luz.

O aumento das médias da viscosidade corresponde proporcionalmente ao grau de intensidade de iluminação, sendo maior para 1700 lux e menor para 400 lux. Também se pode observar que as três médias de viscosidade para o PET são menores que para o PVC.

ARYA *et alli* (1969), afirmaram que, em termos gerais, a viscosidade aumenta com o aumento da quantidade de ácidos graxos de cadeia longa e com o seu grau de insaturação. A viscosidade pode ser parâmetro considerado para caracterizar os óleos, porém não é muito indicado para um estudo de estabilidade.

As seis médias da viscosidade correspondentes ao óleo de soja são maiores do que as de milho (Tabelas 17 e 18), isto se deve a uma maior insaturação dos ácidos graxos do óleo de soja, tornando-se menos estáveis.

Tabela 17- Evolução da viscosidade a 30°C na estocagem do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação.

TEMPO (Dias)	VISCOSIDADE ABSOLUTA (mPa.s) (30°)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	39,20	39,20	39,20	39,20	39,20	39,20
30	39,62	39,22	39,20	39,81	39,45	39,21
60	39,90	39,31	39,24	40,32	39,51	39,22
90	39,91	39,32	39,22	40,02	39,52	39,27
120	41,01	39,45	39,23	41,12	39,67	39,28
150	41,37	39,25	39,21	41,63	39,59	39,23
180	41,40	39,35	39,25	41,50	39,76	39,27
210	41,50	39,40	39,29	41,87	39,86	39,31
240	41,60	39,67	39,39	42,19	39,92	39,34
270	41,79	40,10	39,48	42,73	40,32	39,40
300	41,77	40,47	39,70	43,39	40,91	39,50
Média ($\bar{x}$)	40,82	39,61	39,31	41,34	39,88	39,29
DP	$\pm 0,9658$	$\pm 0,5352$	$\pm 0,1565$	1,4401	$\pm 0,5825$	$\pm 0,091$

Tabela 18- Evolução da viscosidade a 30 °C na estocagem do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação.

TEMPO (Dias)	VISCOSIDADE ABSOLUTA (mPa.s) (30 °C)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	43,19	43,19	43,19	43,19	43,19	43,19
30	43,41	43,19	43,19	43,42	43,20	43,19
60	43,42	43,21	43,19	43,60	43,24	43,20
90	43,42	43,22	43,20	43,61	43,26	43,22
120	43,52	43,27	43,21	43,71	43,28	43,23
150	43,67	43,29	43,23	43,77	43,31	43,26
180	43,70	43,36	43,23	43,80	43,38	43,25
210	43,87	43,36	43,27	43,89	43,40	43,29
240	43,91	43,42	43,31	43,99	43,47	43,39
270	44,12	43,32	43,34	44,20	43,50	43,38
300	44,28	43,71	43,40	44,38	43,82	43,45
Média ($\bar{x}$)	43,68	43,32	43,25	43,78	43,37	43,28
DP	±0,33	±0,15	±0,08	±0,33	±0,18	±0,09

4.8.1.3. COR

Os resultados obtidos na determinação da cor Lovibond conforme metodologia item 3.2.2-f, durante a estocagem do óleo de soja e milho são apresentados nas Tabelas 19 e 20. Os seis tratamentos diferiram significativamente ($p < 0,05$) ao longo do tempo, em termos do componente da cor vermelho, ficando quase constante o componente amarelo. A mudança da cor é um efeito fotoquímico nos pigmentos naturais dos óleos. SATTAR & DEMAN (1975), afirmaram que a radiação luminosa tem efeito na descoloração dos pigmentos do óleo de soja e milho e independe da quantidade de oxigênio no óleo, por se tratar de um fenômeno fotoquímico.

As amostras do óleo de soja e milho acondicionadas em embalagens de PET e PVC, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores do componente vermelho, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux). Pelo teste de Tukey, encontrou-se diferença significativa na comparação de suas médias ($p < 0,05$) entre os três níveis de radiação luminosa. Entretanto, a cor amarelo manteve-se constante (fixado na cor 30,0 de amarelo) para todos os tratamentos.

Nos dois óleos a redução do componente vermelho da cor foi proporcional à intensidade da luz, sendo maior para 1700 lux. Pode-se observar que as três médias do componente vermelho da cor para PET são maiores do que para PVC, o que significa uma maior proteção da cor dos óleos pela embalagem de PET.

Na comparação das amostras dos óleos de soja e milho, pode-se observar que o óleo de soja tem menor unidades do componente vermelho, esta característica oferece uma autoproteção adicional ao óleo de milho, como pode ser observado nos espectros de transmissão da Figura 10.

Tabela 19- Evolução dos componentes da cor do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.*

TEMPO (Dias)		UNIDADES LOVIBOND (5 1/4")					
		PET			PVC		
		1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
30	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,8	1,8	2,0	1,7	1,8	2,0
60	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,7	1,8	1,9	1,5	1,7	1,7
90	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,6	1,6	1,7	1,7	1,6	1,6
120	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,6	1,7	1,8	1,6	1,6	1,7
150	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,3	1,5	1,6	1,3	1,5	1,6
180	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,2	1,5	1,6	1,2	1,2	1,4
210	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,2	1,3	1,4	1,1	1,2	1,4
240	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,1	1,2	1,4	1,1	1,2	1,2
270	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,1	1,2	1,4	1,1	1,2	1,3
300	A	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	V	1,1	1,2	1,3	1,0	1,1	1,2
Média ($\bar{x}$)		1,46	1,58	1,67	1,39	1,46	1,57
DP		±0,33	±0,30	±0,24	±0,32	±0,30	±0,28

A: amarelo V: vermelho

* a Média e DP é apenas para V, A é constante

Tabela 20- Evolução dos componentes da cor do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)		UNIDADES LOVIBOND (5 1/4")					
		PET			PVC		
		1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
30	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,9	2,9	2,0	2,8	2,8	2,0
60	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,8	2,9	2,9	2,6	2,7	2,7
90	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,6	2,7	2,8	2,5	2,6	2,7
120	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	1,6	2,8	2,8	2,5	2,6	2,7
150	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,4	2,6	2,7	2,3	2,5	2,6
180	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,3	2,5	2,6	2,2	2,3	2,5
210	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,2	2,3	2,5	2,1	2,2	2,4
240	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,1	2,3	2,4	2,2	2,2	2,3
270	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,1	2,2	2,4	2,1	2,1	2,2
300	A	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0
	V	2,1	2,2	2,3	2,0	2,1	2,2
Média ($\bar{x}$)		2,46	2,58	2,67	2,39	2,46	2,57
DP		±0,33	±0,30	±0,25	±0,32	±0,30	±0,28

A: amarelo V: vermelho

* a Média e DP é apenas para V, A é constante

4.8.1.4. DIENOS CONJUGADOS

As Tabelas 21 e 22 apresentam os resultados das porcentagens de dienos conjugados do óleo de soja e milho obtidos através da metodologia item 3.2.2-j, durante o período de armazenamento. Para os dois óleos, os seis tratamentos diferem significativamente ($p < 0,05$) ao longo do tempo, apresentando aumento de dienos conjugados durante o teste. Os óleos contendo linoleato ou ácidos graxos insaturados, como é o caso do óleo de soja, são oxidados formando dienos conjugados que podem ser medidos pela absorção de UV a 232 nm (GRAY,1978).

As amostras dos óleos de soja e milho acondicionadas em embalagens de PET e PVC, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nas porcentagens de dienos conjugados, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux).

Isto significa que a porcentagem de dienos conjugados aumentou com o incremento da intensidade da radiação luminosa. Porém, as três médias do PET são inferiores a do PVC, justificando um maior grau de proteção à luz nos óleos por parte do PET. Porém, as seis médias dos valores de dienos conjugados do óleo de soja são maiores do que para o óleo de milho, considerando os dois materiais de embalagem (PET e PVC), este fato confirma uma maior estabilidade natural do óleo de milho, a qual se deve a seu baixo conteúdo do ácido linolênico.

A Figura 27 ilustra o comportamento obtido para dienos conjugados no óleo de soja. A partir dos 90 dias de armazenamento, o aumento foi mais intenso para todas as condições, sendo maior para 1700 lux. Isso reafirma que a radiação luminosa tem efeito na conjugação das duplas ligações dos ácidos graxos insaturados. Em todas as condições de estocagem, as embalagens de PET apresentaram valores menores na porcentagem de dienos conjugados, do que as embalagens de PVC.

Na Figura 28, podemos observar o comportamento para os dienos

conjugados no óleo de milho, os valores até os primeiros 150 dias são baixos. Para 1700 lux são maiores que nas outras condições de radiação luminosa. Assim, pode-se verificar que o período inicial da oxidação é maior no óleo de milho do que no de soja.

Tabela 21- Evolução das porcentagens de dienos conjugados do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	PORCENTAGEM DE DIENOS CONJUGADOS (%) (232 nm)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212
30	0,280	0,222	0,212	0,232	0,226	0,213
60	0,321	0,301	0,263	0,342	0,312	0,281
90	0,401	0,332	0,289	0,432	0,372	0,302
120	0,512	0,378	0,312	0,534	0,412	0,350
150	0,659	0,540	0,390	0,912	0,691	0,412
180	0,836	0,645	0,564	1,112	0,712	0,614
210	1,410	0,712	0,622	1,532	0,823	0,689
240	1,732	1,324	0,842	1,982	1,485	1,221
270	2,123	1,589	1,236	2,592	1,859	1,328
300	3,100	2,023	1,232	3,459	2,223	1,656
Média ($\bar{x}$)	1,0533	0,7525	0,5613	1,2128	0,8449	0,667
DP	$\pm 0,9319$	$\pm 0,6159$	$\pm 0,3855$	$\pm 1,0740$	$\pm 0,6970$	$\pm 0,508$

HUDSON (1983), mencionou que quando um ácido graxo forma um hidroperóxido, este se torna conjugado; assim os ácidos graxos conjugados podem absorver radiação UV a 232-233nm. St.ANGELO *et alii* (1975), sugeriram que o método de dienos conjugados pode ser utilizado como um indicador progressivo da rancidez, no lugar, ou em adição ao índice de peróxido.

Tabela 22- Evolução das porcentagens de dienos conjugados do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	PORCENTAGEM DE DIENOS CONJUGADOS (%) (232 nm)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112
30	0,132	0,122	0,112	0,180	0,126	0,113
60	0,222	0,208	0,124	0,245	0,219	0,128
90	0,309	0,212	0,189	0,322	0,262	0,202
120	0,314	0,275	0,212	0,332	0,312	0,250
150	0,451	0,342	0,236	0,513	0,381	0,289
180	0,532	0,442	0,282	0,691	0,512	0,415
210	0,713	0,517	0,426	0,934	0,626	0,483
240	1,243	0,783	0,421	1,386	0,885	0,521
270	1,428	1,234	0,735	1,598	1,354	0,823
300	2,109	1,634	1,133	2,456	1,725	1,353
Média ($\bar{x}$)	0,687	0,534	0,362	0,797	0,592	0,426
DP	±0,64	±0,49	±0,32	±0,74	±0,53	±0,38

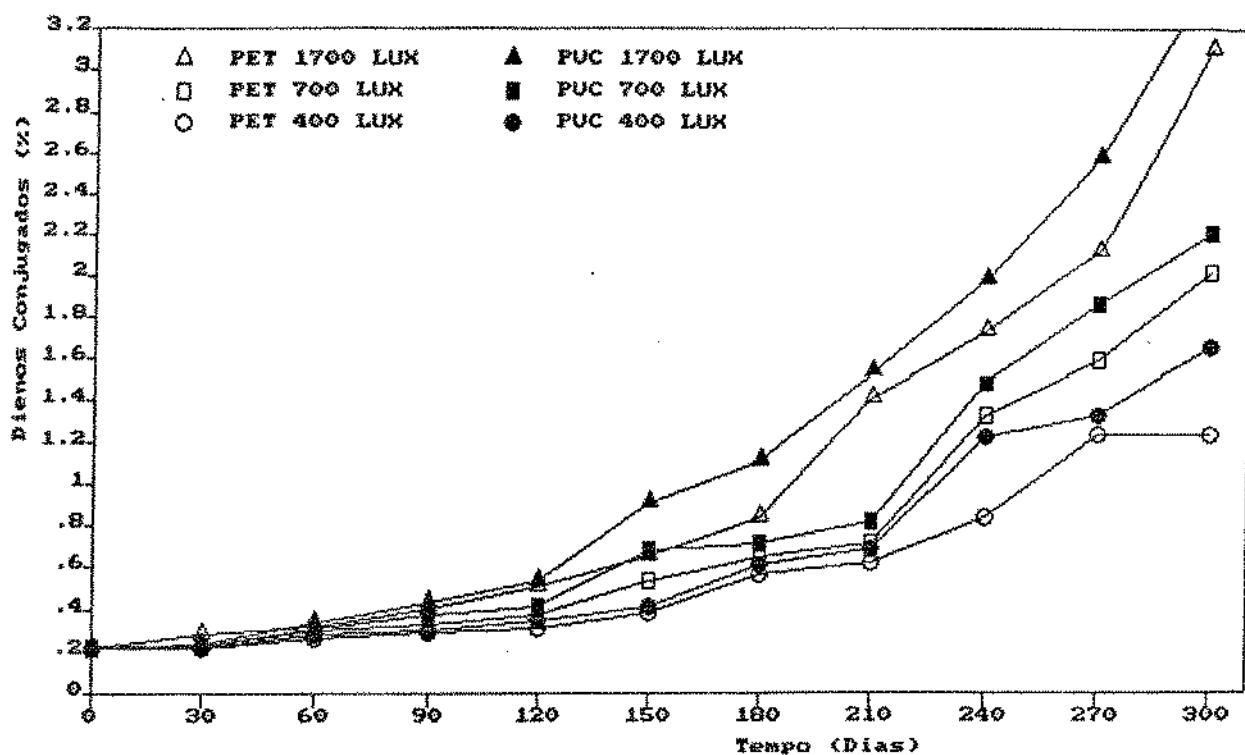


Figura 27- Evolução da porcentagem de dienos conjugados no óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

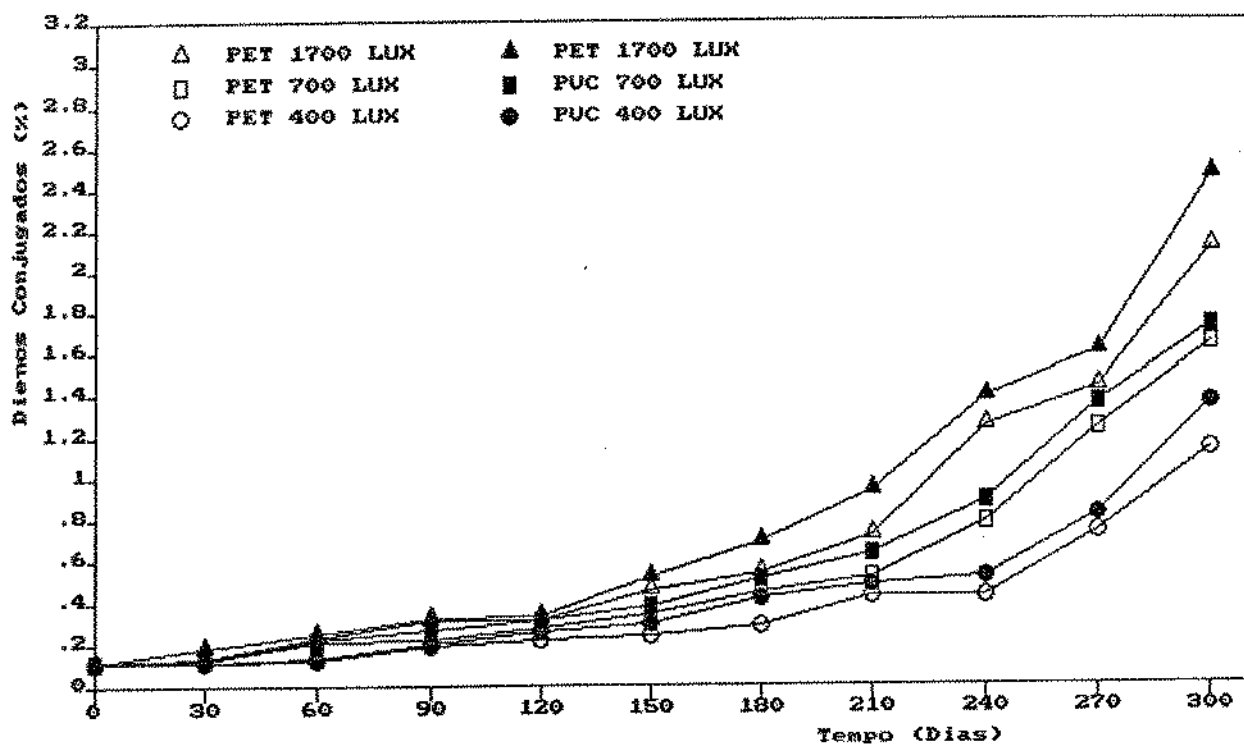


Figura 28- Evolução da porcentagem de dienos conjugados no óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

4.8.1.5. ÍNDICE DE PERÓXIDO

Os resultados alcançados na determinação do índice de peróxido do óleo de soja e milho, segundo a metodologia 3.2.2-a, são apresentados nas Tabelas 23 e 24. Encontrou-se diferença significativa ($p < 0,05$) entre os seis tratamentos em termos do índice de peróxido para os dois óleos. Portanto, pode ser afirmado o efeito de aumento da radiação luminosa no índice de peróxido para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux).

As amostras do óleo de soja e milho acondicionadas em embalagens de PET e PVC, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores do índice de peróxido, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux). Pelo teste de Tukey, constatou-se diferença significativa na comparação de suas médias ($p < 0,05$) entre os três níveis de radiação luminosa. Com isto, verificou-se que o índice de peróxido aumenta com o aumento da intensidade da radiação luminosa.

A oxidação característica dos óleos de soja e milho por efeito da luz é o aumento do índice de peróxido com o tempo, sendo maior para intensidade de 1700 lux, para os dois tipos de embalagem. Os valores das três médias para o PET sempre foram menores em comparação aos obtidos para o PVC.

Segundo ROSSELL (1983), o índice de peróxido é uma boa referência da qualidade dos óleos e gorduras. Óleos, após o processo de recém refino, devem ter índice de peróxido < 1 meq/kg; óleos que foram estocados por algum período de tempo, depois de refinados, entretanto, podem ser encontrados com índice de peróxido ≤ 10 meq/kg; porém, antes que isto aconteça, problemas sensoriais são detectáveis.

Na Figura 29, pode-se observar que para o óleo de soja em embalagens de PET e PVC, os valores de índice de peróxido aumentaram com o tempo, para todas as condições de armazenamento.

Até os 60 dias, na etapa inicial da oxidação, verificaram-se maiores valores para 1700 lux, em relação às outras condições de estocagem. Os valores do índice de peróxido para o PET também foram menores que para o PVC para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux).

Na Figura 30, pode-se observar que os valores do índice de peróxido para óleo de milho acondicionado em embalagens de PET e PVC, aumentaram com o acréscimo da intensidade luminosa, durante todo a estocagem. Entretanto, para os outros níveis de luminosidade, as diferenças só ocorrem após 90 dias. O índice de peróxido para PET, para todas as condições, apresentaram menores valores do que para PVC.

Tabela 23- Evolução do índice de peróxido do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
30	2,0	1,8	1,8	2,2	1,9	1,9
60	3,1	2,7	2,5	4,2	2,8	2,7
90	5,5	3,8	3,0	6,7	3,9	3,1
120	7,9	4,9	3,2	8,7	6,1	4,4
150	11,0	7,0	4,6	12,6	9,0	6,2
180	10,6	9,0	6,8	14,6	9,6	7,5
210	16,6	10,1	7,6	18,8	11,3	9,0
240	15,4	12,9	7,1	17,1	14,1	8,5
270	19,8	12,1	9,5	20,5	16,1	1,0
300	27,9	15,8	9,9	30,2	16,9	2,2
Média ($\bar{x}$)	11,05	7,44	5,25	12,48	8,49	6,20
DP	±8,27	±4,88	±3,05	±8,85	±5,64	±3,71

Tabela 24- Evolução do índice de peróxido do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
30	1,4	1,5	1,5	1,9	1,6	1,6
60	2,8	2,4	2,2	2,9	2,5	2,4
90	5,4	3,5	1,5	5,7	3,6	2,4
120	6,0	3,0	2,0	7,2	5,2	2,9
150	8,1	5,1	2,2	11,6	6,5	3,2
180	10,1	6,0	3,1	11,5	7,9	4,0
210	11,6	6,5	3,9	13,8	8,5	5,0
240	10,9	8,0	3,6	14,1	10,1	6,5
270	13,8	9,0	6,5	15,5	11,7	7,0
300	16,9	13,8	8,1	18,2	15,9	9,0
Média ($\bar{x}$)	8,01	5,44	3,25	9,40	6,78	4,10
DP	$\pm 5,17$	$\pm 3,79$	$\pm 2,22$	$\pm 5,93$	$\pm 4,61$	$\pm 2,50$

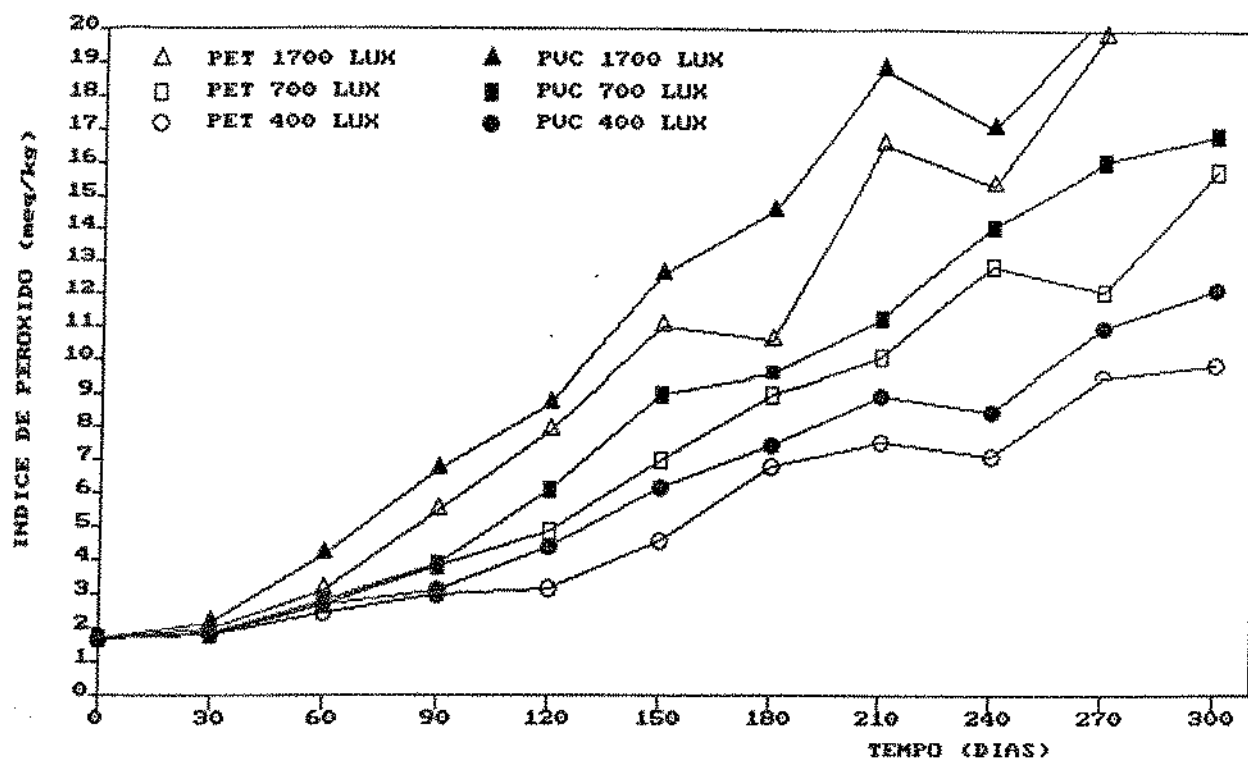


Figura 29- Evolução do índice de peróxido no óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

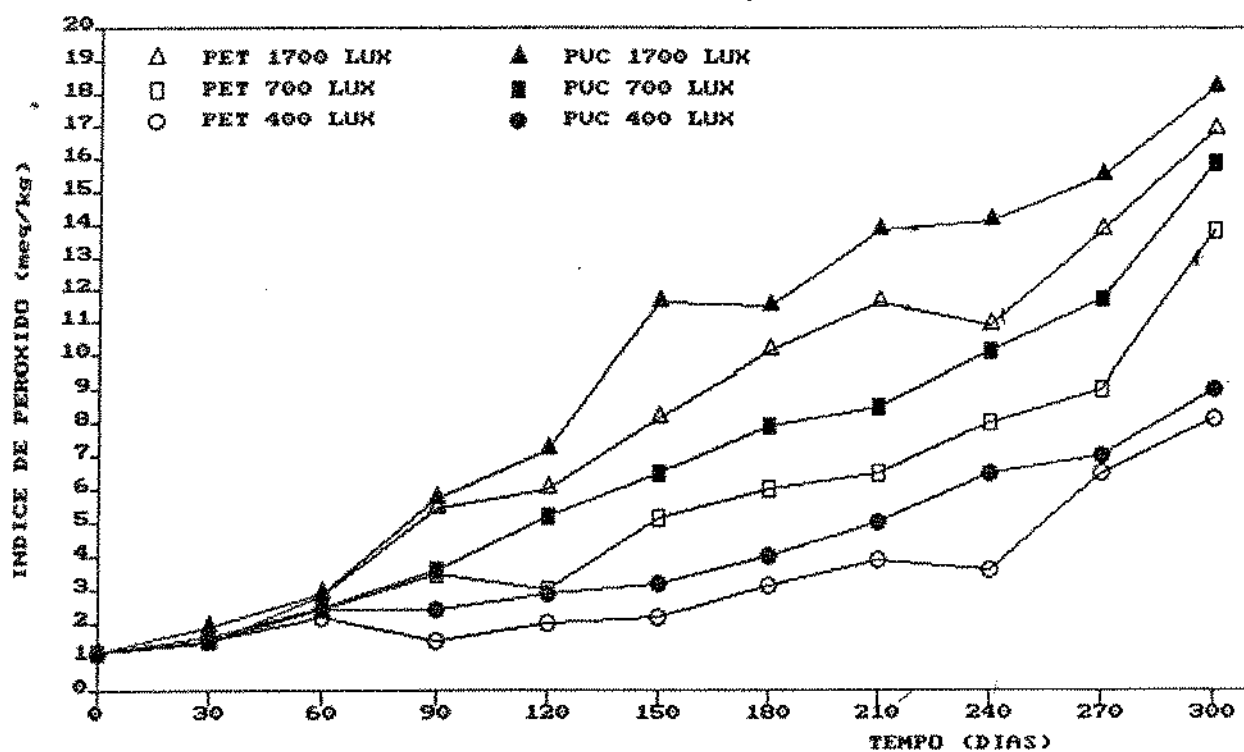


Figura 30- Evolução do índice de peróxido no óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

4.8.2- RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL PARA ÓLEO DE SOJA E MILHO

A análise sensorial é uma técnica altamente sensível, usada para a detecção da qualidade e avaliação do "flavor" de óleos e gorduras. Normalmente é feita em conjunto com testes físicos e químicos, mais objetivos, que viriam a servir como suporte para as decisões organolépticas. Embora apresente algumas desvantagens, principalmente por ser uma análise subjetiva e mais demorada, é sempre a responsável pela resposta final durante os testes de qualidade (JACKSON, 1981).

4.8.2.1. ACEITAÇÃO

Os resultados obtidos na análise sensorial para os óleos de soja e milho, referentes à avaliação da aceitação numa escala hedônica de 10 pontos, são apresentados na Tabela 25 e 26. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os seis tratamentos. O comportamento característico foi a diminuição da aceitação com o tempo de estocagem, para todas as condições de estudo. A aceitação foi um bom guia de qualidade dos óleos e gorduras, nos estudos de oxidação. A escolha do método usado foi influenciada, basicamente, por dois critérios: a sensibilidade do teste em relação às mudanças oxidativas e sua correlação com a avaliação sensorial (ODUMOSU et alii, 1979).

As amostras do óleo de soja e milho, acondicionadas em embalagens de PET e PVC, apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores totais de aceitabilidade, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux). Pelo teste de Tukey, encontrou-se diferença significativa na comparação de suas médias ($p < 0,05$) entre os três níveis de radiação luminosa. A aceitabilidade diminui com o aumento da intensidade da luz e tempo de estocagem. Para o óleo em PVC, os resultados são similares; estatisticamente, porém, as três médias para o PET foram maiores.

Tabela 25- Evolução da aceitabilidade do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	PONTUAÇÃO TOTAL DE ACEITABILIDADE					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	9,0	10,0	9,2	9,8	9,8	9,0
30	8,8	9,1	9,2	8,7	8,6	9,0
60	8,0	8,7	8,9	7,7	8,4	8,8
90	6,3	6,8	7,6	5,0	6,5	7,2
120	4,5	5,5	6,6	3,5	5,0	6,0
150	3,0	4,4	6,0	2,8	4,1	5,6
180	2,8	4,6	5,3	2,7	4,0	5,0
210	2,7	4,3	5,1	2,3	3,9	4,9
240	2,4	3,9	5,2	2,1	3,5	4,6
270	2,7	3,5	3,8	2,2	3,2	4,1
300	2,0	2,1	3,4	2,3	2,8	3,2
Média ($\bar{x}$)	4,75	5,72	6,39	4,46	5,44	6,13
DP	$\pm 2,75$	$\pm 2,57$	$\pm 2,09$	$\pm 2,90$	$\pm 2,47$	$\pm 2,07$

Tabela 26- Evolução da aceitabilidade do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	PONTUAÇÃO TOTAL DE ACEITABILIDADE					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	9,8	9,1	9,6	9,5	9,5	9,9
30	8,8	9,1	9,2	8,7	9,0	9,0
60	8,5	9,0	8,9	8,2	8,9	8,8
90	7,2	8,5	8,9	6,7	8,0	8,7
120	6,1	7,1	8,8	5,5	6,7	7,5
150	6,0	6,6	7,8	5,8	6,5	7,5
180	5,3	6,5	7,2	5,1	6,0	7,0
210	5,7	6,1	7,0	4,7	6,0	6,4
240	4,9	5,7	7,2	4,5	5,6	6,1
270	4,8	5,3	5,9	4,4	5,0	5,6
300	4,8	5,6	4,9	4,8	5,3	4,7
Média ($\bar{x}$)	6,54	7,15	7,76	6,17	6,95	7,38
DP	$\pm 1,77$	$\pm 1,50$	$\pm 1,48$	$\pm 1,83$	$\pm 1,61$	$\pm 1,60$

Na Figura 31, podemos melhor observar com material proveniente do experimento 3.2.9. que a diminuição da aceitabilidade do óleo de soja acondicionado em embalagens de PET e PVC foi lenta durante os primeiros 60 dias, sendo esta maior para 1700 lux. Em todas as condições de estocagem, as embalagens de PET apresentaram valores maiores na aceitabilidade do que as embalagens de PVC, confirmando os resultados físico-químicos.

Na Figura 32, podemos observar que a diminuição da aceitabilidade do óleo de milho acondicionado em embalagens de PET e PVC é lenta até os 60 dias e daí para frente a perda se incrementa com o tempo e com o nível de intensidade luminosa. Também, pode-se observar que os valores de aceitação para o óleo no PET sempre são maiores que no PVC, comparando-se para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux).

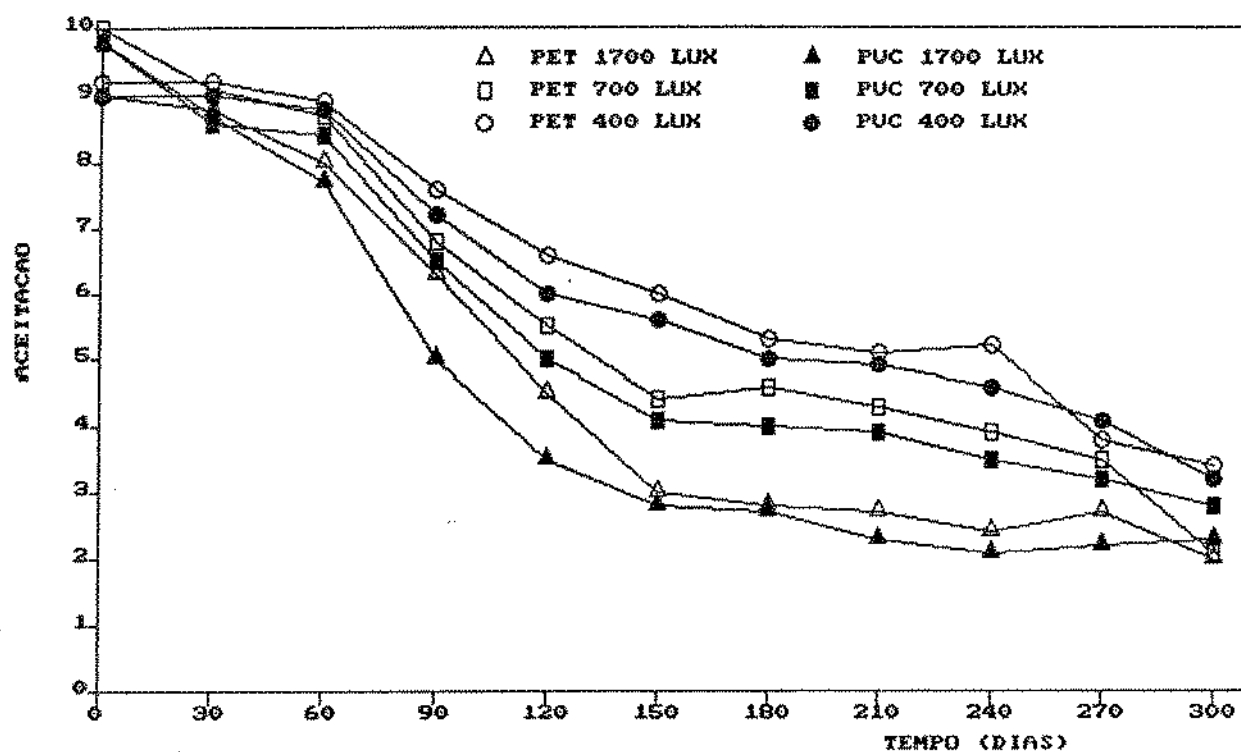


Figura 31. Evolução da aceitabilidade do óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

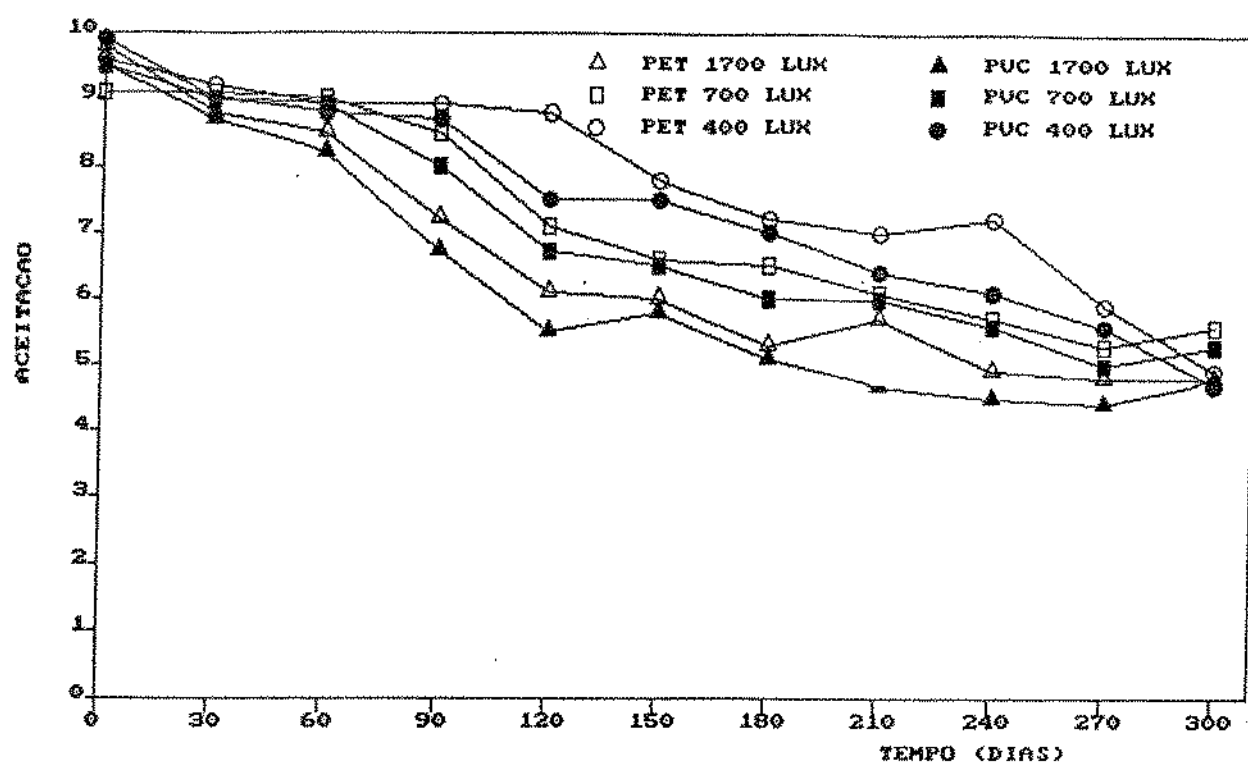


Figura 32- Evolução da aceitabilidade do óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

4.8.2.2. SABOR OXIDADO

Os resultados obtidos na análise sensorial referentes ao sabor oxidado são apresentados nas Tabelas 27 e 28. Existiu diferença significativa ($p < 0,05$) entre os seis tratamentos, em termos do sabor oxidado. O comportamento característico foi o aumento do sabor oxidado com o tempo de estocagem, para todas as condições de estudo. O sabor oxidado também é uma boa indicação da má qualidade dos óleos e gorduras, nos estudos de oxidação. A radiação luminosa teve efeito no aumento do sabor oxidado no óleo de milho, sendo maior para a intensidade de 1700 lux.

Os sabores estranhos ("off flavours") dos óleos oxidados são quimicamente muito complexos. O sabor oxidado é atribuído a derivados dos ácidos graxos insaturados presentes, os quais podem se oxidar através de diferentes mecanismos. Existem muitos termos

descritivos utilizados para qualificar as sensações da rancidez, que aparecem pela presença de pequenas quantidades de produtos finais da oxidação. Alguns aldeídos de características peculiares são derivados dos ácidos linoléico e linolênico. A maioria deles são desagradáveis, contudo, alguns como o *cis*-4-heptenal, em pequenas concentrações, podem contribuir para o desenvolvimento do gosto "flavour" (HUDSON, 1983).

As amostras do óleo de soja e milho em embalagens de PET e PVC apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores totais de sabor oxidado, para as três condições de radiação luminosa (1700 lux, 700 lux e 400 lux). Pelo teste de Tukey, encontrou-se diferença significativa na comparação de suas médias ($p < 0,05$) entre os três níveis de radiação luminosa. Isto quer dizer que o aumento do sabor oxidado se dá com o aumento da intensidade da radiação luminosa.

Na Figura 33, podemos observar a partir do experimento item 3.2.9, que os valores de sabor oxidado aumentam lentamente durante os primeiros 60 dias, para óleo de soja acondicionado em embalagens de PET e PVC, sendo maiores estes valores para a intensidade de 1700 lux, durante todo o período de estocagem, em comparação às outras condições. Em todas as condições de estocagem, as embalagens de PET apresentaram valores menores no sabor oxidado que as embalagens de PVC.

Entretanto, na Figura 34, podemos observar que para o óleo de milho os valores de sabor oxidado aumentam lentamente durante os 120 dias, sendo maiores estes valores para intensidade de 1700 lux. Também podemos observar que os valores do sabor oxidado para o PET são menores do que para o PVC.

Tabela 27- Evolução do sabor oxidado no óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30 °C.

TEMPO (Dias)	SABOR OXIDADO					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	0,7	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3
30	0,6	0,4	0,4	0,8	0,5	0,5
60	1,7	0,8	0,9	3,0	0,9	0,8
90	4,3	3,0	2,2	4,9	3,4	2,6
120	5,2	3,6	2,7	6,2	4,5	2,9
150	6,1	5,0	2,8	7,5	5,6	3,7
180	7,5	5,2	4,3	7,8	7,9	4,6
210	8,2	8,1	4,8	9,1	7,3	5,5
240	8,9	7,0	5,1	9,0	7,5	6,1
270	8,8	8,3	8,3	9,2	8,2	7,7
300	9,2	9,2	7,8	9,0	9,0	7,9
Média ($\bar{x}$)	5,56	4,62	3,60	6,05	5,01	3,87
DP	±3,33	±3,28	±2,75	±3,40	±3,29	±2,74

Tabela 28- Evolução do sabor oxidado no óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

TEMPO (Dias)	SABOR OXIDADO					
	PET			PVC		
	1700lux	700lux	400lux	1700lux	700lux	400lux
0	0,6	0,1	0,8	0,9	0,4	0,5
30	0,5	0,5	0,4	0,9	0,4	0,4
60	1,2	0,6	0,6	2,5	0,7	0,5
90	1,7	1,3	0,7	2,2	1,4	0,6
120	2,3	1,4	0,5	3,1	1,6	0,9
150	4,0	2,5	1,4	5,1	3,1	1,7
180	5,0	3,5	2,3	5,5	3,9	2,6
210	5,0	3,1	1,9	6,0	4,7	2,8
240	6,0	4,9	2,1	5,4	5,1	2,8
270	6,8	5,3	3,3	7,0	5,9	4,5
300	6,5	5,2	3,2	7,0	7,0	4,2
Média ($\bar{x}$)	3,60	2,58	1,56	4,15	3,11	1,95
DP	$\pm 2,41$	$\pm 1,95$	$\pm 1,07$	$\pm 2,30$	$\pm 2,36$	$\pm 1,52$

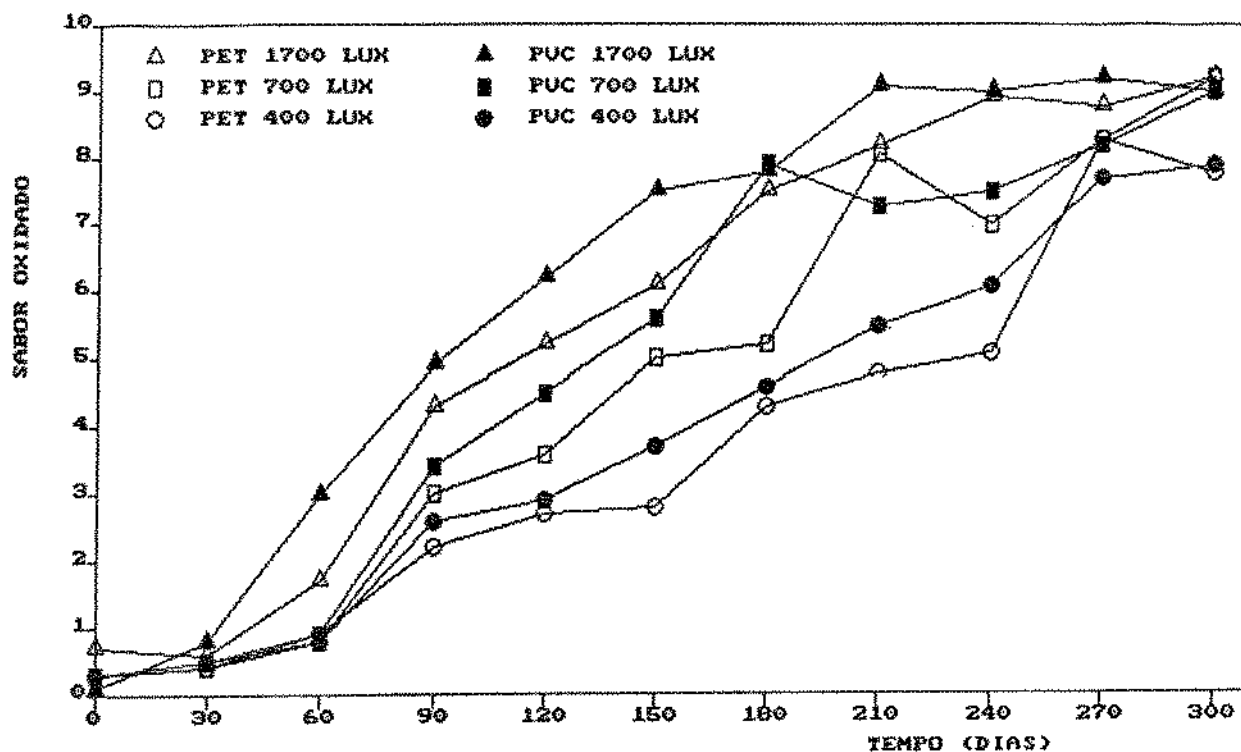


Figura 33- Evolução do sabor oxidado no óleo de soja em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

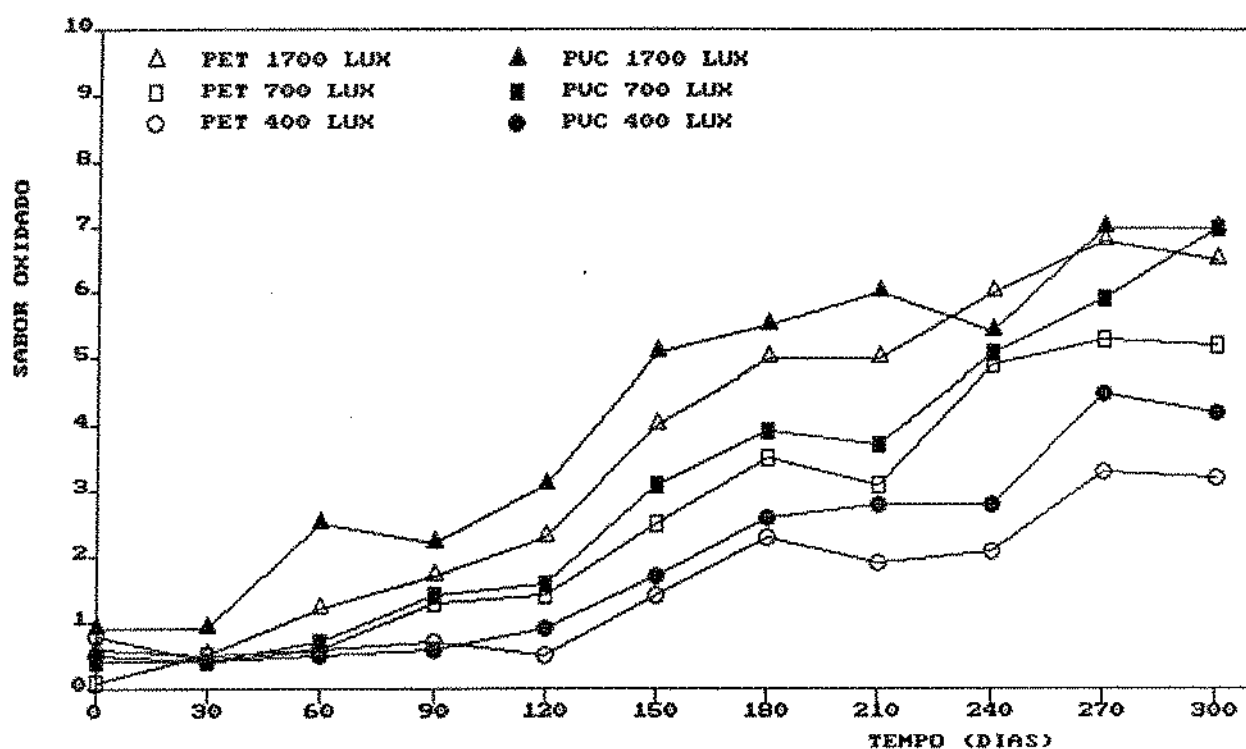


Figura 34- Evolução do sabor oxidado no óleo de milho em embalagens plásticas (PET e PVC) sob três intensidades de iluminação a 30°C.

4.9- RESULTADOS DA VIDA ÚTIL DO ÓLEO DE SOJA E MILHO EM FUNÇÃO DA EMBALAGEM E DA RADIAÇÃO LUMINOSA

Com a finalidade de definir quais dos parâmetros são mais sensíveis, no estudo da estabilidade dos óleos, determinaram os coeficientes de correlação entre as seis médias gerais de cada parâmetro, três correspondentes a PVC e três a PET.

Nas Tabelas 29 e 30, podemos observar que os coeficientes de correlação para os parâmetros sensoriais de aceitabilidade e sabor oxidado são bons, obtendo-se valores de $-0,9910$ para o óleo de soja e de $-0,9897$ para o óleo de milho, o que significa que podem se utilizar estes parâmetros nos estudos de estabilidade.

A porcentagem de dienos conjugados (parâmetro físico), o índice de peróxido (parâmetro químico), são os parâmetros que melhor se correlacionam com os resultados sensoriais, especialmente a aceitabilidade. Para o óleo de soja, os coeficientes de correlação são $-0,9939$ e $-0,9981$, respectivamente, para os parâmetros acima. Para o óleo de milho estes valores são de $-0,9943$ e $-0,9909$.

Os outros parâmetros físicos apresentaram menores coeficientes de correlação com os parâmetros químicos e sensoriais, especificamente o índice de refração e de viscosidade, o que significa que não são bons indicadores da estabilidade. Com base nos resultados das Tabelas 29 e 30, pode-se considerar a aceitabilidade como um bom parâmetro no estudo da determinação da vida útil do óleo de soja e milho, considerando que os coeficientes de correlação de aceitabilidade com o índice de peróxido foram bons, conforme já indicados. Finalmente, as expressões matemáticas generalizadas foram feitas em função da aceitabilidade.

Tabela 29. Matriz de coeficientes de correlação (r) entre os parâmetros físicos, químicos e sensoriais da estabilidade do óleo de soja em embalagens de PET e PVC.

	IR	VIS	COR	DC	POV	ACE	OXI
IR	1,0000						
VIS	0,7250	1,0000					
COR	-0,8879	-0,8710	1,0000				
DC	0,7748	0,9829	-0,9358	1,0000			
POV	0,7488	0,9843	-0,9289	0,9983	1,0000		
ACE	-0,7280	-0,9753	0,9297	-0,9939	-0,9981	1,0000	
OXI	0,7386	0,9501	-0,9386	0,9809	0,9856	-0,9910	1,000

IR=índice de refração; VIS=viscosidade; COR=cor-vermelho;
DC=dienos conjugados; POV=índice de peróxido; ACE=aceitabilidade;
OXI=sabor oxidado

Tabela 30. Matriz de coeficientes de correlação (r) entre os parâmetros físicos, químicos e sensoriais da estabilidade do óleo de milho em embalagens de PET e PVC.

	IR	VIS	COR	DC	POV	ACE	OXI
IR	1,0000						
VIS	0,5147	1,0000					
COR	-0,7794	-0,8487	1,0000				
DC	0,6973	0,9364	-0,9437	1,0000			
POV	0,6875	0,9344	-0,9565	0,9973	1,0000		
ACE	-0,7321	-0,9462	0,9525	-0,9943	-0,9909	1,0000	
OXI	0,7050	0,9235	-0,9562	0,9971	0,9992	-0,9897	1,000

IR=índice de refração; VIS=viscosidade; COR=cor-vermelho;
DC=dienos conjugados; POV=índice de peróxido; ACE=aceitabilidade;
OXI=sabor oxidado

A vida útil do óleo de soja e de milho armazenado durante 10 meses, sob três intensidades de luz (1700, 700 e 400 lux) e acondicionados em embalagens plásticas de PET e PVC, de acordo item 3.2.10, foi estimada segundo a proposta de LABUZA & SCHMIDL (1988). Com base nos valores médios obtidos na escala hedônica (aceitabilidade) pelo painel treinado versus tempo de estocagem, traçaram linhas de regressão polinomial para os seis tratamentos (Figuras 35 e 36) e estimaram o ponto final da vida útil do óleo de soja e milho como sendo o tempo quando este atingiu o valor de pontuação de aceitabilidade pré-fixado de 5,0 da escala hedônica; para pontuações menores considera-se não aceitável as amostras de óleo. As Figuras 35 e 36, apresentam as linhas de regressão polinomial para os seis tratamentos para óleo de soja e milho. A partir destas figuras, obtiveram-se os dados das Tabelas 31 e 32, respectivamente.

Na Tabela 31, podemos observar que a vida útil do óleo de soja acondicionado em embalagens de PVC foi de 128, 165 e 205 dias, enquanto que para o PET foi de 140, 180 e 222 dias, correspondentes às intensidades de luz de 1700, 700 e 400 lux, respectivamente. Houve diferença significativa entre os dados obtidos para PVC e PET ($p < 0,05$), na comparação das médias gerais, porém, a média do PET foi maior, o que significa que o PET ofereceu maior proteção do que o PVC. Esta diferença que está na faixa de 8-9% não pode ser considerada de importância comercial, já que esta diferença de vida útil pode ser compensada com diferentes técnicas de aditivação do PVC, como é o uso de pigmentos ou absorvedores de UV, como já foi discutido. Também, encontrou-se diferença significativa entre os tempos de vida útil para os três níveis de radiação para PET e PVC.

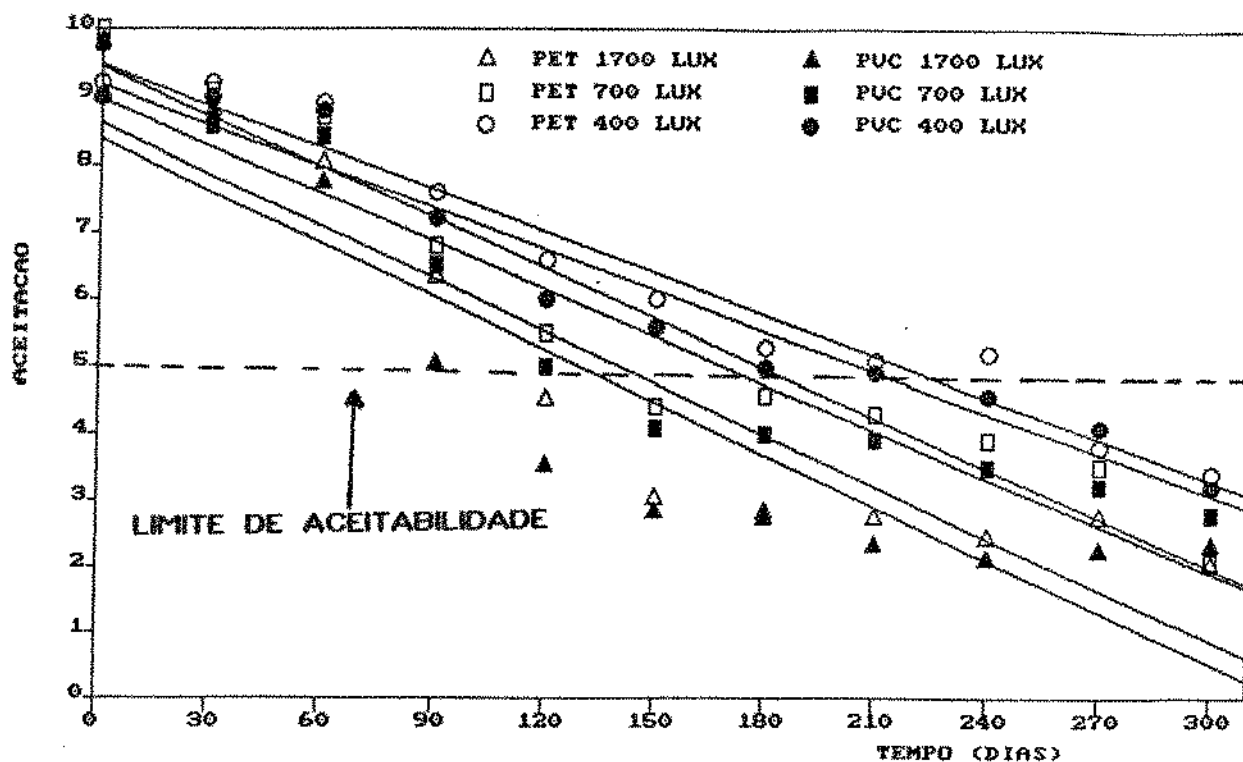


Figura 35- Linhas de regressão polinomial para o óleo de soja, com base nos resultados da análise sensorial sob três intensidades de iluminação a 30°C.

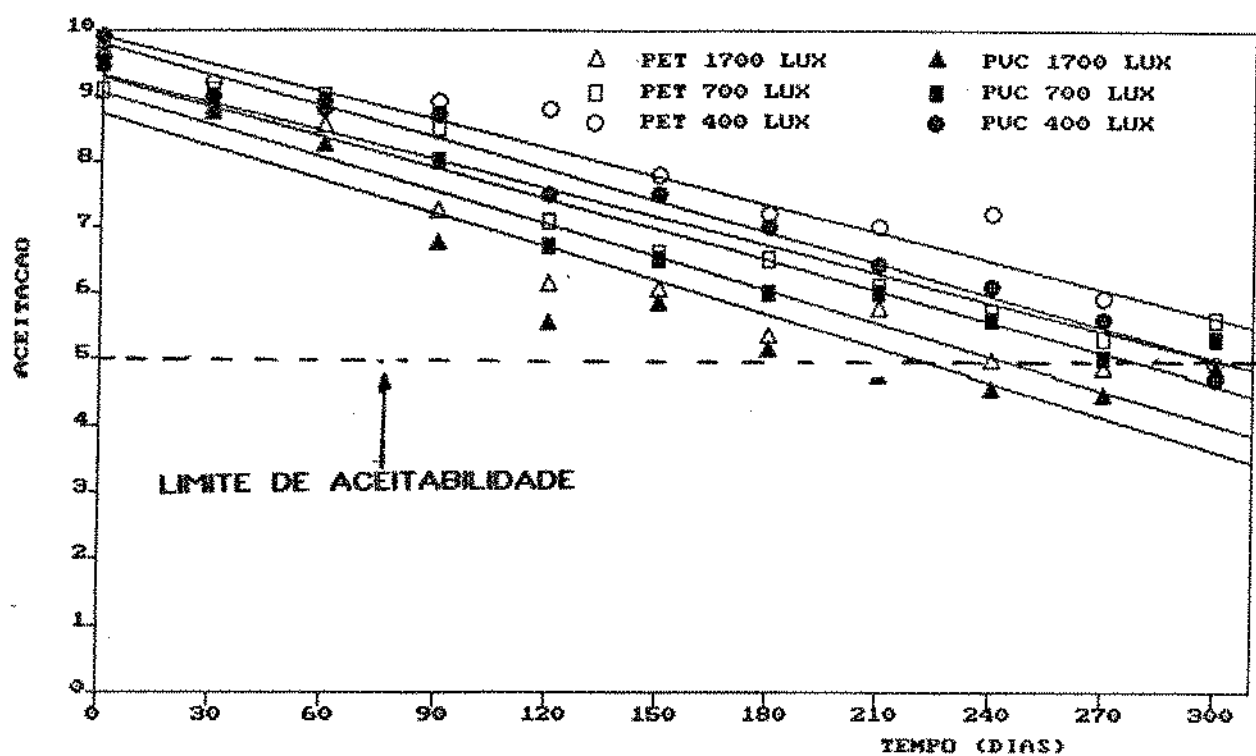


Figura 36- Linhas de regressão polinomial para o óleo de milho com base nos resultados da análise sensorial sob três intensidades de iluminação a 30°C.

Na Tabela 32 podemos observar que a vida útil do óleo de milho acondicionado em embalagens de PVC foi de 219, 275 e 310 dias e para PET de 241, 297 e 343 dias correspondentes a 1700, 700 e 400 lux de intensidade, respectivamente. Houve diferença significativa entre os dados obtidos para PVC e PET ($p < 0,05$), igualmente, verificou-se na comparação de suas médias gerais que a média do PET foi maior, o que significa que o PET oferece maior proteção em termos de radiação luminosa que o PVC no óleo de milho. Porém, esta diferença também não pode ser considerada de importância comercial, considerando que o aumento de vida útil foi de apenas 10-15%, para os três níveis de radiação. Observou-se também diferença significativa ($p < 0,05$) entre os três níveis de radiação para PET e PVC, o que significa que a radiação luminosa tem efeito na vida útil do óleo de milho.

Percebeu-se também diferença significativa ($p < 0,05$) entre os três níveis de radiação para PET e PVC, para os óleos de soja e milho. Na comparação das médias, foi constatado que o efeito da radiação de 1700 lux foi bem maior que as outras duas intensidades de luz na aceitabilidade, o que significa que o aumento da radiação luminosa teve efeito sobre a vida útil do óleo de soja e milho.

Tabela 31- Tempo de vida útil para óleo de soja acondicionado em embalagens de PVC e PET exposto a três intensidades de iluminação e 30°C.

INTENSIDADE (LUX)	EMBALAGEM			
	PVC	PET	Δ (dias)	$\Delta\%$
1700	128	140	12	9,4
700	165	180	15	9,1
400	205	222	17	8,3

Δ = aumento de vida útil em relação ao PVC
 $\Delta\%$ = percentual de aumento da vida útil

Tabela 32- Tempo de vida útil para óleo de milho acondicionado em embalagens de PVC e PET exposto a três intensidades de iluminação e 30°C.

INTENSIDADE (LUX)	MATERIAL DE EMBALAGEM			
	PVC	PET	Δ(dias)	Δ%
1700	219	241	22	10,0
700	275	297	22	8,0
400	310	343	45	15,0

Δ: aumento

PVC = Policloreto de vinila; PET = Polietileno tereftalato

A fim de relacionar matematicamente o efeito da radiação luminosa com a vida útil dos óleos de soja e milho, foram estudados quatro modelos matemáticos, mediante regressão simples. As Tabelas 33 e 34, apresentam os resultados e pelo que pode se observar a expressão matemática que melhor relaciona a intensidade luminosa com vida útil dos óleos é a equação exponencial (2): $y = ax^b$, considerando que os coeficientes de determinação (r^2) são maiores para os óleos de soja (0,9928 e 0,9939) e milho (0,9978 e 0,9994) quando acondicionadas em embalagens de PVC e PET, respectivamente, para a temperatura constante de 30°C.

As Figuras 37 e 38, apresentam as equações exponenciais da relação da intensidade luminosa e vida útil para os óleos de soja e milho, quando acondicionados em embalagens de PVC e PET, sendo a variável dependente o tempo (dias) e a independente a intensidade luminosa (lux). Entretanto, e considerando que somente foram estudados três condições de intensidade luminosa (1700, 700 e 400 lux), a estimativa da vida útil em função da luz, terá limitações em função das características das equações exponenciais.

Tabela 33. Equações que relacionam o tempo de vida útil no óleo de soja acondicionado em embalagens de PVC e PET a 30°C em função da intensidade luminosa.

EQUAÇÃO		r^2
Embalagens de PVC		
LINEAR ($y=a+bx$)	$t = 216,058 - 0,05363I$	0,8987
EXPONENCIAL(1) ($y=\exp(a+bx)$)	$t = \exp(5,40633 - 0,000335I)$	0,9358
EXPONENCIAL(2) ($y=ax^b$)	$t = 1390,99669.I^{-0,3219249}$	0,9928
RECÍPROCA ($1/y=a+bx$)	$1/t = 0,00426 + 0,00000213I$	0,9644
Embalagens de PET		
LINEAR ($y=a+bx$)	$t = 234,115 - 0,05726I$	0,9037
EXPONENCIAL(1) ($y=\exp(a+bx)$)	$t = \exp(5,48581 - 0,000328I)$	0,9391
EXPONENCIAL(2) ($y=ax^b$)	$t = 1450,72604.I^{-0,3154098}$	0,9939
RECÍPROCA ($1/y=a+bx$)	$1/t = 0,00394 + 0,00000192I$	0,9663
I = Intensidade da luz (lux); t = Tempo de vida útil (dias)		

Tabela 34- Equações que relacionam o tempo de vida útil no óleo de milho acondicionado em embalagens de PVC e PET a 30°C em função da intensidade luminosa.

EQUAÇÃO		r^2
Embalagens de PVC		
LINEAR ($y=a+bx$)	$t = 330,043 - 0,06547I$	0,9717
EXPONENCIAL(1) ($y=\exp(a+bx)$)	$t = \exp(5,82098 - 0,000257I)$	0,9847
EXPONENCIAL(2) ($y=ax^b$)	$t = 1326,58058.I^{-0,2416637}$	0,9978
RECÍPROCA ($1/y=a+bx$)	$1/t = 0,00287 + 0,00000100I$	0,9634
Embalagens de PET		
LINEAR ($y=a+bx$)	$t = 361,619 - 0,07280I$	0,9412
EXPONENCIAL(1) ($y=\exp(a+bx)$)	$t = \exp(5,91077 - 0,000255I)$	0,9622
EXPONENCIAL(2) ($y=ax^b$)	$t = 1467,84650.I^{-0,2431516}$	0,9994
RECÍPROCA ($1/y=a+bx$)	$1/t = 0,00263 + 0,00000090I$	0,9783
I = Intensidade da luz (lux); t = Tempo de vida útil (dias)		

Na Tabela 35, podemos observar o comportamento das equações exponenciais. Se consideramos intensidades de luz menores que 1 lux a vida útil será de um tempo quase ilimitado. Considerando-se como a condição de escuro sendo 1 lux, a vida útil para o óleo de soja engarrafados em PVC e PET seria de 1390 e 1450 dias, respectivamente. Para o óleo de milho em PVC e PET será de 1326 e 1467 dias, respectivamente. Quando consideramos intensidades muito altas, como por exemplo 5000 lux, teremos para este mesmo sistema tempos de vida útil de 90 e 98 dias, e de 169 e 185 dias para os óleos de soja e de milho, respectivamente. Então, a validade destas equações deve estar limitada para uma faixa de 100 a 2500 lux de intensidade, a fim de ter resultados mais confiáveis, porém, sempre considerando as condições de estudo constantes, especialmente a temperatura a 30°C e as características próprias da embalagem, de permeabilidade ao oxigênio e vapor de água.

Tabela 35. Equações exponenciais representativas da vida útil (dias) do óleo de soja e milho acondicionadas em embalagens de PVC e PET para quatro intensidades de luz a 30°C.

SISTEMA	EQUAÇÕES	INTENSIDADE DE LUZ (LUX)			
		1	100	2500	5000
SOJA-PVC	$t = 1391. I^{-0,322}$	1390	315	112	90
SOJA-PET	$t = 1451. I^{-0,315}$	1450	339	122	98
MILHO-PVC	$t = 1327. I^{-0,242}$	1326	436	200	169
MILHO-PET	$t = 1468. I^{-0,243}$	1467	479	219	185

I = Intensidade da luz (lux)

t = Tempo de vida útil (dias)

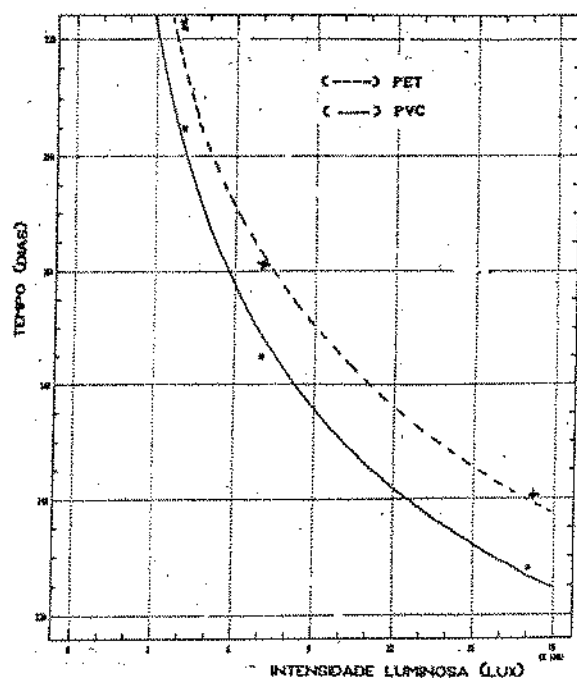


Figura 37- Vida útil do óleo de soja em embalagem de PET e PVC em função da radiação luminosa a 30°C.

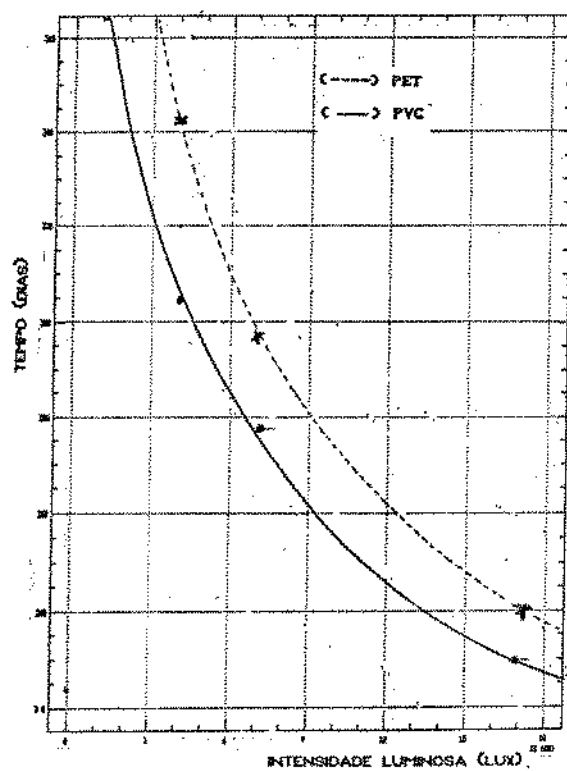


Figura 38- Vida útil do óleo de milho em embalagem de PET e PVC em função da radiação luminosa a 30°C.

De acordo com a Figura 29, para o óleo de soja, os valores do índice de peróxido correspondentes à vida útil de 128, 165 e 205 dias para radiações luminosas de 1700, 700 e 400 lux quando acondicionada em embalagens de PVC, calculada a partir da aceitabilidade, são de 10,0, 8,9 e 8,4 (meq/kg). Quando acondicionados em embalagens de PET, para as mesmas condições anteriores, para uma vida útil de 140, 180 e 222 dias, os valores de índice de peróxido são de 9,7, 8,5 e 7,0 (meq/kg), respectivamente. Para os dois tipos de embalagens os valores de índice de peróxido são ≤ 10 meq/kg de óleo (Tabela 36). A literatura (CNNP, 1977) estabelece um limite máximo de 10 meq/kg.

Tabela 36- Valores de índice de peróxido correspondentes à vida útil para óleo de soja acondicionados em embalagens de PVC e PET a 30°C.

INTENSIDADE (LUX)	MATERIAL DE EMBALAGEM					
	PVC			PET		
	Vida Útil (Dias)	AC	POV	Vida Útil (Dias)	AC	POV
1700	128	5	10,0	140	5	9,7
700	165	5	8,9	180	5	8,5
400	205	5	8,4	222	5	7,0

AC = Aceitabilidade (pontos); POV = Índice de peróxido (meq/kg)
PVC = Policloreto de vinila; PET = Polietileno tereftalato

Retornando a Figura 30, para o óleo de milho, verificam-se os valores de índice de peróxido correspondentes à vida útil de 219, 275 e 310 dias, para radiações luminosas de 1700, 700 e 400 lux quando acondicionada em embalagens de PVC, calculada a partir da aceitabilidade, quando acondicionada em embalagens de PVC, são de 7,4, 12,5, 9,0 meq/kg, para as três intensidades de luz estudadas. Quando acondicionadas em embalagens de PET, para as

mesmas condições anteriores, os valores de vida útil são de 241, 297 e 343 dias tendo valores de índice de peróxido de 10,5, 12,7 e 8,7 meq/kg, para as três intensidades de luz. No caso de óleo de milho, apresenta-se valores de índice de peróxido maiores de 10 meq/kg, para a intensidade de luz de 700 lux (Tabela 37), este fato explica que o índice de peróxido isoladamente não determina a qualidade dos óleos, uma vez que a sua deterioração em presença de luz segue outros mecanismos, que nem sempre resultam na formação de hidroperóxidos estáveis, como foi afirmado por PAUL *et alii* (1972).

Tabela 37- Valores de índice de peróxido correspondentes à vida útil para óleo de milho acondicionados em embalagens de PVC e PET a 30°C.

INTENSIDADE (LUX)	MATERIAL DE EMBALAGEM					
	PVC			PET		
	Vida Útil (Dias)	AC	POV	Vida Útil (Dias)	AC	POV
1700	219	5	14,0	241	5	10,5
700	275	5	12,5	297	5	12,7
400	310	5	9,0	343	5	8,7

AC = Aceitabilidade (pontos); POV = Índice de peróxido (meq/kg)
PVC = Policloreto de vinila; PET = Polietileno tereftalato

5. CONCLUSÕES

1. Pela relação da produção de peróxidos por energia emitida, verificou-se o valor mínimo de 27,57 e 9,15 (meq/kg/1000. $\mu\text{W}.\text{cm}^{-2}$) para óleo de soja e milho, respectivamente, para o comprimento de onda 455 nm devido à fotoxidação direta. Para comprimentos de onda maiores observou-se que a relação novamente aumenta devido à fotoxidação indireta.

2. Na fotoxidação dos óleos de soja e de milho existem duas faixas de comprimentos de onda; uma com maior efeito fotoquímico na faixa de 299-400 nm, e outra com menor, entre 455-645 nm. Pelo que existe uma relação entre o aumento da fotoxidação com a diminuição dos comprimentos de onda. As equações que melhor representaram esta relação foram:

$$\text{Para óleo de soja} \Rightarrow \text{POV} = 104,51 - 0,1579\lambda$$

$$\text{Para óleo de milho} \Rightarrow \text{POV} = 28,88 - 0,0418\lambda$$

Onde: POV=índice de peróxido (meq/kg); λ =comprimento de onda (nm)

3. Existe relação exponencial entre o aumento da densidade óptica e a redução da velocidade de fotoxidação. As densidades ópticas de 1,5 e 2,0 reduzem a oxidação a níveis bem baixos, comparados aos encontrados para amostras mantidas no escuro. As equações que melhor representaram esta relação foram:

$$\text{Para óleo de soja} \Rightarrow \text{POV} = 50,417 \times 0,2764^{D_o}$$

$$\text{Para óleo de milho} \Rightarrow \text{POV} = 13,803 \times 13,8030^{D_o}$$

Onde: POV=índice de peróxido (meq/kg); D_o =densidade óptica

4. As embalagens de PVC pigmentadas que proporcionaram melhor proteção ao óleo de soja, em relação à luz, em ordem decrescente, foram: transparente com cobertura com alumínio > amarela > vermelha > verde.

5. Na fotoxidação de óleo de soja com valores de peróxido acima de 6,0, ou seja, óleo de baixa qualidade, a vida-de-prateleira do óleo torna-se independente da capacidade protetora da embalagem.

6. A adição do absorvedor de UV (Tinuvin-326) absorve radiação UV na faixa de 300-385 nm, e apresenta significativa correlação linear entre a porcentagem de absorvedor adicionado e a porcentagem de absorção de UV.

7. A adição do absorvedor em embalagens de PET para óleo de milho, nos níveis permitidos (0,6%), não aumentou significativamente ($p < 0,05$) a estabilidade do óleo exposto à luz fluorescente, em comparação ao PET sem absorvedor. O efeito protetor do PET foi significativo quando a luz apresenta altas porcentagens de radiação UV.

8. A vida útil das amostras de óleo de soja e de milho utilizadas neste trabalho para intensidades de luz de 1700, 700 e 400 lux foram de 128, 165 e 205 dias para o óleo de soja em embalagens de PVC e de 140, 180 e 222 dias para o PET. Para o óleo de milho em embalagens de PVC, 219, 275 e 310 dias e, nas de PET, 241, 297 e 343 dias, respectivamente.

9. As equações que relacionam a intensidade luminosa com a vida útil dos óleos de soja e milho estão representadas pelas seguintes equações exponenciais:

$$\text{soja-PVC} \rightarrow t = 1391.I^{-0,322}$$

$$\text{soja-PET} \rightarrow t = 1451.I^{-0,315}$$

$$\text{milho-PVC} \rightarrow t = 1327.I^{-0,242}$$

$$\text{milho-PET} \rightarrow t = 1468.I^{-0,243}$$

Onde: t =tempo de vida útil (dias); I =intensidade luminosa (lux)

6. BIBLIOGRAFIA

1. AGNELLI, J.A.M.; SOUSA, J.A. ; CANEVAROLO, S. Noções sobre degradação e estabilização de polímeros. Associação Brasileira de Polímeros. Boletim 6:24-30, 1991.
2. ALLISON, H.L. High barrier packaging-what are the options? Packaging. Boston, 30:25-29, 1985.
3. ANÔNIMO. PEN a garrafa do ano 2000. Alimentos 1(5):22-23, 1995.
4. AOCS. Official and Tentative methods of the American Oil Chemists Society, 3. ed. Chicago, 1986.
5. AHMED, A.A. & WATROUS, G.H. Effects of fluorescent light on flavor and ascorbic acid content in refrigerated orange and drinks. Journal Milk Food Technology 39(5): 332-336, 1976
6. ALLEN, C. & PARKS, O.W. Photodegradation of riboflavin in milks exposed to fluorescent light. Journal of Dairy Science 62(9):1377-1379, 1975.
7. ARYA, S.S.; RAMANUJAM, S.; VIJAYARAGHAVAN, P.K. Refractive index as an objective method for evaluation of rancidity in edible oils and fats. J. Am. Oil. Chem. Soc. 46(1):28-30, 1969.
8. BECKER, K. Über die Bestimmung der von verpackten lebensmitteln absorbierten lichtenergie bei Belichtungsversuchen. Verpackungs 10: 73-78, 1960.
9. BELITZ, H.D. & GROSCH, W. Food Chemistry. Berlin, Springer Verlag, 1986. p.128-198
10. BERTELSEN, G. & SKIBSTED, L.H.. Photooxidation of oxymyoglobin. Wavelength dependence of quantum yields in relation to light discoloration of meat. Meat Science 19(4):243-251, 1987.
11. BOLLAND, J.L. Kinetics of olefin oxidation. Quart. Rev. 3:1, 1949.
12. BRILL, T.B. Light. New York, Plenum Press. 1980. p.36-41,
13. CARLSSON, D.J.; SUPPRUNCHUK, T. ; WILES, D.M. Photooxidation of unsaturated oils : effects of singlet oxygen quenchers. J. Am. Oil.Chem. Soc. 63:656-660, 1976.

14. CHAN, H.W.S.; COXON, D.T.; PEERS, K.E. ; PRICE, K. Oxidation reactions of unsaturated lipids. *Food Chemistry* 9(1/2): 21-34, 1982.
15. CHAN, H.W.S. & COXON, D.T. Lipid hidroperoxides. In: CHAN, H.W. *Autoxidation of unsaturated lipids*. London, Academic Press, 1987. 340 p.
16. CNNPA. (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) Resolução 22/77. In. ABIA. *Compêndio da legislação de alimentos*. São Paulo, 1985. v.1/A. p.7-10.
17. Codex Alimentarius for edible fats and oils. Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO, Food Standards Programme, Rome, 1989 v.11, p. 3,4,9.
18. CONTRERAS-GUZMAN, E.S. & STRONG III, F.C. Determination of tocopherols (Vitamin E) by reduction of cupric ion. *J. Asso. Anal. Chem.* 65(5):1215-1221, 1982.
19. CORT, W.M. Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate and ascorbic acid and their mode of action. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51:321, 1974.
20. CROSS, C.K. Oil stability: a DSC. alternative for the active oxygen method. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47(6):229-230, 1970.
21. DEGER, D. & ASHOOR, S.H. Light-induced changes in taste appearance, odor, and riboflavin content of cheese. *Journal of Dairy Science* 70(7):1371-1376, 1987.
22. DGF. (Deutschen Gesellschaft fur Fettwissenschaft), *Deutsche Einheitsmethoden, (Spectralphotometrische bestimmung von konjugenen)*. Stuttgart, 1986. v.1.
23. DIMICK, P.S. Photochemical effects on milk constituents *Alimentaria* 140:25-35, 1983.
24. DUGAN, L. Lipids. In: FENEMA, O.R. *Principles of food science*. New York, Marcel Dekker, 1985. v. pt.1. p. 161-238.
25. DUPUY, H.; PORE, S. ; GOLDBLATT, L. Direct gas chromatographic examination of volatile in salad oils and shortenings. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 50(9):340-342, 1973.
26. DURAN, N.E. *Oxidações bio- e fotossensibilizadas por oxigênio singleto: consequências em sistemas químicos e bioquímicos*. Campinas. 1981. Tese (Livre Docência)- Instituto de Química. Univ. Est. Campinas.

27. ERICKSON, D.R. Soybean oil: update on number one. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60(2):303A-308A, 1983.
28. FANCELLI, A. Tecnologia da produção In: FANCELLI, A. & LIMA, V.A. Milho: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial. São Paulo, Secretaria do Comércio, Indústria, Ciência e Tecnologia, 1981. p. 1-68.
29. FARIA, J.F.F. & MUKAI, M.K. Use of a gas chromatographic reactor to study lipid photooxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60(1): 1-5, 1983.
30. FARIA, J.A.F. Estabilidade de Alimentos em Embalagens Plásticas. Campinas, UNICAMP/FEA, 1990. 230 p.
31. FARMER, E.H.; BLOOMFIELD, G.F.; SUNDRALINGAM, A. ; SUTTON, D.A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. *Trans. Faraday Soc.* 38:348, 1942.
32. FARMER, E.H. & SUTTON, D.A. The course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. Part.IV. The isolation and constitution of photochemically formed methyl oleate peroxide. *J. Chem. Soc.* 3: 119, 1943.
33. FERNANDES, M.H.C.; GARCIA, E.E.C. ; PADULA, P. Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1987. 175 p.
34. FIORITI, J.A.; KNUK, M.J. ; SIMS, R.J. Chemical and organoleptic properties of oxidized fats. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 51: 219, 1974.
35. FOOLEY, J. & COONEY, C. Photocatalyzed oxidation as a function of butter composition. In: INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS 20. Anais, 1978. p:866-867.
36. FORMO, M.W. Physical properties of fats and fatty acids. In: FORMO, M.W.; JUNGEMANN, E.; NORRIS, F.A. ; SONNTANG, N.O. Baileys industrial oil and fat products. New York, Wiley Interscience, 1979. p:177-226.
37. FRANK, J.; GEIL, J.V. ; FREASO, R. Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. *Food Technology* 6:71, 1982.

38. FRANKEL, E.N. Lipid oxidation. Progress in Lipid Research 19(1/2):1-22, 1980.
39. FRANKEL, E.N. Volatil lipid oxidation products. Progress in Lipid Research 22(1):33, 1983.
40. FURIA, T.E. Secuestrants in foods. In: FURIA, T.E. Handbook of Food additives. Boca Raton, CRC Press, 1988. p.277-294.
41. GADENNE, J. Acondicionamento de óleo em embalagens de Pet. In: CONFERÊNCIA MUNDIAL DE EMBALAGEM, 8. São Paulo, 1993. Proceedings. São Paulo, IAPRI, 1993.
42. GACHTER, R. & MULLER, H. Plastics additives handbook. Munich, Hanser 1987. p.97-192.
43. GARCIA, E.E.C.; PADULA, M.; DANTAS, S.T. ; GARCIA, A.E. Materiais flexíveis metalizados para embalagem. II. Características de permeabilidade ao oxigênio, vapor d'água e transmissão de luz de filmes e laminados. Coletânea de ITAL 16:151-182, 1986.
44. GARCIA, E.E.C.; GARCIA, A.E.; PADULA, M. ; DANTAS, S.T. Materiais flexíveis metalizados para embalagem. Metodologia para quantificação da camada de metalização. Coletânea de ITAL, 16:59-79, 1986.
45. GARCIA, E.E.C.; PADULA, M. ; SARANTÓPOULOS, C. Embalagens Plásticas: propriedades de barreira. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989. 44 p.
46. GOMEZ-PIÑOL, J.M. & DE LA TORRE-BORONAT, M.C. Influencia en el valor nutritivo de los alimentos: lipidos. Alimentaria 205: 11-18, 1989.
47. GRAVANI, R.B. Food deterioration and spoilage caused by light. Dairy and Food Sanitation 5(12):483-484, 1985. a
48. GRAVANI, R.B. Food deterioration and spoilage caused by light. Dairy and Food Sanitation 5(11):435-436, 1985. b
49. GRAVANI, R.B. Food deterioration and spoilage caused by light. Dairy and Food Sanitation 6(1):22-23, 1986
50. GRAY, J.I. Measurement of lipid oxidation: a review. J. Am. Oil. Chem. Soc. 55(6):539-546, 1978.
51. GUEDES, L.B.R.; ARDITO, E.F.G.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; FERNANDES, M.H.C.; CABRAL, A.C.D.; SOLER, R.M.; ORTIZ, S.A.; MADI, F.L.C. Aspectos técnicos sobre conservação de

- alimentos acondicionados em embalagens flexíveis. Campinas, ITAL, 1984. 150 p.
52. GUGUMUS, F. Light stabilizers for thermoplastics. In: GACHTER, F. & MÜLLER, H. *Plastics additives*. Munich, Hanser, 1987. p. 97-192.
 53. GUNSTONE, F.D. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 61(2):441-447, 1984.
 54. GUNSTONE, F.D. & NORRIS, F.A. *Lipids in food chemistry, biochemistry and technology*. Oxford, Pergamon Press, 1983. p. 139-165.
 55. GUTIERREZ, G.R.; HERRERA, G.C.; GUTIERREZ, P.G. Estudio de la cinética de evolución de los índices de calidad del aceite de oliva virgen durante su conservación en envases comerciales. *Grasas y Aceites* 39(4-5):245-253, 1988.
 56. HAMILTON, J.B. The chemistry of rancidity in foods. In: ALLEN, J.C.; & HAMILTON, R.J. *Rancidity in foods*. London, Applied Science, 1983. p: 1-29.
 57. HARTMAN, L. & ESTEVES, W. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. São Paulo, Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1983. (Série Tecnológica Agroindustrial, 13). 169 p.
 58. HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice* 22(8): 475-476, 1973.
 59. HASSEL, R. Thermal analysis: on alternative method of measuring oil stability. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53(5):179-181, 1976.
 60. HOUMANN, B.F. Corn oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 62(11):1524-1531, 1985.
 61. HOFFMAN, G., 3-cis-hexenal, the "green" reversion flavor of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 38(1):1-3, 1961.
 62. HOLM, U.; EKBOM, K.; WODE, G. Determination of the extent of oxidation of fats. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34(12): 606-609, 1957.
 63. HOLMAN, R.T. Autoxidation of fats and related substances. In: HOLMAN, R.T.; LUNDBERG, W.O.; MALKIN, T. *Progress in the Chemistry of fats and other lipids*. London, Pergamon Press,

1954. p:51-98.

64. HUDSON, B. J. F. Evaluation of oxidative techniques. In: HAMILTON, R. J. & ALLEN, J. C. Rancidity in Foods. London, Applied Sci. 1983. p:199.
65. ICI. Melinar. Polyethylene terephthalate. Technical aspects of injection moulding. New York, Technical information. 1988. 36p.
66. INGLET, G. F. Corn in perspective. In: INGLET, G. E. Corn: culture, processing, products. Westport, AVI, 1970. p.138-150.
67. INTER-TECH LTD. PET melting point and glass transition temperature. New York, Technical information, 1987. p.5-7.
68. JACKSON, H. W. Techniques of flavor and odor evaluation of soy oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 58(3):227-231, 1981.
69. JACKSON, H. W. Oil flavor quality assessment. In: APPLEWHITE, H. H. Bailey's industrial oil and fat products. New York, John Wiley, 1985. v.3.
70. KAREL, M. Effects of packaging on maintenance of nutrients in food products. In: HARRIS, R. & VON LOESECKE, H. Nutritional evaluation of food processing. Westport, AVI. 1971. p.305-336.
71. KAREL, M. Protective packaging of foods. In: FENEMA, O. Principles of Food. New York, Marcel Dekker, 1975. v.2, p. 399-466.
72. KAREL, M. & HEIDELBAUGH, N. D. Effects of packaging on nutrients. In: HARRIS, R. S. & KARMAS, E. Nutritional evaluation of food processing. Westport, AVI, 1975 p.412.
73. KUBIAK, C. L.; AUSTIN, J. A. ; LINDSAY, R. Influence of package construction on stability of chips exposed to fluorescent lighting. Journal of Food Protection 45(7):801-805, 1982.
74. KUHNE, G. Envases e embalajes de plástico. Barcelona, Ed. Gustavo Gili, 1984, p. 90-98.
75. LABUZA, T. P. Kinetics of lipid oxidation in foods. Critical Review in Food Technology 2(3):355-405, 1971.
76. LABUZA, T. F. & SCHMIDL, M. K. Use of sensory data in the shelf life testing of foods: principles on graphical methods for evaluation. Cereal Foods World 33(2):193-206, 1988.

77. LEFAUX, R. Les matieres plastics dans l'Industrie alimenaire.
Paris, Associees-Compagnie D'Editions, 1972. p.311-406,
(Publications Techniques)
78. LEO, D.A. Effect of packaging on oil product quality. J. Am.
Oil. Chem. Soc. 60(2):253A-254A, 1983.
79. LEVIN, O. Characterization of test materials. In: AOCS. 1986.
p.61-67.
80. LEWIS, W.R.; QUACKENBUSH, F.W. ; DEVRIES,T. Polarographic
studies of organic peroxides in nonaqueous solutions. Anal.
Chem. 21:762, 1949.
81. LILLARD, D.A. Effect of processing on chemical and nutritional
changes in food lipids. J. Food Protec. 46(1):61-67, 1983.
82. LUNDBERG,W.O. Mechanisms. In: SCHULTZ,H.;DAY,E. ; SINNHUBER,R.
Symposium on Foods: lipids and their oxidation. Westport
AVI, 1962. p.31-50.
83. MEHLENBACHER,V.C. The Analysis of Fats and Oils, Champaign.
Garrad Press, 1960. 220p.
84. MERTZ, E.T. Nutitive value of corn oil and its products. In:
INGLETTE, G.E. Corn: culture, processing, products.
Westport, AVI, 1970. p. 350-354.
85. MIKI, A. Estabilizantes para Plásticos. Tokyo, Koseisha,
1991. 385 p.
86. MILES, D.C. & BRISTON, J.H. Tecnologia dos Polímeros. São
Paulo, Ed. Universidade de São Paulo. Edí. Polígono, 1975.
573 p.
87. MIN,D.B. Correlation of sensory evaluation and instrumental
gas chromatographic analysis of edible oils. Journal of Food
Science 46(5):1453-1456, 1981.
88. MOSER,H.A.; CAROL, M.J.; COWAN, J.C. ; DUTTON, H.J. The flavor
problem of soybean oil. II. Organoleptic evaluation. J. Am.
Oil Chem. Soc. 24(9):291-296, 1947.
89. NECKERS, D.C. Mechanistic organic photochemistry, New York,
Reinhold, 1967. p.1-7.
90. NELSON,K.H. & CATHCART,W.M. Analytical technique for measuring
transmission of light through milk carton materials. Journal
of Food Protection 46(4):309-314, 1983.

91. ODUMOSU, O. T.; SINHA, J. ; HUDSON, B. J. Comparison of chemical and sensory methods of evaluation thermally oxidised groundnut oil. *J. Sci. Food Agric.* 30(5):515-520, 1979.
92. OHSHIMA, K. & ANJOS, C. A. R. Fatores que afetam as propriedades físico-mecânicas e de barreira da embalagem soprada de PET. In: SEMINÁRIO SOBRE EMBALAGENS DE PET PARA ALIMENTOS E BEBIDAS. Campinas, 1989. Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989. 160 p.
93. OIL WORLD. World Oils and Fats Statistics, 1984-1989. Edi. Oil World (CISTA), Mielke GmbH for the International Association of Seed Crushers, 1989.
94. O'MOHONY, M. Sensory evaluation of food: statistical methods and procedures. New York, Marcel Dekker, 1985. p. 487.
95. ORIEL COMPANY. Optics and filters. Stratford, 1990. v. 3.
96. ÖZILGEN, S. & ÖZILGEN, M. Kinetic model of lipid oxidation in foods. *Journal of Food Science* 55(2):498-501, 1990.
97. PARR, L. J. & SWOBODA, P. A. The assay of conjugable oxidation products applied to lipids deterioration in stored foods. *J. Food Technol.* 11(1):1-12, 1976.
98. PATTON, S. The mechanism of sunlight flavor formation in milk with special reference to methionine and riboflavin. *J. Dairy Sci.* 37:446-452, 1954.
99. PAQUOT, C & HAUTFENNE, A. Standard methods for the analysis of oil, fats and derivatives. Oxford, Blackwew Scientific Publication, 1987. 389 p.
100. PAQUETTE, G. ; KUPRANYCZ, D. B. ; VAN DE VOORT, F. The mechanisms of lipid autoxidation . I. Primary oxidation products. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 18(2):112-118, 1985.
101. PAUL, G. ; HEISS, R. ; BECKER, K. ; RADTKE, R. Effect of light on oxidative deterioration of edible oils III. Effect of partial pressured oxygen and light-intensity on rate oxidation. *Fette Seifen Anstrichmittel* 74:120-126, 1972.
102. PAUL, G. ; BECKER, K. ; RADTKE, R. ; HEISS, R. Influence of the light on the oxidative deterioration of the edible oils V. Reaction kinetics. *Fette Seifen Anstrichmittel* 74:484-491, 1972.
103. PEREIRA, D. A. ; JABLONKA, F. H. ; SZPIZ, R. R. ; LAGO, R. C. A. ;

- CABRAL, L.C. Study of twenty principal soybean varieties cultivated in Brazil with respect to quantity and quality of oil. Proceedings: International Meeting on Fats & Oils. Barrera-Arellano, D.; Gonçalves, L.A.G., Universidade Estadual de Campinas, Campinas. p.147-149, 1991.
- 104.QUAST, D.G.; KAREL,M. ; RAND,W. Development of a mathematical model for oxidation of potato chips as a function of oxygen pressure, extent of oxidation and equilibrium relative humidity. *Journal of Food Science* 37:673-678, 1972.
- 105.RADTKE,R.; SMITS,P. ; HEISS,R. Influence of light of varying intensity and wavelenght on the oxidative deterioration of edible oils II. Experimental results and discussion. *Fette Seifen Anstrichmittel* 72(6):497-504, 1970.
- 106.ROSENTHAL, A. Desenvolvimento e otimização de um processo para produção de flocos de milho verde por desidratação em rolos secadores ("drum-dryer"). Campinas, 1988. 188 p. Tese (Mestr. Ciência de Alimentos)- Fac. Eng. Alimentos. Univ. Est. Campinas.
- 107.ROSSELL, J.B. Measurement of rancidity. In: ALLEN,J.C. & HAMILTON, R.J. *Rancidity in foods*. London. Applied Sci, 1983. p.21-45.
- 108.SA FREIRE, R.A. O acondicionamento dos óleos comestíveis em garrafas de PVC. Rio de Janeiro, RIONIL Compostos Vinílicos Ltda, 1983. 40 p.
- 109.SACHAROW,S. Light as a factor in food deterioration. *Food Product Development* 3:67, 1969.
- 110.SALAME, M. The use of barrier polymers in food and beverage packaging. In: FINLAYSON, K.M. *Plastic film technology*. Lancaster. Technomic Publishing. 1989, p.132-145.
- 111.SATTAR, A. & DEMAN, J.M. Photooxidation of milk and milk products: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 7(1):13-37, 1975.
- 112.SATTAR, A.; DEMAN, J.M. ; ALEXANDER, J.C. Light-induced oxidation of edible oils and fats. *Lebens. Wiss. Technol.* 9(3):149-152, 1976

113. SATTAR, A. & DEMAN, J.M. Stability of edible oils and fats to fluorescent light irradiation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 43: 473-477, 1976.
114. SATTAR, A. & DEMAN, J.M. Effect of wavelength on light induced quality deterioration of edible oils and fats. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 9(3):108-113, 1976.
115. SATTAR, A. Effect of packaging materials on photo-catalysed oxidation of buffalo butter. *Chemie Mikrobiologie Technol. der Lebensmittel* 8(4):118-120, 1984.
116. SCARPACK S.A. Embalagens sopradas em PET. Campinas, 1989. 15p.
117. SHERWIN, E.R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55(11):809-810, 1978.
118. SIGNORE, A.C. Protection of light-sensitive products. *Modern Packaging* 41(6):143-145, 1968.
119. SINNHUBER, R.O. & YU, T.C. Characterization of the red pigment formed in the 2-tiobarbituric acid determination of oxidative rancidity. *Food Res.* 26(6):626-633, 1958.
120. SOLER, R.M.; FARIA, E.V.; GUEDES, L.V.; ANJOS, V.D.; DANTAS, S.T.; PADULA, M.; TANGO, J.S.; CAMPOS, S.D. Embalagens alternativas para óleo de soja. *Col. ITAL, Campinas* 16: 201-227, 1986.
121. SOLLBERG, M. The chemistry of color stability in meat. *Can. Inst. Food Technol. J.* 3:55-62, 1970.
122. ST. ANGELO, A.J.; ORY, R.L. ; BROWN, L.E. Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 52(2):34, 1975.
123. STEVONKOVA, E. Effect of light on some sensory qualities of milk. *Zborink Prac Vyskumneho Ustavu Mliekarskeho Zilne* 8:79-87, 1984.
124. SWERN, D. Composition and characteristics of individual fats and oils. In. MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A.; STIRTON, A. J. *Baileys industrial oil and fat products*. 3.ed. New York, Wiley Interscience, 1964. v.1, p.165-247.
125. TERAQ, J. & MATSUSHITA, S. Products formed by photosensitized oxidation of unsaturated fatty acid esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54(6):234-238, 1977.
126. TOWNSEND, W.E. & BRATZLER, L.J. Effect of storage conditions

- on the color of frozen packaged retail beef cuts. Food Technology 12:663-666, 1958.
127. ULRICH, H. Introduction to industrial polymers. München, Hanser, 1982. 320 p.
128. VIANNI, R. Photooxidation studies on soybean oil. Dissertation Abstracts International B 41(7):2546. 1981 .
129. WEYNE, G.R.S. Curso intensivo de ciência dos polímeros. São Paulo, Associação Brasileira de Embalagem. 1989. 153p.
130. WRIGHT, K.N. Nutritional properties and feeding. In: WATSON, S.A. & RAMSTAD, P.E. Corn: chemistry and technology. New York, American Association of Cereal Chemists, 1987. p.447-455.

7. ANEXOS

ANEXO 1. SELEÇÃO DE PROVADORES

NOME DATA.....

Por favor, prove cada amostra e avalie de acordo com as escalas abaixo.

Nº AMOSTRA

SABOR OXIDADO

.....	NENHUM FORTE
.....	NENHUM FORTE
.....	NENHUM FORTE

COMENTÁRIOS

.....
.....

ANEXO 2. SABOR OXIDADO

NOME DATA.....

Por favor, prove cada amostra de ÓLEO DE SOJA (MILHO) avalie de acordo com as escalas abaixo.

Nº AMOSTRA	SABOR OXIDADO
.....	 NENHUM FORTE
.....	 NENHUM FORTE
.....	 NENHUM FORTE
.....	 NENHUM FORTE
.....	 NENHUM FORTE
.....	 NENHUM FORTE

COMENTÁRIOS

.....

.....

ANEXO 3. ACEITAÇÃO

NOME DATA.....

Por favor, prove cada amostra e avalie de acordo com as escalas abaixo a aceitação do ÓLEO DE SOJA (MILHO).

ACEITAÇÃO

Nº AMOSTRA

.....	Desgostei Muitíssimo	Gostei Muitíssimo
.....	Desgostei Muitíssimo	Gostei Muitíssimo
.....	Desgostei Muitíssimo	Gostei Muitíssimo
.....	Desgostei Muitíssimo	Gostei Muitíssimo
.....	Desgostei Muitíssimo	Gostei Muitíssimo
.....	Desgostei Muitíssimo	Gostei Muitíssimo

COMENTÁRIOS

.....

.....