



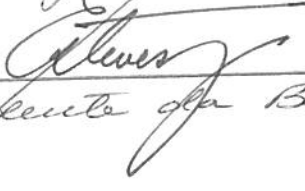
1150010296

T/UNICAMP
M588u
BCCL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer.
Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Ana Maria Rauen de
Oliveira Miguel e aprovada pela Comissão
Julgadora em 27.01.89.
Campinas, 27 de Janeiro de 1989


Presidente da Banca

UTILIZAÇÃO DO RANCIMAT PARA A DETERMINAÇÃO DO
PERÍODO DE INDUÇÃO DE OLEOS COMESTÍVEIS

ANA MARIA RAUEN DE OLIVEIRA MIGUEL

Engenheira de Alimentos

PROF. DR. WALTER ESTEVES

Orientador

02/89

Tese apresentada ao DTA/FEA UNICAMP para a obtenção do
título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Ao Fran e ao Leonardo, meus queridos, sem
os quais eu nada poderia.

A meus pais , Olívia e Adalberto, pelo amor
e incentivo.

A DEUS, pela vida feliz.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Walter Esteves pela orientação e apoio dedicados a este trabalho.

- À Professora Gabriela Stagenhauss, ao Professor Norberto Dachs e aos colegas Alonso Masini Soler e Ronei Marcos de Moraes pelas análises estatísticas realizadas e pelos conhecimentos transmitidos.

- Às Professoras Maria Amélia Chaib Moraes e Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva pelo planejamento e discussão dos resultados da análise sensorial, bem como pela acolhida no laboratório durante os testes.

- Ao Projeto GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) da República Federal da Alemanha, na pessoa do Dr. Gerhard F. Plonis, pelos equipamentos e reagentes fornecidos para a realização deste trabalho.

- À Faculdade de Engenharia de Alimentos, FEA, UNICAMP, pelas facilidades concedidas.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, e à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo - FAPESP, pelo auxílio financeiro.

- Às Indústrias SANBRA e à Refinadora de Oleos Brasil pelas amostras de óleo de soja e amendoim enviadas.

- Aos professores Daniel Barrera-Arellano e Lireny Aparecida G. Gonçalves pelas idéias e sugestões, mas principalmente pelo carinho e amizade sempre presentes.

- Aos queridos amigos Roseli, Renato, Penha, Vinicius, Roberto, Rachel, Elen, Adelice, Vilma, D. Luna, pelos momentos vividos e sofridos e pela amizade tão grande,

- Ao pessoal da biblioteca da FEA pela atenção e em especial

- À Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação - ABIA, pelas cópias xerox.

- A todos os colegas que, com muito boa vontade, fizeram parte da equipe de provadores durante os testes sensoriais.

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

INDICE

	Página
RESUMO.....	I
SUMMARY.....	IV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Rancidez.....	3
2.1.1. Tipos de Rancidez.....	4
2.2. Autoxidação.....	5
2.2.1. Mecanismo da Reação.....	8
a) Iniciação.....	9
b) Propagação.....	12
c) Terminação.....	16
2.2.2. Degradação de Hidroperóxidos.....	17
2.2.3. Polimerização.....	20
2.3. Efeitos Biológicos da Oxidação.....	21
2.4. Inibição da Oxidação.....	22
2.4.1. Energia.....	23
2.4.2. Metais.....	23
2.4.3. Oxigênio.....	25
2.4.4. Inibidores da Reação em Cadeia.....	26
a) Antioxidantes Primários.....	26
b) Antioxidantes Secundários.....	29
2.5. Medida da Rancidez Oxidativa.....	29
2.5.1. Determinação do Estado Oxidativo.....	30
a) Índice de Peróxido.....	30
b) Índice de Anisidina.....	31

c) Valor TOTOX.....	32
d) Teste do Ácido Tiobarbitúrico.....	32
e) Índice de Acidez.....	33
f) Teste de Kreis.....	34
g) Dienos e Trienos Conjugados.....	35
h) Índice de Refração.....	35
i) Determinação de Compostos Oxirano..	36
j) Produtos de Oxidação Conjugáveis e Índice de Oxodieno.....	36
l) Cromatografia Gasosa.....	37
m) Índice de Iodo.....	38
n) Outros Métodos.....	39
2.5.2. Análise Sensorial.....	40
a) Metodologia Geral.....	41
b) Seleção e Treinamento do Painel....	42
c) Apresentação da Amostra.....	43
d) Formas de Avaliação.....	43
e) Interpretação dos Resultados.....	46
2.5.3. Índices de Estabilidade ou Resistência à Oxidação.....	46
a) Método de SCHAAL ou "Oven Test"....	48
b) Método de Absorção de Oxigênio.....	48
c) "AOM - Active Oxygen Method".....	49
d) Análise Termogravimétrica.....	50
e) Análise de Calorimetria Diferencial	50
f) Rancimat.....	50
f.1. Descrição do Equipamento.....	52
f.2. Descrição Gráfica do Período de Indução.....	54
f.3. Limpeza da Vidraria.....	56

3. MATERIAL E MÉTODOS.....	60
3.1. Material.....	60
3.1.1. Matéria-prima.....	60
3.1.2. Reagentes.....	60
3.1.3. Aparelhos e Equipamentos.....	60
3.2. Métodos.....	61
3.2.1. Métodos Analíticos.....	61
a) Índice de Peróxido.....	61
b) Índice de Anisidina.....	61
c) Matéria Insaponificável.....	63
d) Índice de Refração.....	63
e) Índice de Saponificação.....	63
f) Índice de Iodo.....	63
g) Tocoferóis Totais.....	63
h) Determinação de Cor.....	63
i) Índice de Acidez.....	63
j) Cromatografia Gasosa para Determinação da Composição em Ácidos Graxos.....	64
k) Valor Totox.....	65
l) Determinação dos Metais Cobre e Ferro por Absorção Atômica.....	65
m) Método Rancimat.....	66
m.1. Procedimento de Limpeza da Vidraria.....	66
m.2. Procedimento de Limpeza dos Eletrodos.....	67
m.3. Determinação Gráfica do Período de Indução.....	68
3.2.2. Métodos Experimentais.....	68

tal do Período de indução de óleo Soja	68
b) Oxidação de óleos no Rancimat e Mo- nitoramento da Reação com Ensaios Analíticos.....	70
c) Correlação entre Índice de Peróxido Inicial e Período de Indução.....	71
d) Análise Sensorial de óleo de Soja..	73
d.1. Seleção e Treinamento do Pai - nel.....	75
d.2. Apresentação das Amostras.....	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1. Caracterização dos óleos Utilizados.....	79
4.2. Composição em Ácidos Graxos.....	79
4.3. Variabilidade Experimental do Período de In - dução Determinado através do Rancimat.....	81
4.3.1. Análise Descritiva.....	81
4.3.2. Metodologia de Superfície de Resposta.	87
4.4. Monitoramento da Reação de Oxidação através de Determinações Analíticas.....	95
4.4.1. Variação do Índice de Peróxido com o Tempo de Oxidação no Rancimat.....	99
4.4.2. Variação do Índice de Anisidina com o Tempo de Oxidação no Rancimat.....	104
4.4.3. Variação do Valor TOTOX com o Tempo de Oxidação no Rancimat.....	110
4.4.4. Variação do Índice de Refração com o Tempo de Oxidação no Rancimat.....	110
4.4.5. Variação do Índice de Iodo com o Tempo de Oxidação no Rancimat	120

4.4.6. Variação do Índice de Acidez com o Tempo de Oxidação no Rancimat.....	125
4.4.7. Precisão do Método Rancimat.....	130
4.5. Correlação Linear entre o índice de Peróxido Inicial (IPi) e o Período de Indução (PI) ob- tido através do Rancimat.....	140
4.6. Análise Sensorial de Oleo de Soja.....	150
5. CONCLUSÕES.....	156
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	157

INDICE DE TABELAS

TABELA 1. Caracterização dos óleos de Algodão (Al), Amendoim (Am), Soja (S) e Milho (M).....	80
TABELA 2. Composição em Ácidos Graxos dos óleos de Algodão (Al), Amendoim (Am), Soja (S) e Milho (M).....	82
TABELAS 3 a 6. Períodos de Indução de óleo de Soja Obtidos através do Rancimat com Fluxo de Ar e Tamanho de Amostra Variáveis para:	
3. Temperatura de 110C.....	83
4. Temperatura de 120C.....	84
5. Temperatura de 130C.....	85
6. Temperatura de 140C.....	86
TABELA 7. Valores Médios Globais do Período de Indu- ção de óleo de Soja, Desvios-padrão (DP) e Coeficientes de Variação para os 4 Níveis do Fator Temperatura.....	88

de óleo de Soja, Desvios-Padrão (DP) e Coeficientes de Variação (CV) para todas as Combinações de Massa e Fluxo Usadas a:

8. Temperatura de 110C.....	88
9. Temperatura de 120C.....	89
10. Temperatura de 130C.....	89
11. Temperatura de 140C.....	90

TABELA 12. ANOVA (Análise de Variância) Correspondente ao Modelo Matemático Cúbico Determinado através da Metodologia de Superfície de Resposta.....	93
--	----

TABELAS 13 a 16. Tempos de Aquecimento de óleos Vegetais no Rancimat Usados nos Ensaios Analíticos para:	
13. Temperatura de 110C.....	97
14. Temperatura de 120C.....	97
15. Temperatura de 130C.....	98
16. Temperatura de 140C.....	98

TABELAS 17 a 20. Coeficientes de Correlação Obtidos entre o Método Rancimat e outros Testes para:	
17. óleo de Algodão.....	136
18. óleo de Amendoim.....	136
19. óleo de Soja.....	137
20. óleo de Milho.....	137

TABELAS 21 a 24. Períodos de Indução para os óleos de Algodão, Amendoim, Soja e Milho Obtidos através do Rancimat e de outros Testes Físicos e Químicos a:	
--	--

21. Temperatura de 110C.....	138
22. Temperatura de 120C.....	138
23. Temperatura de 130C.....	139
24. Temperatura de 140C.....	139
TABELA 25. Valores de Índice de Peróxido Inicial (I _{PI}), Períodos de Indução (PI) e Inverso de PI (INV PI) Utilizados nos Estudos de Regressão Linear.....	142
TABELA 26. ANOVA (Análise de Variância) para a Regressão Linear $Y = aX + b$ onde $Y = \text{INV PI}$ e $X = \text{IPI}$ com Coeficiente de Correlação de $r = 0,992$	148
TABELA 27. Estimativa dos Coeficientes da Reta de Regressão Linear $Y = aX + b$	148
TABELA 28. Filas de Estabilidade (Ordenação) Determinadas para Odor, Gosto e Sabor Residual de óleo de Soja durante Testes de Análise Sensorial.....	151
TABELA 29. Variação da Nota Sensorial e do Índice de Peróxido Apresentada pela Amostra de óleo Soja Incubada em Temperatura Ambiente.....	155

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Reação de Oxidação de Ácidos Graxos Insaturados: Modificações e Efeitos mais Comuns em Alimentos.....	7
FIGURA 2. Modelo de Escala Recomendado pela AOCS para Uso em Análise Sensorial de óleos e Gorduras.....	44

FIGURA 3.	Ficha Utilizada para a Análise Sensorial de óleos e Gorduras.....	45
FIGURA 4.	Curvas de Oxidação Obtidas pela Determinação de: (1) Absorção de Oxigênio, (2) Índice de Peróxido, (3) Compostos Voláteis e (4) Nota Sensorial.....	47
FIGURA 5.	Descrição Esquemática do Aparelho Rancimat	53
FIGURA 6.	Exemplos de Curvas Obtidas com o Rancimat e a Determinação Gráfica do Período de Indução.....	55
FIGURA 7.	Vista Frontal do Rancimat 617 em sua Disposição Normal de Funcionamento.....	58
FIGURA 8.	Vista Posterior do Rancimat 617 em sua Disposição Normal de Funcionamento.....	58
FIGURA 9.	Detalhe da Vidraria Utilizada para a Determinação do Período de Indução no Rancimat 617.....	59
Figura 10.	Vista Lateral do Rancimat 617 Mostrando o Frasco de Reação e o Tubo Coletor de Voláteis com seus Eletrodos.....	59
FIGURA 11.	Curvas Obtidas com o Rancimat a 110°C, 10 L/h de Fluxo de Ar e 20mm/h de Velocidade do Papel para os óleos de Algodão, Amendoim, Soja e Milho.....	72
FIGURA 12.	Ficha Sensorial Utilizada durante a Pesquisa da Oxidação de óleo de Soja.....	76
FIGURA 13.	Dispersão dos Valores de Período de Indução ao Redor da Média para os 4 Níveis do Fator Temperatura.....	91
FIGURA 14.	Gráfico da Superfície de Resposta Ajusta -	

e do Fluxo de Ar.....	94
-----------------------	----

FIGURAS 15 a 18. Variação do Índice de Peróxido de óleos Vegetais com o Tempo de Oxidação no Rancimat para:

15. Temperatura de 110C.....	100
16. Temperatura de 120C.....	101
17. Temperatura de 130C.....	102
18. Temperatura de 140C.....	103

FIGURAS 19 a 22. Variação do Índice de Anisidina de óleos Vegetais com o Tempo de Oxidação no Rancimat para:

19. Temperatura de 110C.....	106
20. Temperatura de 120C.....	107
21. Temperatura de 130C.....	108
22. Temperatura de 140c.....	109

FIGURAS 23 a 26. Variação do Valor TOTOX de óleos Vegetais com o Tempo de Oxidação no Rancimat para:

23. Temperatura de 110C.....	112
24. Temperatura de 120C.....	113
25. Temperatura de 130C.....	114
26. Temperatura de 140C.....	115

FIGURAS 27 a 30. Variação do Índice de Refração de óleos Vegetais com o Tempo de Oxidação no Rancimat para:

27. Temperatura de 110C.....	116
28. Temperatura de 120C.....	117
29. Temperatura de 130C.....	118
30. Temperatura de 140C.....	119

FIGURAS 31 a 34. Variação do Índice de Iodo de óleos

Rancimat para:

31. Temperatura de 110C.....	121
32. Temperatura de 120C.....	122
33. Temperatura de 130C.....	123
34. Temperatura de 140C.....	124

FIGURAS 35 a 38. Variação do Índice de Acidez de óleos Vegetais com o Tempo de Oxidação no Rancimat para:

35. Temperatura de 110C.....	126
36. Temperatura de 120C.....	127
37. Temperatura de 130C.....	128
38. Temperatura de 140C.....	129

FIGURAS 39 a 42. Variação da Condutividade Elétrica de óleos Vegetais com o Tempo de Oxidação no Rancimat para:

39. Temperatura de 110C.....	132
40. Temperatura de 120C.....	133
41. Temperatura de 130C.....	134
42. Temperatura de 140C.....	135

FIGURA 43. Gráfico do Inverso do Período de Indução ($1/PI$) versus Índice de Peróxido Inicial (IPI) de óleo de Soja..... 147

FIGURA 44. Valores Ajustados do Inverso do Período de Indução ($1/PI$) versus Índice de Peróxido Inicial (IPI) de óleo de Soja para 95% de Banda de Confiança..... 149

FIGURA 45. Variação da Nota Sensorial Global e do Índice de Peróxido para óleo de Soja Incubado em Temperatura Ambiente..... 155A

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1.	Valores obtidos nos testes analíticos para os óleos de algodão, amendoim, soja e milho.....	176
----------	---	-----

RESUMO

O Rancimat é um aparelho que permite acelerar a oxidação de óleos e gorduras mantendo as amostras em altas temperaturas e passando um fluxo de ar constante através delas. Seu funcionamento baseia-se no fato de que em óleos oxidados são formados ácidos voláteis quando a reação de oxidação se encontra num estágio mais avançado. Os voláteis produzidos são recolhidos em água destilada ou deionizada na qual é medida a condutividade elétrica. O período de indução (PI), que mede a estabilidade oxidativa das amostras, é facilmente determinado a partir do gráfico da variação da condutividade elétrica com o tempo do experimento. O PI, importante parâmetro de controle de qualidade para óleos e gorduras, é dependente tanto do tipo e composição da amostra, como das condições de sua obtenção e armazenamento.

A presente pesquisa visa utilizar o Rancimat 617 (Metrohm) para monitorar as reações de oxidação em óleos vegetais e correlacionar os dados obtidos com outros levantados através de métodos tradicionais de avaliação da estabilidade oxidativa.

Para isso foram consideradas as seguintes etapas:

- 1 - Estudo da variabilidade experimental do período de indução (PI) de óleo de soja, onde concluiu-se que o PI determinado através do Rancimat apresenta maior reprodutibilidade experimental quando obtido pelo uso dos níveis 130 e 140°C de temperatura, 10L/h de fluxo de ar e 5,0g de peso de amostra.

Através da Metodologia de Superfície de Resposta obteve-se um modelo matemático cúbico em função da temperatura (T) e do fluxo de ar (F) que pode ser usado como equação de

previsão do PI para o óleo de soja testado, dentro dos limites estabelecidos no experimento. O modelo obtido foi o seguinte:

$$PI = 585,45 - 12,73T - 0,07F + 0,09T^2 + 0,002F^2 - 0,0002T^3$$

2 - Monitoramento da reação de oxidação através de determinações analíticas onde os PI fornecidos pelo Rancimat quando da oxidação de óleos de algodão, amendoim, soja e milho, em diferentes temperaturas, foram comparados com os obtidos em outros testes físicos e químicos como índice de peróxido, índice de anisidina, valor TOTOX e índices de refração, iodo e acidez.

O coeficiente de correlação (r) entre os métodos foi determinado em todos os casos tendo sido observado que existe alta correlação entre o método Rancimat e os outros testes utilizados e também que o aparelho fornece resultados mais rápidos e mais confiáveis.

3 - Determinação da correlação entre o índice de peróxido inicial de óleo de soja e o período de indução obtido através do Rancimat. Amostras com índice de peróxido inicial (IPi) variando entre 0,27 e 46,78 meq/kg foram oxidadas a 110°C e seu PI determinado. Estudos de regressão linear mostraram haver uma dependência inversa entre o PI e o IPi, de acordo com a equação:

$$1/PI = 0,007737 IPi + 0,157975$$

para $r = 0,992$ e 95% de intervalo de confiança.

4 - Determinação do ponto de rejeição de óleo de soja através de técnicas de análise sensorial e sua correspondência com as medidas do Rancimat. Observou-se que a rejeição pela nota sensorial ocorre após 102,5 dias de incubação e que este valor

corresponde a um período de indução de aproximadamente 6,10 hs determinado pelo uso da equação de regressão linear quando da substituição do valor IPI por 0.78 meq/kg correspondente ao óleo de soja no início dos experimentos.

SUMMARY

The Rancimat apparatus accelerates oxidative reactions in oils and fats by keeping them in high temperatures and passing air through the samples. This apparatus is based on the principle of the formation of volatile acids in oxidized oils when the oxidative reaction reaches an advanced stage. The volatile compounds produced are collected in distilled or deionized water where the electric conductivity is determined. The induction period (IP) is related to the oxidative stability of the samples and can be easily determined from the curve obtained by plotting the electric conductivity versus the time of oxidation. The IP, a very important parameter used in the quality control of oils and fats, depends on the type and composition of the sample and the conditions under which the samples were obtained.

The purpose of this research is to use the Rancimat 617 (Metrohm) to observe the development of oxidative reactions in certain vegetable oils and to correlate these data with others obtained by traditional methods of evaluating oxidative stability.

The following steps were considered:

- 1- Study of the experimental variability of the induction period (IP) of soybean oil, where the results showed that IP determined by the Rancimat shows major experimental reproducibility when obtained in the following conditions: 130 or 140C, 10L/h to air flow and 5,0g of sample.

Using Surface Response Methodology, a cubic mathematic model dependent of the temperature (T) and air flow (F) was obtained.

can be used to predict the IP to the soybean oil tested. The obtained equation was:

$$IP = 585.45 - 12.73T - 0.07F + 0.09T^2 + 0.002F^2 - 0.0002T^3$$

2 - Oxidative reactions monitored by analytical determinations, where the IP of cottonseed, peanut, soybean and corn oils, were determined by the Rancimat at different temperatures and were compared with others tests such as peroxide value, anisidine value, TOTOX value, refractive index, iodine value and acid value.

The correlation coefficient (r) among the methods was calculated and showed high correlation between the Rancimat method and the others tests. In addition, the Rancimat apparatus gives more rapid and reliable results.

3 - The correlation between the initial peroxide value of soybean oil and the Rancimat induction period was determined. Induction periods of several samples with initial peroxide value (PVi) between 0.27 and 46.78 meq/kg were determined at 110°C. Regression linear analysis showed an inverse dependency between PVi and IP, according to the equation:

$$1/IP = 0.007737 PVi + 0.157975$$

to $r = 0.992$ and 95% of confidence limit.

4 - The rejection point of soybean oil was determined by sensorial analysis techniques and was compared to the data acquired with Rancimat. It was observed that the rejection point determined by sensorial score occurs after 119 days of storage. This value corresponds to the induction period of approximately

... linear regression equation replacing

PVi with 0.78meq/kg that is the peroxide value of soybean oil at the start of the experiment.

1. INTRODUÇÃO

A reação de oxidação, que ocorre com óleos e gorduras comestíveis ou alimentos que os contêm, é um processo complexo que leva aos mais variados produtos de decomposição notadamente peróxidos orgânicos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (FRANK et alii, 1982). Esses produtos tanto podem causar a perda das qualidades organolépticas dos alimentos (produção de aromas e sabores estranhos) como podem reagir com proteínas, vitaminas e outros componentes, diminuindo suas qualidades nutricionais (LILLARD, 1983).

Assim, existe atualmente a preocupação tanto de encontrar formas eficientes para a sua preservação, como de investigar métodos de análise rápidos, sensíveis e reprodutivos que avaliem o estado oxidativo atual das amostras e sua resistência à oxidação.

Nos últimos anos um grande número de métodos tem sido desenvolvidos com a finalidade de determinar a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Esses métodos normalmente estão baseados na absorção de oxigênio pela amostra ou nos produtos de oxidação formados a partir do contato entre os lipídios e o ar atmosférico. Alguns exemplos bastante citados na literatura são o Método do Oxigênio Ativo ou "AOM" (Active Oxygen Method), um dos mais antigos, e o "Oven Test" (Teste de Estufa). Esses testes, porém, são considerados lentos e por não serem automáticos requerem supervisão durante o curso das análises. Além disso há poucos dados disponíveis que mostrem uma relação consistente entre esses testes e a vida de prateleira de óleos e gorduras.

o fato de que os peróxidos compostos formados na etapa

inicial da reação de oxidação, se decompõem em altas temperaturas, dando origem a substâncias como ácido fórmico e outros ácidos de baixo peso molecular (DE MAN et alii, 1987), levou ao desenvolvimento de aparelhos que determinam esses produtos automaticamente. O Rancimat 617 (Metrohm) é a versão mais moderna que usa a condutometria como princípio de análise de produtos oxidativos. Ele permite a oxidação de até 6 amostras simultaneamente em temperaturas constantes entre 100 e 140°C e pela passagem de um fluxo de ar através delas. Os produtos voláteis de oxidação são recolhidos em água destilada ou deionizada e sua variação de condutividade elétrica é registrada continuamente. A curva obtida permite determinar facilmente o período de indução, um parâmetro de grande importância que indica a estabilidade oxidativa das amostras.

O objetivo deste trabalho é o de estudar a variabilidade experimental e a dependência do período de indução (PI) determinado através do Rancimat, em relação aos fatores temperatura, fluxo de ar e peso de amostra. Também comparar e correlacionar os resultados obtidos através do aparelho com outros testes (físicos e químicos) de avaliação da oxidação e verificar a influência exercida pela qualidade inicial de óleo de soja (em termos de índice de peróxido) sobre a determinação do PI pelo Rancimat. Discute-se ainda a relação existente entre os resultados fornecidos pelo Rancimat e a vida de prateleira de óleo de soja, quando avaliada através de técnicas sensoriais, na tentativa de estabelecer um critério prático para a utilização dos dados obtidos no Rancimat em seu controle de qualidade.

2. REVISAO BIBLIOGRAFICA

2.1. Rancidez

Os lipídios, como um dos principais grupos de substâncias orgânicas componentes dos alimentos, desempenham um papel de grande importância em nosso organismo. São uma fonte concentrada de energia fornecendo 9kcal/g o que corresponde a aproximadamente duas vezes as calorias fornecidas por carboidratos e proteínas; são constituintes normais de estruturas e membranas celulares, fornecem ácidos graxos essenciais e são veículos para vitaminas lipossolúveis, carotenóides e esteróis (MASSON, 1981).

Metabolicamente os lipídios são necessários para muitas funções como reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos e síntese de hormônios (LILLARD, 1983).

Nos processamentos de alimentos, os lipídios são usados como meio de troca de calor e contribuem para a cor e o sabor de alimentos fritos. Suas propriedades funcionais são usadas na produção de margarinas, "shortenings" e outros produtos (LILLARD, 1983).

Os lipídios são componentes relativamente instáveis e muito cuidado deve ser tomado para protegê-los contra deteriorações. Eles estão sujeitos a várias ações que afetam sua qualidade e seu valor nutritivo. Segundo SEHER (1983), as alterações mais importantes são as seguintes:

a) Deterioração em sementes, frutos ou em produtos de origem animal após colheita ou abate.

- b) Mudanças químicas durante a refinação.
- c) Mudanças químicas durante a hidrogenação e transesterificação.
- d) Mudanças devidas ao uso repetido dos óleos para fritura.
- e) Formação de "off-flavors" ou rancidez durante a estocagem.

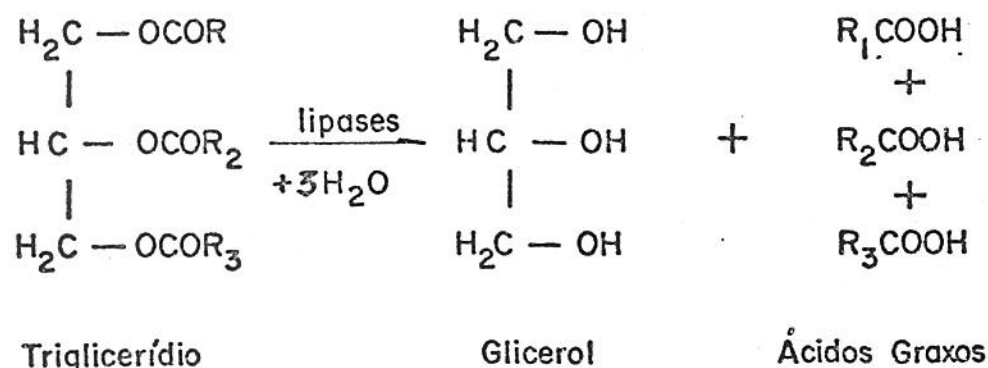
A rancidez é certamente uma das mais importantes alterações que afetam tanto um óleo ou gordura como um alimento que os contém. Isto porque gera produtos organolépticamente inaceitáveis para os consumidores devido à ocorrência de odores e sabores estranhos causando ainda outros efeitos degradativos como perda de cor, destruição de vitaminas, polimerização e perda de valor nutritivo devido a formação de produtos secundários de reação após cozimento ou processamento (SHERWIN, 1978; FRANKEL, 1980).

A rancidez também tem sido considerada a responsável pela formação de compostos de atividade fisiológica significativa, como peróxidos cíclicos e seus produtos de decomposição que poderiam atuar em organismos vivos pela reação com proteínas, enzimas e ácidos nucleicos (GUNSTONE & NORRIS, 1983a; FRANKEL, 1983,1984).

2.1.1. Tipos de rancidez

A formação de odores e sabores estranhos em lipídios, geralmente descrita como rancidez, abrange basicamente dois tipos: rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa.

HAMILTON (1983) cita que a rancidez hidrolítica é devida à ação das enzimas lipases, amplamente distribuídas nos alimentos e que catalisam a hidrólise dos triglicerídios liberando ácidos graxos, segundo a seguinte reação:



Esse tipo de rancidez é particularmente importante para os óleos da família do ácido láurico (babaçu, palmiste, coco) por causa do gosto de sabão que pode ser gerado.

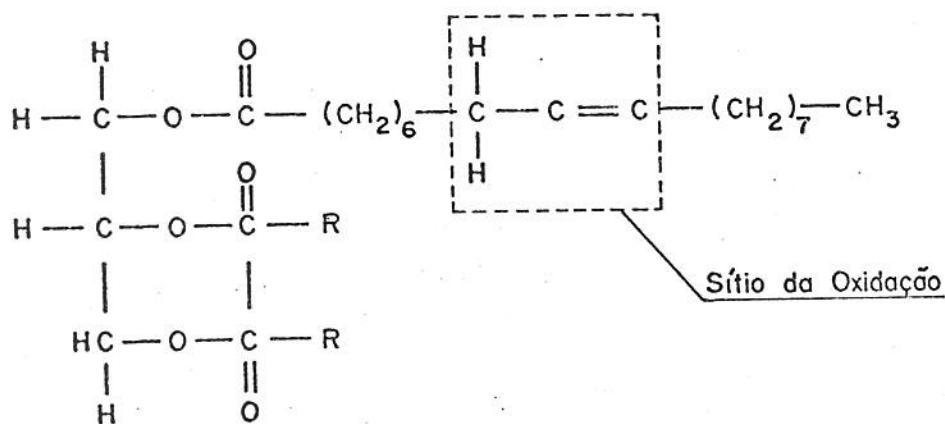
Uma forma de se evitar a rancidez hidrolítica é submeter o alimento a um tratamento térmico com o fim de inativar as lipases. Contudo em alguns a ação das lipases é desejada, como para certos tipos de queijos cujo sabor característico é devido à ação de lipases de fungos (HAMILTON, 1983).

A rancidez oxidativa ou oxidação, pode ocorrer por via enzimática, pela ação das enzimas lipoxigenases, ou por via não enzimática (autooxidação ou fotooxidação) (HAMILTON, 1983). A deterioração por via não enzimática é a que causa maior impacto sobre óleos e gorduras e portanto será discutida mais detalhadamente.

2.2. Autooxidação

A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando

o oxigênio atmosférico ou dissolvido na amostra contacta com os ácidos graxos insaturados presentes nos óleos e gorduras. De acordo com SHERWIN (1978), numa molécula de um triglicerídeo, a região envolvida no processo oxidativo inclui uma dupla ligação e o respectivo carbono alfa-metilênico:



onde R = radical de ácido graxo

Naturalmente um maior número de insaturações torna o óleo ou gordura mais susceptível à degradação oxidativa. HAMILTON (1983), cita que a taxa da reação de oxidação depende do número de duplas ligações presentes. Desta forma, o ácido linoleico (2 duplas) e o ácido linolênico (3 duplas) são oxidados respectivamente 64 e 100 vezes mais rápido que o ácido oleico (1 dupla).

Os primeiros compostos formados pela oxidação são os hidroperóxidos insaturados que por fissão da cadeia ou dimerização e polimerização podem produzir compostos de menor ou maior peso molecular (GUNSTONE & NORRIS, 1983a).

A interação que ocorre entre esses produtos de degradação e outros componentes dos alimentos assim como as modificações e efeitos mais comuns, podem ser observados na Figura 1.

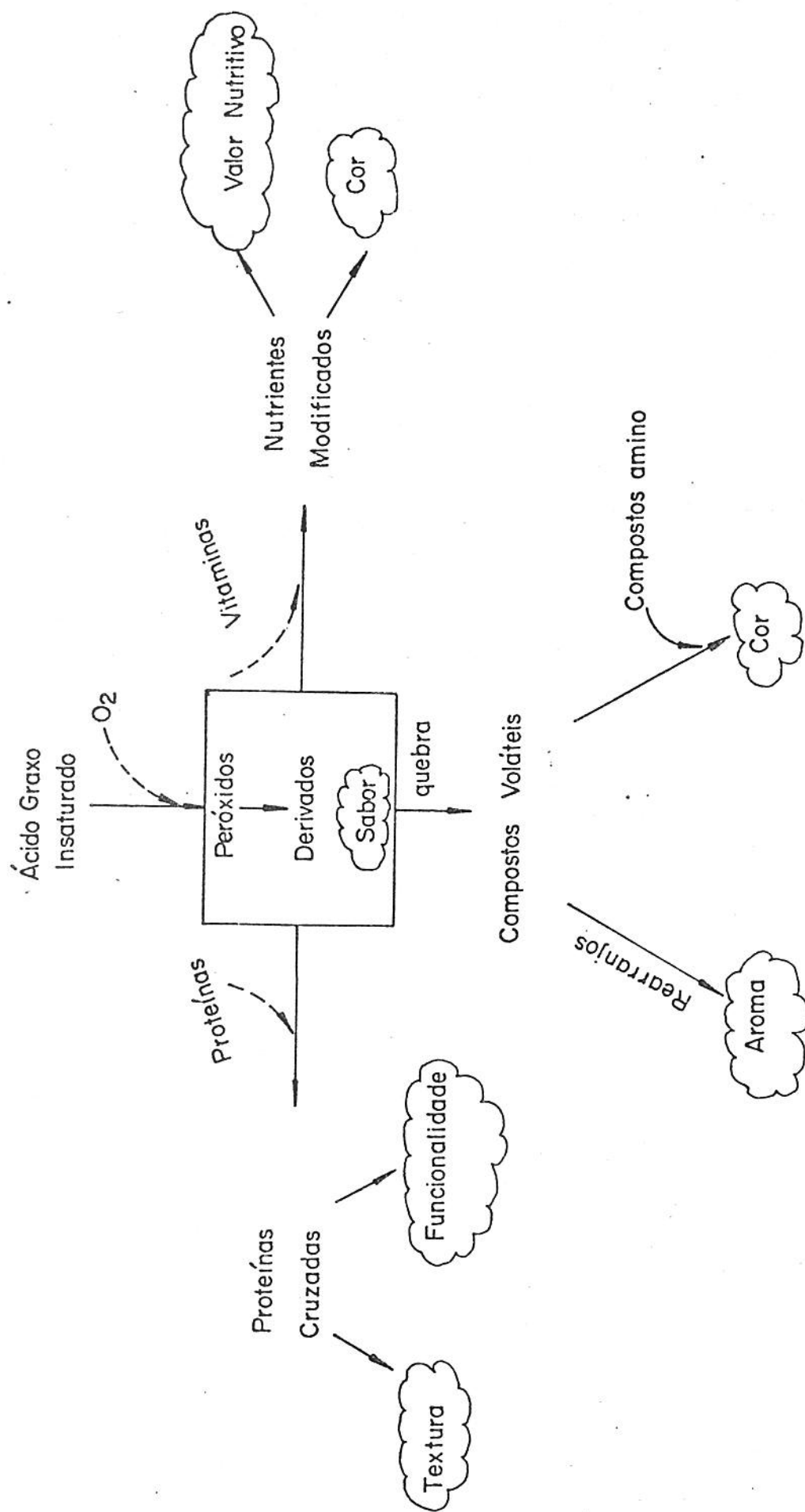


FIGURA 1 – Reação de oxidação de ácidos graxos insaturados : modificações e efeitos mais comuns em alimentos.(ERICKSSON, 1982)

Segundo GUNSTONE (1984), antes de ocorrer a reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados, um deles deve ser ativado. Ou o ácido graxo é convertido num radical estabilizado por ressonância (autooxidação) ou o oxigênio é elevado a um nível mais alto de energia (fotooxidação). Estas duas rotas dão produtos similares mas não idênticos e os mecanismos serão discutidos a seguir.

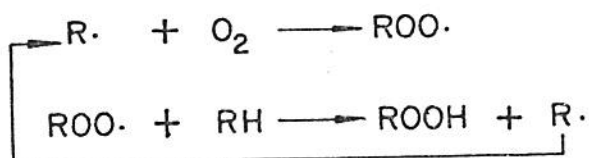
2.2.1. Mecanismo da reação

As hipóteses de FARMER (1942), FARMER et alii (1942, 1943), FARMER e SUTTON (1943, 1946), BOLLAND (1946) e BOLLAND e GEE (1946a,b) são aceitas até hoje para descrever o mecanismo da autooxidação. Elas propõem uma reação auto-catalítica em cadeia, baseada na formação de radicais livres onde as tres etapas são consideradas:

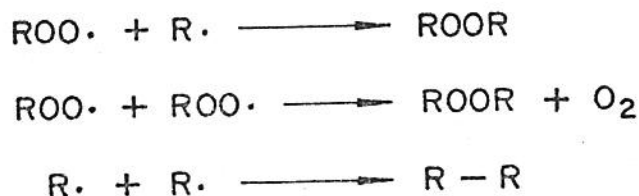
Iniciação



Propagação



Terminação



onde RH = ácido graxo

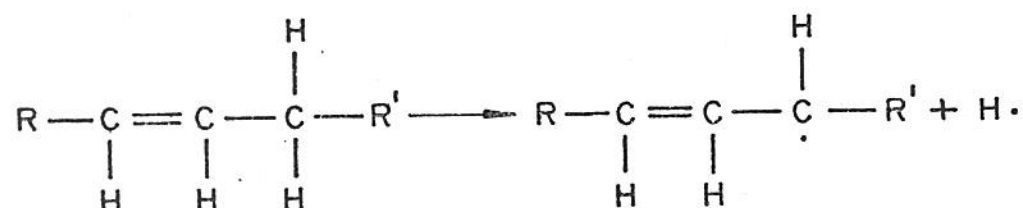
R• = radical de ácido graxo

ROO• = radical peróxido

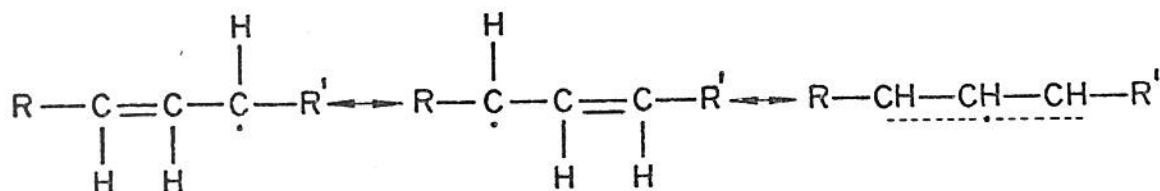
ROOH = hidroperóxido

a) Iniciação

De acordo com SHERWIN (1976, 1978) a formação do radical livre (R•) inicia-se pela abstração de um átomo de hidrogênio do grupo metilênico vicinal à dupla ligação (hidrogênio alílico):



KNIGHT et alii (1951a,b) citam que a abstração do hidrogênio é favorecida porque existe uma tendência para a formação de um radical alílico estabilizado por ressonância, onde os elétrons estão distribuídos sobre os três átomos de carbono:

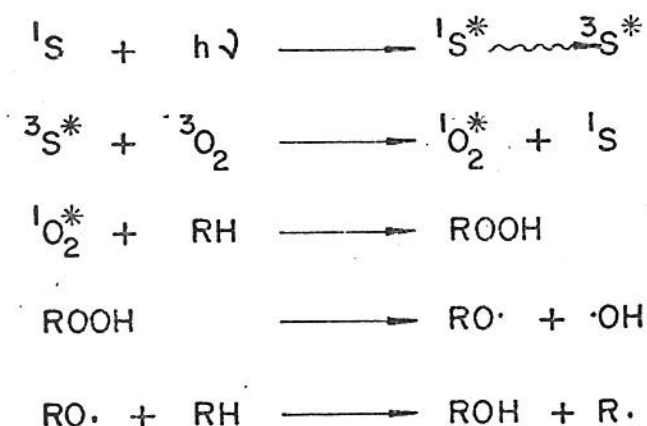


KORYCKA-DAHL e RICHARDSON (1978) e FRANKEL (1980) indicam que a produção de radicais livres, de acordo com este mecanismo, pode ocorrer por dissociação térmica direta, pela catálise com metais pró-oxidantes, pela ação de produtos resultantes da decomposição de hidroperóxidos e pela exposição à luz (fotólise) com ou sem a presença de fotosensibilizadores como clorofila e compostos heme.

etapa da oxidação ainda gera controvérsias. Atualmente discute-se muito à respeito do envolvimento de espécies de oxigênio ativadas neste processo (FRANKEL, 1985).

No estado triplet, mais estável, o oxigênio não é tão reativo com compostos insaturados. Sua ativação para o estado singlet, mais reativo, envolve a excitação fotoquímica de um elétron para um nível mais alto de energia requerindo um fotosensibilizador intermediário que num alimento pode ser clorofila, riboflavina, compostos heme etc. Este fotosensibilizador absorve energia luminosa de comprimento de onda visível e transfere tal energia para o oxigênio triplet, gerando o estado singlet (CRAM & HAMMOND, 1964).

Baseados nesses princípios, RAWLS e VAN SANTEN (1970) propuseram o seguinte mecanismo de ativação:



onde 1S = sensibilizador no estado singlet

$h\nu$ = energia sob forma de luz de comprimento de onda visível

${}^1S^*$ = sensibilizador no estado singlet excitado

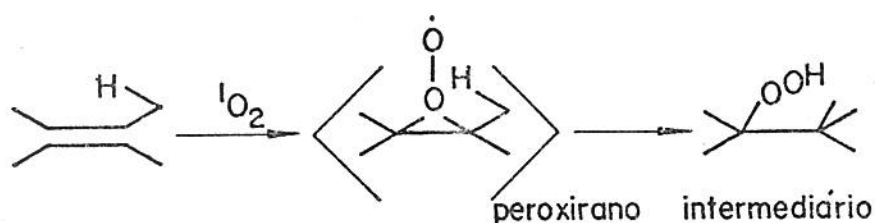
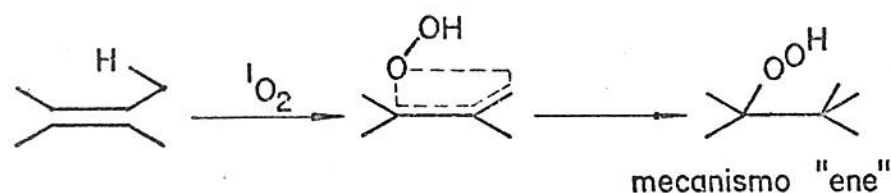
${}^3S^*$ = sensibilizador no estado triplet excitado

3O_2 = oxigênio no estado triplet

${}^1O_2^*$ = oxigênio no estado singlet excitado

Neste caso teríamos uma fotoxidação e o oxigênio singlet gerado vai reagir diretamente com a dupla ligação, ocorrendo conseqüentemente, migração dessa dupla e mudança da configuração de cis para trans (GUNSTONE, 1984).

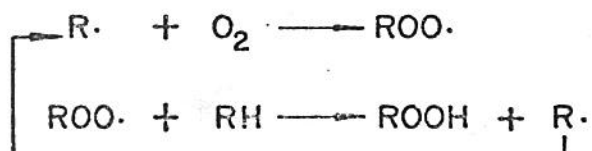
De acordo com OGANI e DAVIES (1980) de todos os mecanismos propostos, o chamado mecanismo "ene" e o que envolve um peroxirano intermediário, são os mais consistentes com os fatos experimentais:



RAWLS e VAN SANTEN (1970) evidenciaram também que a velocidade da reação de oxidação é 1450 vezes maior quando se tem oxigênio singlet envolvido no processo ao invés de oxigênio triplet. Tanto a ativação do oxigênio triplet como o envolvimento do oxigênio singlet gerado com os processos de oxidação, podem ocorrer de várias formas e o que se postula atualmente é que a autoxidação (processo por radicais livres) é iniciada após ter ocorrido a formação de radicais peróxido ($ROO\cdot$) por fotoxidação devido aos traços de pigmentos deixados no óleo após o processo

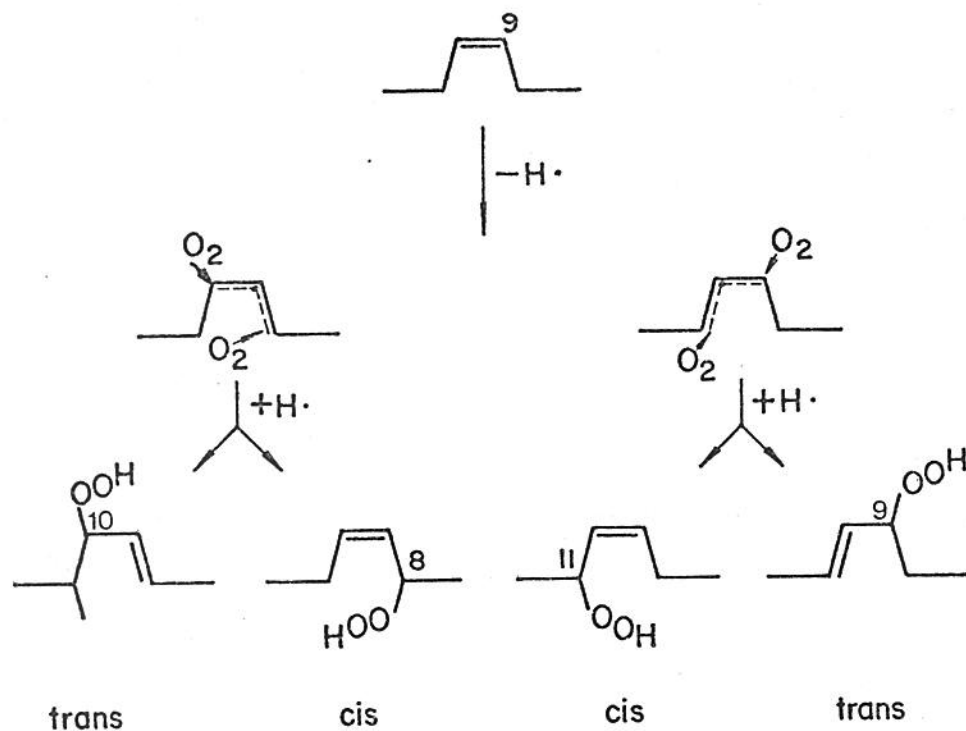
b) Propagação

O radical peróxido ($\text{ROO}\cdot$) formado na etapa de propagação, reage com uma nova molécula de ácido graxo (RH) e produz um hidroperóxido (ROOH) e um novo radical ($\text{R}\cdot$) . A reação é portanto autocatalítica e desta forma se propaga (SHERWIN , 1978) .

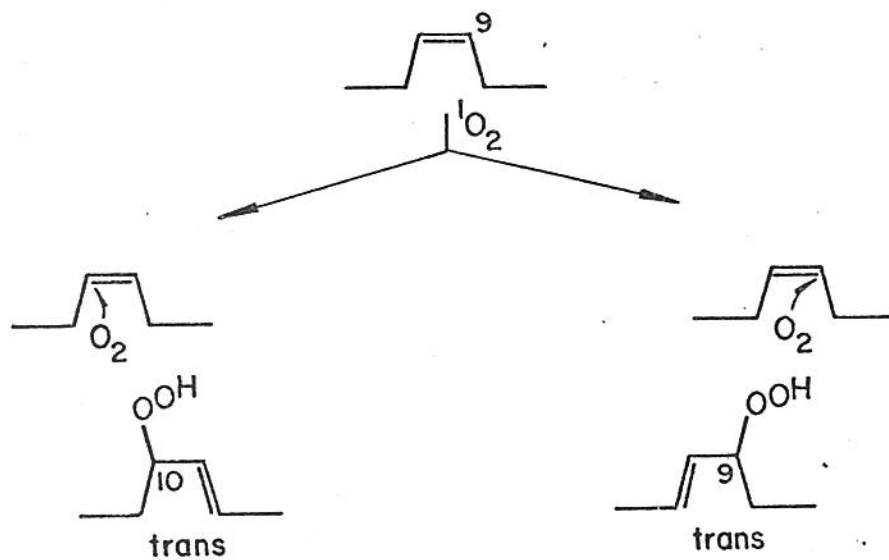


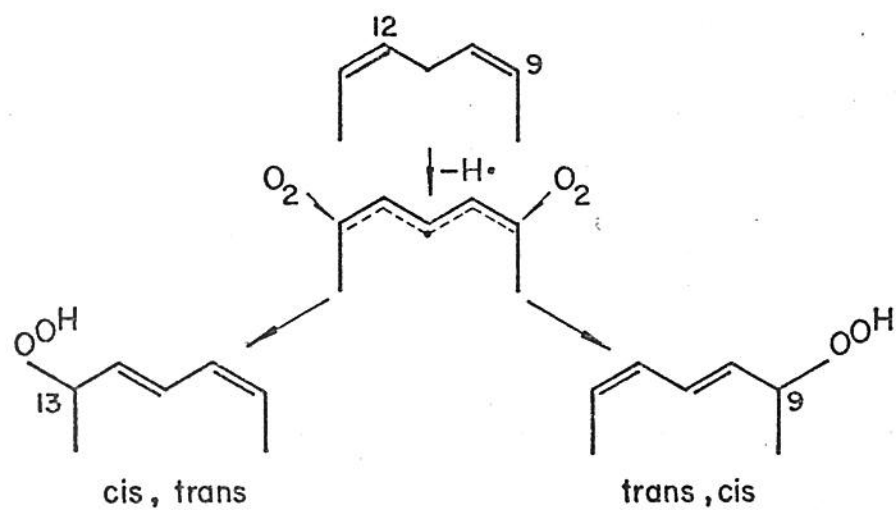
A produção de hidroperóxidos depende da disponibilidade de hidrogênios alílicos para reagir com os radicais peróxido. O mecanismo inicial envolvendo radicais livres ou oxigênio singlet, determina a estrutura dos compostos formados (PAQUETTE et alii, 1985) .

FRANKEL et alii (1977 a,b,c) e FRANKEL (1980) usando técnicas de cromatografia gasosa-espectrometria de massa, investigaram a estrutura dos hidroperóxidos formados por autooxidação e fotoxidação e sugeriram os seguintes mecanismos para oleatos, linoleatos e linolenatos:

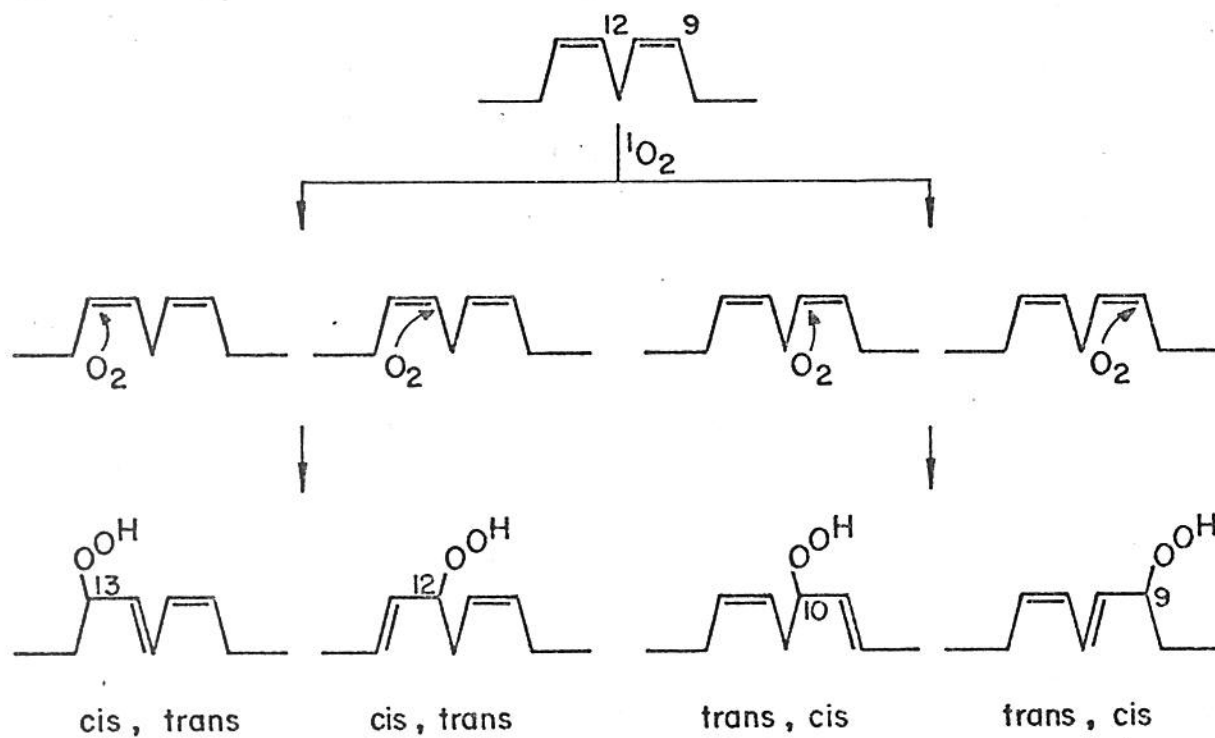


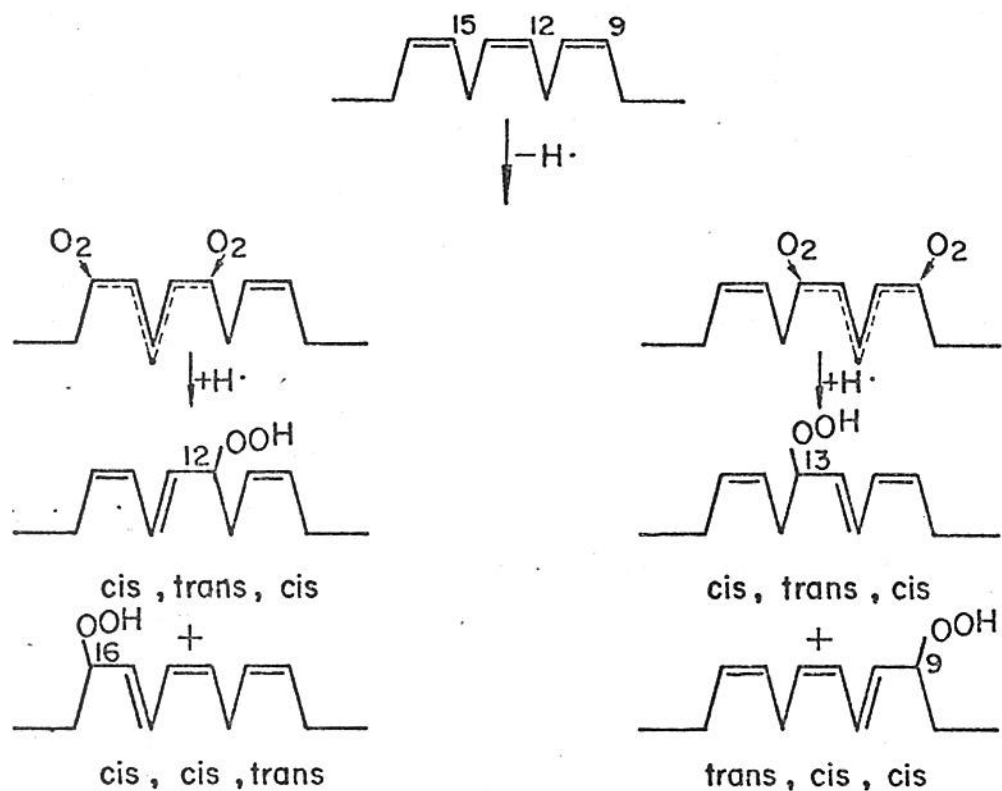
Oleato (radicais livres)



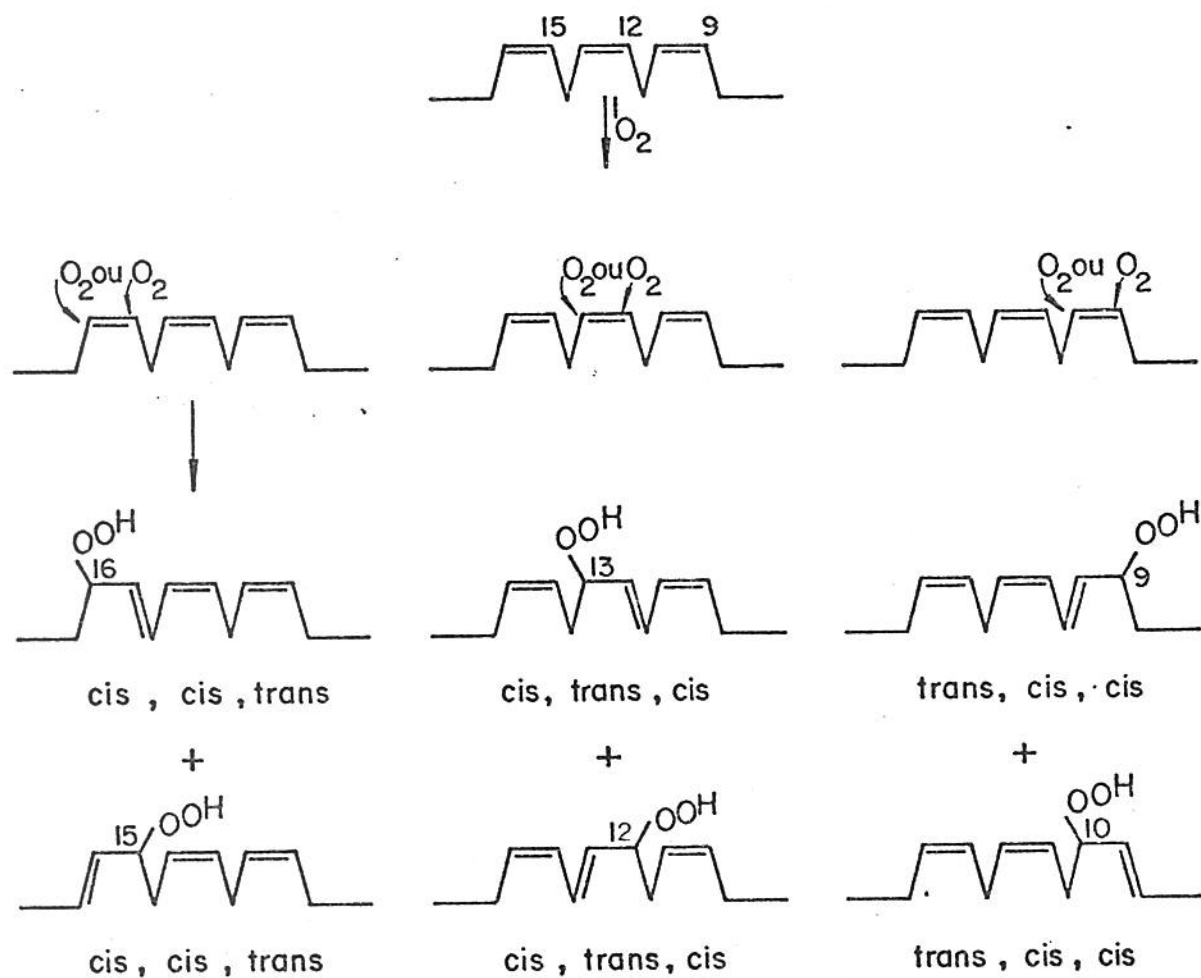


Linoleato (radicais livres)





Linolenato (radicaux libres)

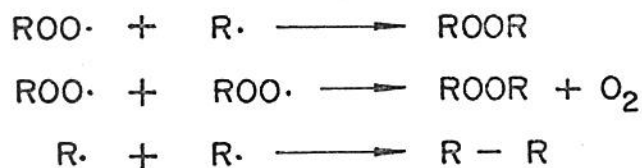


As proporções dos hidroperóxidos formados por radicais livres em diferentes temperaturas, foram determinadas pelos mesmos autores que verificaram que no caso de linolenato são produzidos preferentemente os hidroperóxidos 9 e 16 (FRANKEL, 1977a,b,c, 1980).

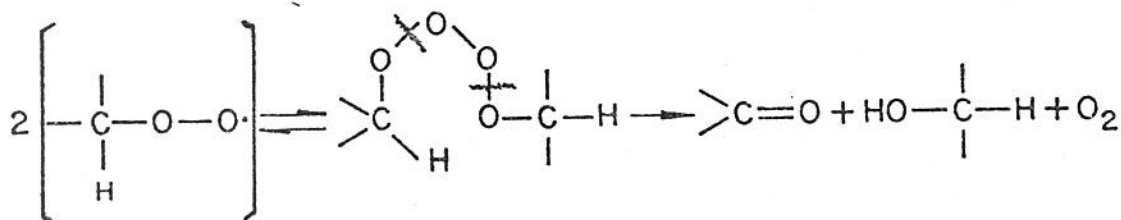
Numa revisão mais recente, FRANKEL (1985) sugere algumas modificações para o mecanismo clássico que envolve radicais livres devido à evidência da formação de outros isômeros geométricos dos hidroperóxidos.

c) Terminação

As reações de terminação não tem sido estudadas extensivamente mas sabe-se que os radicais livres se combinam entre si para formar produtos estáveis que se acumulam no sistema (HAMILTON, 1983).



LEVIN (1986) afirma que os mecanismos da terminação levam a um triglicerídeo dimérico onde as ligações podem ocorrer entre 2 carbonos ou entre 2 oxigênios. E RUSSELL (1957) propôs um mecanismo de terminação que envolve um tetróxido intermediário e a produção de uma cetona, um álcool e oxigênio:

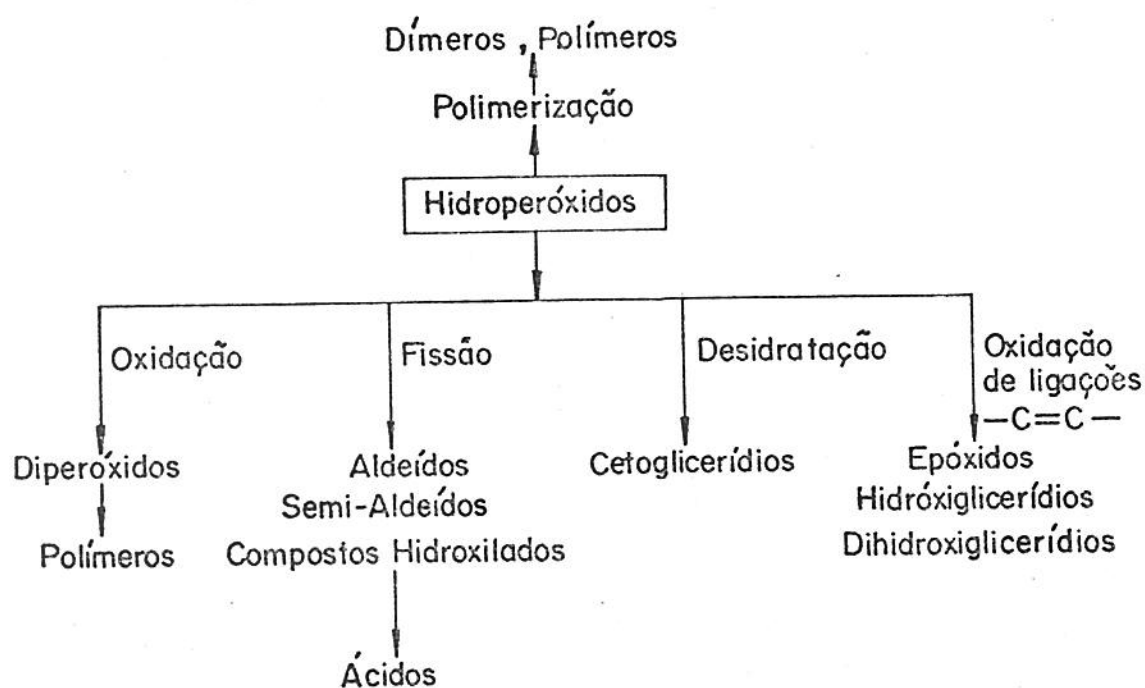


2.2.2. Degradação dos Hidroperóxidos

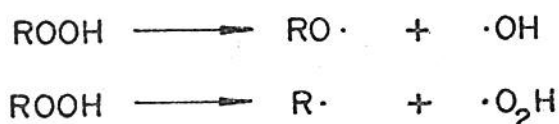
Os hidroperóxidos são considerados os produtos primários da reação do oxigênio com lipídios insaturados. Não são voláteis, não tem odor nem sabor, mas são instáveis e os produtos resultantes de sua decomposição, podem alterar as características organolépticas dos alimentos (FRANKEL, 1983).

Essa decomposição pode ocorrer por ação de energia térmica, radiações de alta energia, catalizadores metálicos e enzimas, segundo o sistema considerado. Formam-se novos radicais livres que se somam à reação em cadeia e aceleram o processo de oxidação sem haver a necessidade de se recorrer a novos precursores (DUGAN JR., 1982).

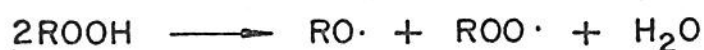
Os mecanismos propostos para a decomposição dos hidroperóxidos são vários. LEA (1962), GRAY (1978) e CHAN et alii (1982), mostram o seguinte esquema geral:



em duas fases. A primeira, monomolecular, ocorre quando a concentração de hidroperóxidos é baixa:

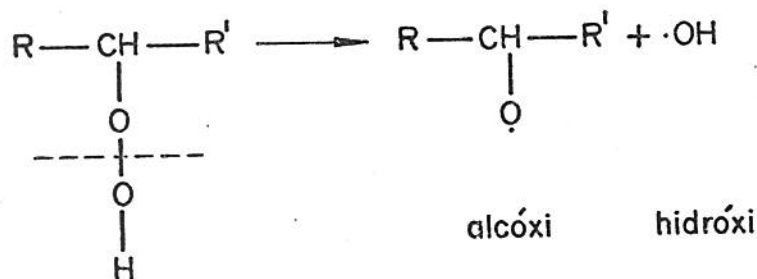


A segunda, bimolecular, ocorre quando a concentração de hidroperóxidos aumenta no decorrer da reação:



Os radicais $\text{RO}\cdot$ e $\text{ROO}\cdot$ formados participam da etapa de propagação da reação.

BELL et alii (1951) propuseram um mecanismo de degradação que num primeiro passo envolve a quebra homolítica da ligação oxigênio-oxigênio e a geração dos radicais livres alcóxi ($\text{RO}\cdot$) e hidróxi ($\cdot\text{OH}$).



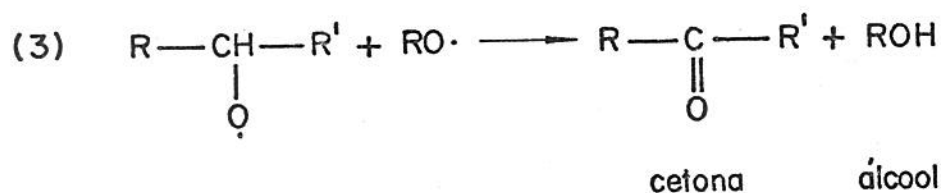
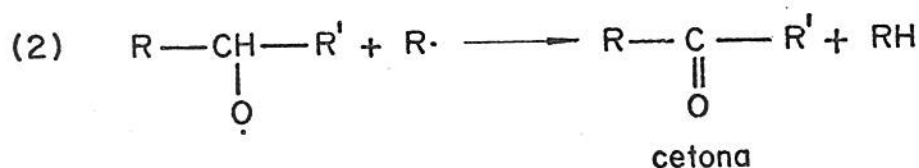
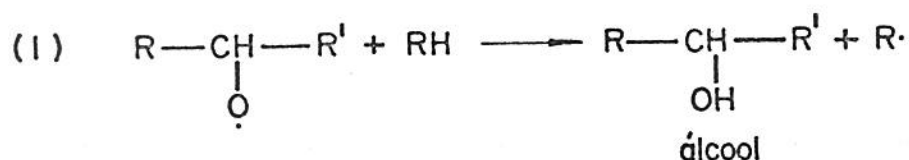
O radical alcóxi pode ser rompido e formar aldeídos e radicais livres.



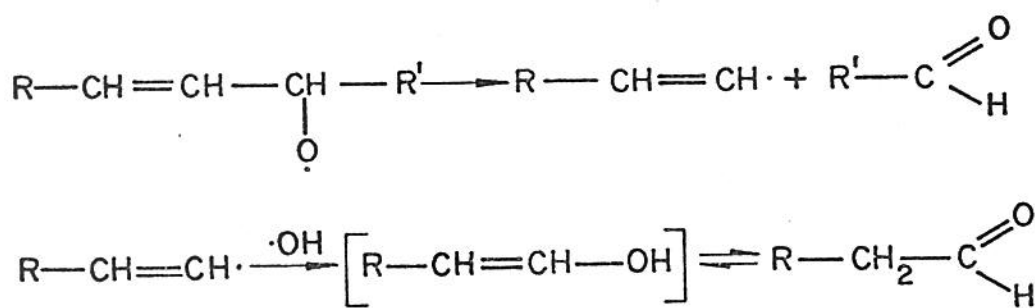
Os aldeídos formados podem ser de cadeia curta

dando origem a produtos não voláteis de peso molecular maior.
(PAQUETTE et alii, 1985).

O radical alcóxi pode também combinar-se com outros substratos (1) ou com outros radicais (2) ou ainda com um outro alcóxi (3), originando álcoois, cetonas e outros compostos:



No caso de compostos de cadeia maior, pode ocorrer também tautomeria ceto-enólica (RICHARDSON & KORYCKA-DAHL, 1983).



A decomposição dos hidroperóxidos, portanto, dá origem a aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos e outros compostos. Os produtos voláteis formados, principalmente aldeídos e ácidos, têm sido estudados extensivamente e são considerados os responsáveis

(1980, 1983, 1984, 1985) em estudos de revisão, apresenta os compostos formados à partir da decomposição de hidroperóxidos de oleatos, linoleatos, linolenatos e araquidonatos. LEVIN (1986) apresenta uma tabela com os valores de "threshold" para sabor de alguns produtos de oxidação voláteis encontrados em óleos e gorduras. Entre eles está o aldeído nonenal, de altíssima potência, que pode ser detectado por um painel de provadores em concentrações de até 0.002 ppm.

Os hidroperóxidos podem reagir também com outros compostos insaturados, produzindo epóxidos (KNIGHT et alli, 1951a,b).

A ciclização de radicais peróxido também pode ocorrer assim como a formação de dímeros e polímeros (CHAN et alli, 1982; FRANKEL, 1983; RICHARDSON & KORYCKA-DAHL, 1983).

2.2.3. Polimerização

A reação de oxidação é responsável, ao mesmo tempo pela formação de polímeros (compostos de alto peso molecular) que alteram a qualidade dos óleos e gorduras. Mudanças na viscosidade e na eficiência do óleo como transportador de calor, assim como a diminuição de sua estabilidade, são alguns dos efeitos da polimerização (LILLARD, 1983).

Os polímeros podem ser originados pela reação entre dienos conjugados com estrutura trans-trans e duplas ligações de outras moléculas. Radicais livres produzidos durante a oxidação também podem reagir para dar origem a polímeros. Normalmente ligações carbono-carbono ou ligações com oxigênio estão

entre ácidos graxos do mesmo triglicerídio ou entre ácidos graxos de diferentes triglicerídios (DUGAN JR ., 1982).

2.3. Efeitos Biológicos da Oxidação

A perda das características organolépticas dos óleos, gorduras e produtos afins, é o efeito mais visível decorrente da oxidação lipídica. Isto pela formação de substâncias voláteis responsáveis pelos odores e sabores estranhos conferidos (LEA, 1962; AURAND & WOODS, 1973; SHERWIN ,1976; FRANKEL, 1980).

A destruição de vitaminas, ácidos graxos essenciais, pigmentos e outros micronutrientes é também consequência da oxidação dos lipídios (LANDERS & RATMANN, 1981; LEA, 1965).

Segundo KUMEROW (1962) e HAMILTON (1983), tres classes distintas de substâncias têm se mostrado potencialmente tóxicas em gorduras oxidadas: ácidos graxos peroxidados e seus produtos de decomposição, material polimérico e esteróis oxidados.

Os estudos sobre toxicidade que normalmente tem sido feitos, usam amostras aquecidas e oxidadas em laboratório e não aquelas obtidas nos estabelecimentos comerciais ou residências. Por isso, conclusões mais decisivas são dificilmente conseguidas (HAMILTON, 1983).

As pesquisas envolvendo a alimentação de cobaias e outros animais com gorduras oxidadas, iniciou-se por volta de 1923 e os principais sintomas causados pela ingestão dessas gorduras segundo SANDERS (1983) e KAUNITZ (1962) são:

- Baixa taxa de crescimento,

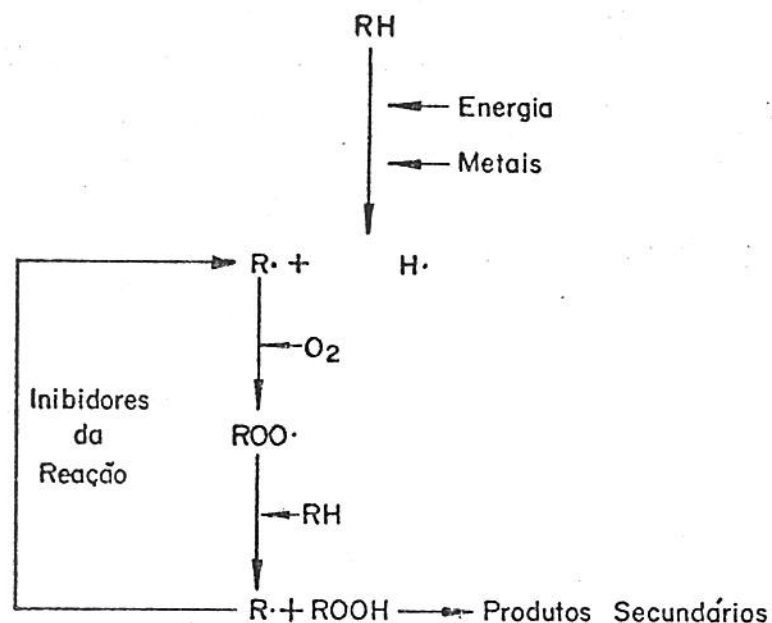
- Peroxidação de membranas lipídicas,
- Doença da gordura amarela,
- Deficiências das vitaminas D e A.

Trabalhos de ALFIN- SLATER et alii (1959), PERKINS (1960), WILSON (1976), OGANI e DAVIES (1980), LILLARD (1983) e FRANKEL (1984,1985) discutem mais detalhadamente os efeitos nutricionais causados pela ingestão de gorduras oxidadas, assim como a interação entre lipídios oxidados e outros constituintes dos alimentos.

2.4. Inibição da Oxidação

Desde que a oxidação lipídica ocorre através de reações em cadeia e é iniciada e propagada pela formação de radicais livres, a remoção ou desativação desses radicais viria a retardar a oxidação nos seus primeiros estágios, antes que pudessem ser formados os produtos finais responsáveis pela rancidez organolépticamente detectável (SHERWIN, 1978).

O diagrama a seguir indica os principais pontos onde pode-se atuar para alterar a taxa da reação de oxidação (SCHULER, 1980).



2.4.1. Energia

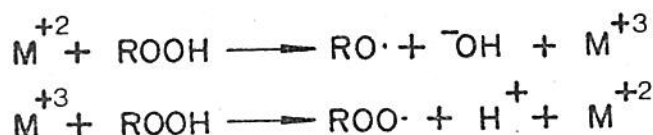
Todas as formas de radiação luminosa, com ou sem a intervenção de fotosensibilizadores, favorecem a formação inicial de radicais livres. Na região do ultra-violeta o efeito é mais pronunciado (FRANKEL, 1980; AURAND & WOODS, 1973).

O calor também acelera grandemente as reações de oxidação dobrando sua velocidade a cada 15°C de temperatura (SHERWIN, 1978).

Portanto, recomenda-se a estocagem de produtos contendo lipídios em locais de baixa temperatura e na ausência de luz (SCHULER, 1980).

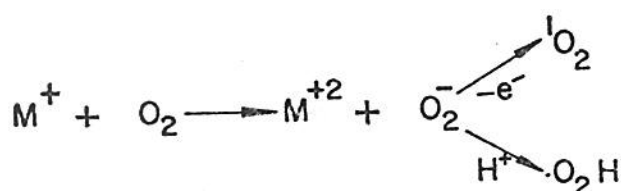
2.4.2. Metais

A presença de metais como cobre, ferro, níquel e manganês e outros, sob a forma de íons polivalentes, acelera a reação de oxidação atuando como catalizadores da decomposição dos hidroperóxidos (INGOLD, 1962).



Então, em sistemas contendo íons metálicos polivalentes, os hidroperóxidos se decompõem rapidamente formando radicais $RO\cdot$ e $ROO\cdot$. Compostos do tipo heme, que contém um átomo de ferro em sua estrutura, também atuam como catalizadores da oxidação, diretamente na peroxidação ou como decompositores dos hidroperóxidos (DUGAN JR., 1982).

Existem também evidências de que os metais podem iniciar a oxidação pela reação com oxigênio. O ânion formado pode perder um elétron, dando origem ao oxigênio singlet ou reagir com um próton formando um radical peróxi ($HOO\cdot$). Esse radical peróxi é um iniciador muito eficiente das reações em cadeia (FRANKEL, 1980; AURAND et alii, 1967; LUNDBERG, 1962).



Segundo BLACK (1978) a iniciação da autooxidação pode ocorrer também pela formação de um complexo entre metais e hidroperóxidos. Esse complexo atuaria como catalizador da reação.

FLIEDER e ORTHOEFER (1981) numa revisão sobre o efeito de metais em óleo de soja, citam que os mais ativos pró-oxidantes são cobre, ferro, cálcio, magnésio, sódio e níquel. O efeito oxidativo pode ser percebido em concentrações tão baixas quanto

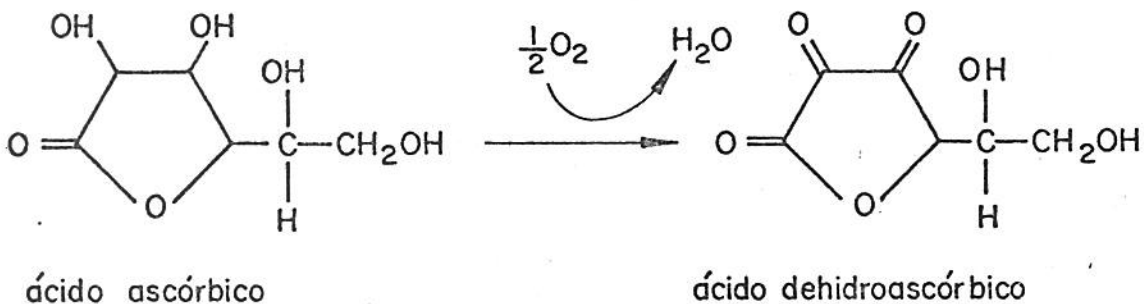
Para evitar o efeito catalizador, o contato com metais deve ser evitado, tanto durante o processamento como durante a embalagem de óleos, gorduras e produtos afins (AURAND & WOODS, 1973).

Os efeitos pró-oxidantes dos metais também podem ser diminuídos pelo uso de agentes complexantes (quelantes) como ácido cítrico, ácido tartárico ou seus sais e ésteres, ácido fosfórico, lecitina e EDTA (ácido etileno diamino tetracético) (FLIDER & ORTHOEFER, 1981; DZIEZAK, 1986; BLAIR & ZIENTY, 1979).

2.4.3. Oxigênio

A velocidade da reação de oxidação é diretamente proporcional à pressão parcial de oxigênio no meio. Então, a remoção de oxigênio atmosférico de uma gordura ou de um produto alimentício, exerce um efeito protetor. O uso de embalagens à vácuo ou em atmosfera de nitrogênio e o uso de materiais com baixa permeabilidade ao oxigênio, são recomendáveis para retardar a deterioração oxidativa (AURAND & WOODS, 1973).

O efeito do oxigênio também pode ser evitado pelo uso de agentes sequestrantes ("scavengers") considerados como antioxidantes primários e que possuem a capacidade de reagir com o oxigênio do meio, impedindo sua reação com as moléculas de ácidos graxos insaturados (DZIEZAK, 1986; FURIA, 1968). O ácido ascórbico e seus ésteres são os mais usados e o esquema de reação seria (SCHULER, 1980):



2.4.4. Inibidores da Reação em Cadeia

A oxidação de lipídios pode ser inibida ou retardada pela adição de baixas concentrações de substâncias chamadas antioxidantes, que podem interferir com os radicais livres que iniciam e propagam a reação (FRANKEL, 1980).

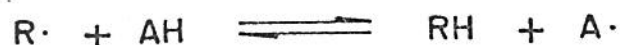
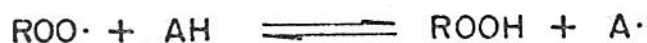
De acordo com RICHARDSON e KORYCKA-DAHL (1983), os antioxidantes podem ser classificados em:

Primários- incluem os inibidores da reação em cadeia e também os sequestrantes de oxigênio.

Secundários- incluem os quelantes de metais e os chamados sinergistas.

a) Antioxidantes Primários

Promovem a remoção ou desativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação. FRANKEL (1980) apresenta o seguinte mecanismo de ação:



PRODUTOS

NÃO

REATIVOS

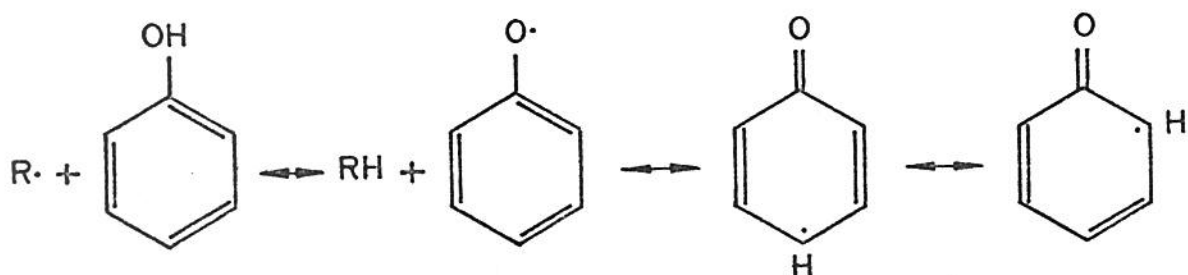
onde $\text{ROO}\cdot$ e $\text{R}\cdot$ = radicais livres

AH = antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo

$\text{A}\cdot$ = radical inerte

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres $\text{R}\cdot$ e $\text{ROO}\cdot$ com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte ($\text{A}\cdot$) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

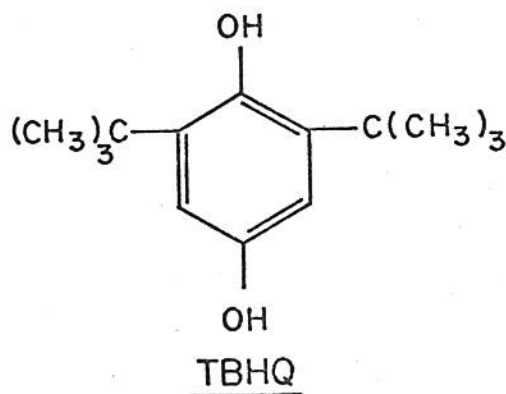
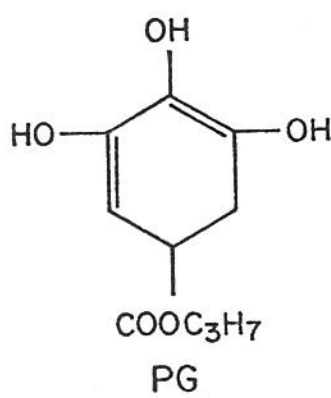
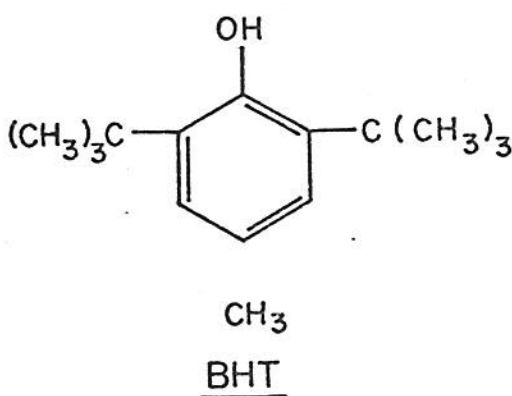
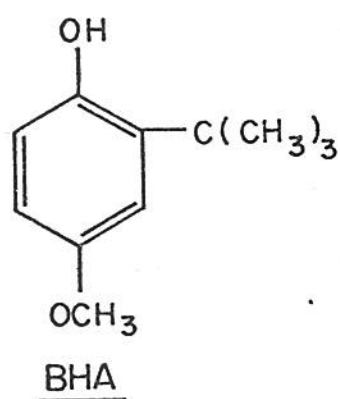
Segundo STUCKEY (1962), as propriedades antioxidantes dos compostos naturais ou sintéticos, têm sido atribuídas à presença de grupamentos amino e/ou fenólicos. No caso de compostos fenólicos, o radical fenóxi formado é um híbrido de ressonância estável (BUCK, 1981; SHERWIN, 1978):



Híbridos de ressonância estáveis

A potência antioxidante de um determinado composto pode ser grandemente aumentada pela introdução de certos substituintes em posições adequadas no anel aromático. THOMPSON e SYMON (1956) mostraram após vários experimentos que a adição de um grupo terciário butílico na posição orto parece ser particularmente efetiva neste caso. A substituição de um alquil na posição orto e para também aumenta a potência antioxidante de um dado composto.

Alguns exemplos de antioxidantes fenólicos cujo uso é permitido em alimentos são: BHA (2 e 3-t-butil-4-hidróxianisol), BHT (2,6 di-t-butil-4-metóxfenol), PG (propil galato) e TBHQ (t-butil-hidroquinona) (DZIEZAK, 1986).



b) Antioxidantes Secundários

São os quelantes de metais e os sinergistas. Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinações adequadas com eles. Efeitos sinérgicos podem ser obtidos pelo uso conjunto de compostos polifenólicos e certos ácidos como ácido cítrico, fosfórico e ascórbico. Neste caso os ácidos atuam como doadores de prótons (STUCKEY, 1962; 1968). Igualmente o uso da combinação de dois antioxidantes primários resulta numa atividade antioxidante maior que aquela mostrada pelos compostos isoladamente (DUGAN JR., 1982).

2.5. Medida da Rancidez Oxidativa

A aceitabilidade de um óleo ou gordura depende essencialmente da extensão em que a rancidez oxidativa ocorreu. Isto justifica a existência de numerosos métodos de avaliação, tanto para determinar as condições de um óleo em determinado instante, como para prever o tempo no qual o produto apresentará condições de consumo (ODUMOSU et alli, 1979).

A avaliação organoléptica é um método muito sensível e um dos mais usados na determinação da qualidade de um óleo ou gordura. Mas é bastante subjetivo e pode ser influenciado por muitas variáveis (GRAY, 1978). Métodos mais objetivos têm sido propostos para avaliar a rancidez oxidativa, geralmente baseados no fato de que a oxidação produz compostos voláteis e não voláteis que podem ser medidos por testes químicos e físicos

Nos estudos da 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 alli, 1979).

2.5.1. Determinação do Estado Oxidativo

Numerosos métodos podem ser usados para a determinação de um ou mais produtos da oxidação. Os mais comuns são:

a) Índice de Peróxido (IP)

É uma medida da oxidação nos seus primeiros estágios de desenvolvimento. Determina, em miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra, os produtos primários de reação, geralmente chamados de peróxidos (GRAY, 1978; AOCS, 1986). Os métodos mais usados para essa determinação estão baseados em titulações iodométricas, originalmente propostas por LEA (1931) e WHEELER (1932) e que medem o iodo liberado de iodeto de potássio pelos peróxidos presentes no óleo. Segundo MEHLENBACHER (1960), as duas principais fontes de erro nestes métodos 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.

Outros métodos têm sido recomendados para esta determinação, incluindo o método colorimétrico proposto por LIPS et alii (1943), a variação do método iodométrico reportada por SWOBODA e LEA (1958) e o método de SULLY (1961).

Correlações entre o método oficial de determinação do

estudadas por FIORITI et alii (1974) e ODUMOSU et alii (1979) que encontraram altos índices de correlação para óleos de milho, soja hidrogenado, amendoim e banha.

Outros estudos sobre o índice de peróxido podem ser encontrados nos trabalhos de DUGAN JR. (1955), BARTHEL e GROSCH (1974), GUTFINGER et alii (1976) e GRAY (1978).

b) Índice de Anisidina (IA)

É uma medida dos produtos secundários de oxidação. Determina o nível de aldeídos α , β -insaturados derivados da decomposição dos peróxidos e fornece uma idéia à respeito do passado oxidativo das amostras (GUNSTONE & NORRIS, 1983b). Foi originalmente proposto por HOLM et alii (1957) e mais tarde modificado por HOLM e EKBOM (1972). A avaliação desses aldeídos é feita pela reação com anisidina (p-metóxi-anilina).

A determinação do índice de anisidina é um procedimento analítico padrão nas normas da Alemanha (DGF-Deutsche Einheitsmethoden, 1986).

Os trabalhos de HOLM et alii (1957) e LIST et alii (1974) reportam alta correlação entre o índice de anisidina e análises organolépticas para óleo de soja. Outros autores como FIORITI et alii (1974) e ODUMOSU et alii (1979) encontraram baixa correlação para banha e óleo de amendoim. As correlações entre o índice de anisidina e alguns outros métodos de avaliação da oxidação, podem ser encontradas em revisões como a de HUDSON (1983).

c) Valor TOTOX

O valor TOTOX é calculado como $2IP + IA$ devido ao fato de que o aumento de anisidina por unidade de peróxido corresponde a aproximadamente duas unidades (ODUMOSU et alii, 1979).

O valor TOTOX é considerado como uma das melhores formas da medida da oxidação porque conjuga evidências sobre a história (IA) e o estado presente dos óleos (IP) (ROSSEL, 1983; JACKSON, 1985).

JACKSON (1981) salienta que o uso conjunto desses dois testes resulta numa melhor correlação com avaliações organolépticas e ODUMOSU et alii (1979) trabalhando com óleo de amendoim, apresentam tabelas que comprovam essa afirmação.

d) Teste do Ácido Tiobarbitúrico (TBA)

É um teste baseado na reação do ácido 2-tiobarbitúrico com os produtos secundários da oxidação de óleos e gorduras, gerando uma cor avermelhada que pode ser medida espectrofotometricamente e indica o grau de oxidação das amostras. De acordo com SINNHUBER e YU (1958), o ácido tiobarbitúrico reage especificamente com o malonaldeído, mas existem evidências de que outros componentes podem interferir na formação da coloração (BRADDOCK & DUGAN, 1973).

Este teste mostra alta correlação com o índice de peróxido em óleos contendo ácidos graxos com três ou mais duplas ligações, mas em relação a testes organolépticos, as correlações encontradas geralmente são baixas (DAHLE et alii, 1962).

e) Índice de Acidez (IAC)

É um dos testes mais usados no controle de qualidade de óleos e gorduras e expressa a quantidade de ácidos graxos livres presente na amostra.

Sabe-se que a presença de ácidos graxos livres em óleos e gorduras relaciona-se diretamente com seu ponto de fumaça e portanto com sua qualidade (SWERN, 1964a; ANTUNES, 1971). Porém o efeito causado pelos ácidos graxos livres sobre a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, não tem sido extensivamente estudado. Postula-se que os grupos carboxil presentes atuam como catalisadores da decomposição de hidroperóxidos e isto viria a aumentar a taxa de reação de oxidação (HOLMAN, 1954).

OLCOTT (1958) estudou o efeito da adição de ácidos graxos livres sobre a atividade antioxidante de alguns compostos. Os experimentos demonstraram que ação antioxidante pode ser modificada pela presença de ácidos graxos livres no sistema triglicerídico, mesmo em baixas porcentagens (0.05%).

HARTMAN et alii (1975) trabalharam com óleo de amendoim, soja, babaçu e banha e verificaram a ação pró-oxidante de ácidos graxos livres adicionados aos óleos.

MIYASHITA e TAKAGI (1986) testaram a ação pró-oxidante de ácido esteárico em óleo de soja verificando que o aumento da concentração de ácido adicionado aumentava consideravelmente a taxa de reação.

Todos os autores citados concordam que a atividade pró-oxidante dos ácidos graxos livres pode ser atribuída à sua ação catalítica sobre a decomposição de hidroperóxidos.

f) Teste de Kreis

Foi um dos primeiros testes usados para avaliar a oxidação de óleos e gorduras e envolve a formação de uma cor vermelha quando floroglucinol reage com uma gordura oxidada em solução ácida (ROSSEL, 1983). A intensidade da coloração produzida indica o grau de rancidez da amostra.

POWICK (1923) reportou que os compostos responsáveis pelo desenvolvimento da cor no teste de Kreis eram epóxi-aldeídos e seus acetais enquanto que DEATHERAGE e MATTIL (1939) e PATTON et alii (1951) concluíram que homólogos desse composto também poderiam dar teste de Kreis positivo.

HOLM e GREENBANK (1923) encontraram que a intensidade da reação no teste de Kreis é proporcional à quantidade de oxigênio absorvido pela amostra, mas não necessariamente proporcional ao seu grau de rancidez. WATTS e MAJOR (1946) trabalhando com óleo de milho e gordura de porco, determinaram as correlações entre o teste de Kreis e o índice de peróxido, para os primeiros estágios da reação de oxidação (valores de peróxido ao redor de 20).

A maior objeção que se faz ao teste de Kreis é que o desenvolvimento da cor não é necessariamente paralelo ao desenvolvimento da rancidez (MEHLENBACHER, 1960). E embora o teste possa servir para indicar pequenas mudanças na condição oxidativa de um óleo ou gordura sob várias circunstâncias, não é considerado um índice de rancidez satisfatório (GRAY, 1978).

g) Determinação de Dienos e Trienos Conjugados

A formação de hidroperóxidos durante a reação de oxidação, normalmente coincide com a conjugação das duplas ligações dos ácidos graxos poliinsaturados e com um aumento da absorção no ultra-violeta (UV). Os dienos conjugados absorvem a 233nm enquanto que os trienos conjugados absorvem a 268nm (JACKSON, 1981). O aumento de absorção, entretanto, não está diretamente relacionado com o grau de oxidação das amostras porque as taxas de reação variam de acordo com os diferentes tipos de ácidos graxos. Mas as mudanças nos espectros UV de uma substância de composição conhecida podem ser usadas como medida relativa da oxidação (GRAY, 1978).

FARMER e SUTTON (1943) indicam que o aumento de absorção no UV ocorre proporcionalmente ao consumo de oxigênio e à formação dos peróxidos nos primeiros estágios da oxidação. ST. ANGELO et alii (1975) trabalhando com amostras de pasta de amendoim, encontraram altas correlações entre a produção de dienos conjugados e o índice de peróxido.

Trabalhos mais recentes como os de ARUMUGHAN et alii (1984) e YOON et alii (1985) mostram as variações que ocorrem na absorção UV quando óleos vegetais são estocados em temperaturas diversas.

h) Índice de Refração (IR)

É um método físico normalmente usado para caracterizar óleos e gorduras, mas é de utilidade também, quando se pretende observar o progresso de reações como a de oxidação.

Em óleos e gorduras o índice de refração aumenta com o aumento do número de duplas ligações e com o aumento das conjugações, sendo portanto dependente do tipo de amostra e do tempo e temperatura usados (FORMO, 1979).

Nos trabalhos de JANICEK e POKORNY (1963) e ARYA et alii (1969) foi mostrado o comportamento do índice de refração em relação às três etapas da oxidação para diversos óleos vegetais. As variações observadas levaram à afirmação de que o índice de refração permite determinar melhor a etapa de terminação da reação que outros testes como índice de peróxido.

i) Determinação de Compostos Oxirano

Compostos oxirano, que contém um grupo alfa-epóxi, são formados durante a autooxidação de materiais lipídicos insaturados. Sua determinação envolve a reação com um excesso de um halogênio num solvente adequado, sendo o consumo deste halogênio tomado como uma medida do alfa-epóxido (GRAY, 1978).

O método que usa HBr como reagente foi adotado como método tentativo pela AOCS (1986) depois de análises conduzidas em diferentes laboratórios (ROSSEL, 1983).

j) Determinação de Produtos de Oxidação Conjugáveis (POC) e Índice de Oxodieno (IO)

Neste método os hidroperóxidos e compostos carbonil e hidroxil deles derivados são convertidos em cromóforos conjugados através de duas reações: redução, pelo uso de boroidreto de sódio e desidratação sob condições ácidas. Formam-se assim os produtos

índice POC. Este índice corresponde à soma do aumento das absorbâncias que ocorrem a 268 e 301nm (GRAY, 1978).

A primeira reação, com boroidreto de sódio, causa um decréscimo na absorção a 275nm, que é conhecido como índice oxodieno (IO) (PARR & SWOBODA, 1976; FISHWICK & SWOBODA, 1977).

PARR e SWOBODA (1976) comparando o índice POC com o índice de peróxido para alimentos frescos e estocados, concluíram que eles possuem o mesmo nível de significação numérica. E ODUMOSU et alii (1979) trabalhando com óleo de amendoim, reportaram haver alta correlação entre IO e análises sensoriais, o mesmo não ocorrendo entre POC e testes sensoriais.

1) Cromatografia Gasosa

A determinação do estado oxidativo de óleos e gorduras por cromatografia gasosa tem como base a medida dos hidrocarbonetos voláteis liberados durante a decomposição de intermediários oxidados. Para isso numerosos métodos têm sido propostos na tentativa de relacionar a qualidade sensorial e a estabilidade de óleos e gorduras com os voláteis liberados, já que outros testes químicos e físicos são apenas medidas indiretas desses atributos (JACKSON, 1985).

Assim, pode-se citar os trabalhos de SCHOLZ e PTAK (1966), EVANS et alii (1969) e WARNER et alii (1974) em que foram reportadas as correlações obtidas entre as análises sensoriais e a formação de pentano em óleos vegetais oxidados.

Da mesma forma, DUPUY et alii (1973, 1976) usando técnicas de injeção direta, encontraram alta correlação entre a

óleos de milho e soja.

Outros trabalhos importantes são os de JARVI et alii (1971), JACKSON e GIACHERIO (1977), MIN (1983) e WARNER e FRANKEL (1985).

Em 1982, WALKING reportou um estudo colaborativo realizado pela "AOCS Flavor Nomenclature Committee" onde pretendeu-se avaliar a determinação de voláteis como medida da rancidez em óleos. Concluiu-se que há maior precisão nos procedimentos cromatográficos que numa análise sensorial e que equações de correlação devem ser desenvolvidas para cada tipo de óleo e cada tipo de estocagem ou tratamento usados.

m) Índice de Iodo (II)

É um índice característico para óleos e gorduras, determinado pelas insaturações presentes e que pode ainda ser usado para detectar adulterações.

Seu uso como indicador de alterações oxidativas também tem sido reportado. Segundo HUDSON (1983) a rancidez oxidativa afeta primeiro os ácidos graxos mais insaturados. Com o decorrer da reação eles podem polimerizar ou se romper em moléculas menores com poucas duplas ligações. O índice de iodo, portanto, tenderia a cair assim como igualmente cai a proporção entre ácidos graxos polinsaturados e ácidos graxos totais.

WALKING e ZMACHINSKI (1970) trabalhando com óleo de milho citam que as mudanças que ocorrem com o índice de iodo durante a reação de oxidação podem ser usadas como um índice de controle da formação de polímeros.

SIMS et alii (1972) testaram a ação antioxidante de alguns materiais insaponificáveis de óleos vegetais e acompanharam a queda da taxa de reação pela queda no índice de iodo. E ODUMOSU et alii (1979) verificaram haver alta correlação entre o índice de iodo e testes sensoriais em ensaios analíticos usando óleo de amendoim.

A teoria de FARMER (1942) de que a queda de índice de iodo durante a reação de oxidação está relacionada com reações secundárias entre hidroperóxidos e duplas ligações, foi discutida por KARTHA em 1960. Este autor não concorda com FARMER e assegura que a queda do índice de iodo ocorre por uma reação autocatalítica em cadeia que pode ser inibida por antioxidantes, embora seja completamente independente da reação de formação de hidroperóxidos. Sugere ainda, que só na presença de catalisadores poderosos poderia haver uma interação entre os hidroperóxidos e duplas ligações.

Segundo os autores citados o índice de iodo é um bom indicador de mudanças oxidativas, mas existe certa concordância entre eles de que experimentos mais detalhados são necessários para confirmar as teorias existentes e discutir resultados já obtidos.

n) Outros métodos

O estado oxidativo de óleos e gorduras também pode ser determinado por polarografia (GRAY, 1978), fluorimetria (ROSSEL, 1983), constante dielétrica (FRITSCH et alii, 1979), porcentagem de compostos voláteis (BILLEK et alii, 1978) e dímeros e polímeros (FRANKEL et alii, 1961; WU & NAWAR, 1986).

2.5.2. Análise sensorial

A análise sensorial é uma técnica altamente sensível usada para a detecção da qualidade e avaliação do "flavor" de óleos e gorduras (JACKSON, 1981) sendo normalmente feita em conjunto com testes físicos ou 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 testes de qualidade (JACKSON, 1985).

Muitas pesquisas têm sido feitas com a finalidade de se encontrar um método físico ou químico capaz de prever as qualidades sensoriais de óleos e gorduras. Um teste ideal ainda não foi encontrado, mas reporta-se considerável melhora das correlações obtidas entre os resultados de análises subjetivas e objetivas (WYATT & DAY, 1965; FIORITI et alii, 1974; MIN, 1981).

As equipes para avaliação organoléptica são organizadas com dois propósitos gerais (MOSER et alii, 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 e os critérios

considerados são discutidos a seguir.

a) Metodologia Geral

- Os testes devem ser conduzidos em salas bem iluminadas, bem ventiladas e com ar condicionado.

- Cada membro do painel deve analisar as amostras numa cabine individual, em posição confortável e livre de interferências externas, visuais ou aditivas. A experiência mostra que tranquilidade, organização e regularidade contribuem para avaliações mais acuradas.

- Odores e sabores de óleos e gorduras são mais facilmente detectados se eles estão aquecidos. Recomenda-se o uso de 50C, temperatura que deve ser controlada cuidadosamente de amostra para amostra.

- As amostras devem ser apresentadas aos provadores de preferência sob luz vermelha e aos pares, mas algumas equipes são capazes de analisar até 4 amostras em cada sessão.

- Água morna, na temperatura corporal ou levemente acima disso, deve ser usada para a lavagem da boca entre cada amostra. Nenhuma amostra deve ser engolida.

- Em geral, óleos de odor e sabor mais forte devem ser provados por último. A ordem de prova é normalmente determinada pelo odor.

- As relações entre os membros da equipe é muito importante e uma discussão conjunta dos resultados após cada sessão de prova, ajuda a manter o interesse nos testes (JACKSON,

b) Seleção e Treinamento do Painei

A seleção dos membros da equipe normalmente é determinada pela performance dos provadores com amostras conhecidas. O primeiro teste realizado envolve a habilidade de distinguir amostras conhecidas de óleos. Vários pares de amostras podem ser usados neste teste. Os membros que conseguirem discriminar melhor os óleos, são escolhidos para sessões adicionais de treinamento (JACKSON, 1981; MOUNTS & WARNER, 1980).

De acordo com a ASTM - American Society for Testing and Materials (1981), durante o processo de seleção é importante considerar também o interesse das pessoas no teste a ser realizado, sua pontualidade e frequência nas sessões, estado de saúde, facilidade de comunicação principalmente para testes descritivos e atitude em relação ao produto provado. A experiência sensorial anterior, idade, sexo e ser ou não fumante, são outros fatores que, embora não essenciais, também podem ser considerados.

Após a seleção inicia-se um programa de treinamento onde se enfatiza a discriminação de amostras de óleos e se desenvolve o aprendizado de uma terminologia adequada para descrever o atributo sensorial considerado. No final das sessões de treinamento os provadores devem ser capazes de distinguir amostras, descrever seu odor ou "flavor" e ainda quantificar adequadamente estes atributos.

Análises estatísticas são usadas para checar a efetividade dos termos usados no teste e a performance dos provadores. A equipe será capaz de descrever o produto em termos

... e a mesma significação para todos os

seus membros (ASTM, 1981; MARTIN, 1973).

c) Apresentação da Amostra

O procedimento usual nas análises de óleos é apresentar aos provadores amostras de 7.5 a 10 ml, servidas em temperaturas entre 45-50C. O número delas, por sessão, deve ser tal que não cause fadiga aos membros da equipe. O recomendado é apresentar um máximo de 4 amostras de cada vez (EVANS, 1955).

d) Formas de Avaliação

Uma forma de avaliação apropriada é a que auxilia o provador em suas decisões e quanto mais simples for, melhor. Ela varia de acordo com o tipo de produto e com o atributo sensorial analisado. Mas normalmente consiste de uma lista de adjetivos que descrevem esse atributo e uma escala numérica correspondente. O grau de intensidade percebido (fraco, moderado ou forte) também pode ser requerido (EVANS, 1955).

Na análise sensorial de óleos e gorduras o padrão corresponde a uma amostra praticamente sem odor e sabor (EVANS, 1955). Os adjetivos normalmente usados para descrever atributos de odor e sabor são: brando, amanteigado, verde ("beany"), oxidado, cru, revertido, de tinta, de peixe etc (JACKSON, 1985).

O manual de métodos oficiais da AOCS (1986 - método C₉ 2-83), descreve uma prática recomendada para a análise sensorial de óleos vegetais, mostrando também os modelos de fichas que podem ser utilizados pela equipe (Figura 2). A Figura 3 apresenta outra forma de avaliação possível (MOSER et alii,

FIGURE 2. Representative Form for Flavor Characteristics Procedure

Set _____

Oil Description

Name _____

Sample _____

Directions: Take 5 to 10 ml of warm oil into the mouth, pull air through the oil and evaluate the flavor by exhaling through the nose. From the master list of descriptions list the one(s) appropriate for this sample and indicate the amount of flavor.

	Slight	Moderate	Strong
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

FIGURE 3. Representative Form for Flavor Intensity Scale Procedure

Set _____

Flavor Intensity

Name _____

Sample _____

Directions: Take 5 to 10 ml of warm oil into the mouth, pull air through the oil and evaluate the flavor by exhaling through the nose. Mark off on the intensity scale below the overall flavor intensity for the sample.

	Extreme	Very strong	Strong	Definite	Moderate	Mild	Slight	Faint	Trace	Bland
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

FIGURA 2 – Modelo de escala recomendado pela AOCS para uso em análise sensorial de óleos e gorduras(1986).

NM-281

NAME John DoeORGANOLEPTIC TESTS FOR RUN 42DATE 3-1-46

Please describe the predominating odor and flavor of each sample in the space opposite the proper intensity.
The lower figure in each bracket indicates the more intense odor and flavor.

		Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 5	
		O	F	O	F	O	F	O	F	O	F
Good	10	<i>Bland</i>									
	9		<i>V. sl. buttery</i>								
Less desirable but acceptable	8										
	7										
Objectionable	6			<i>Painty</i>							
	5										
Unpleasant	4				<i>Painty</i>						
	3										
Repulsive	2										
	1										

FIGURA 3—Ficha utilizada para a análise sensorial de óleos e gorduras (MOSER et alii, 1947).

e) Interpretação dos Resultados

Estatisticamente existem várias maneiras de se trabalhar com os dados obtidos através de uma análise sensorial. O número de amostras e o tipo de teste usado influenciam o método estatístico a ser aplicado (MOUNTS & WARNER, 1980), mas em geral os resultados são processados através de técnicas de análise de variância e correlação (JACKSON, 1981).

Análises estatísticas são igualmente importantes no julgamento da performance dos provadores que compõem a equipe sensorial, garantindo continuamente a confiança nos resultados.

2.5.3. Índices de Estabilidade ou Resistência à Oxidação

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 (PI) que corresponde ao fim da etapa inicial do processo oxidativo e pode ser definido como o tempo necessário para que óleos e gorduras comecem a apresentar mudanças organolépticas sensorialmente detectáveis (HARTMAN & ESTEVES, 1983; SWERN, 1964b). A Figura 4 mostra algumas curvas de oxidação obtidas pela determinação de absorção de oxigênio, índice de peróxido, compostos voláteis e nota sensorial.

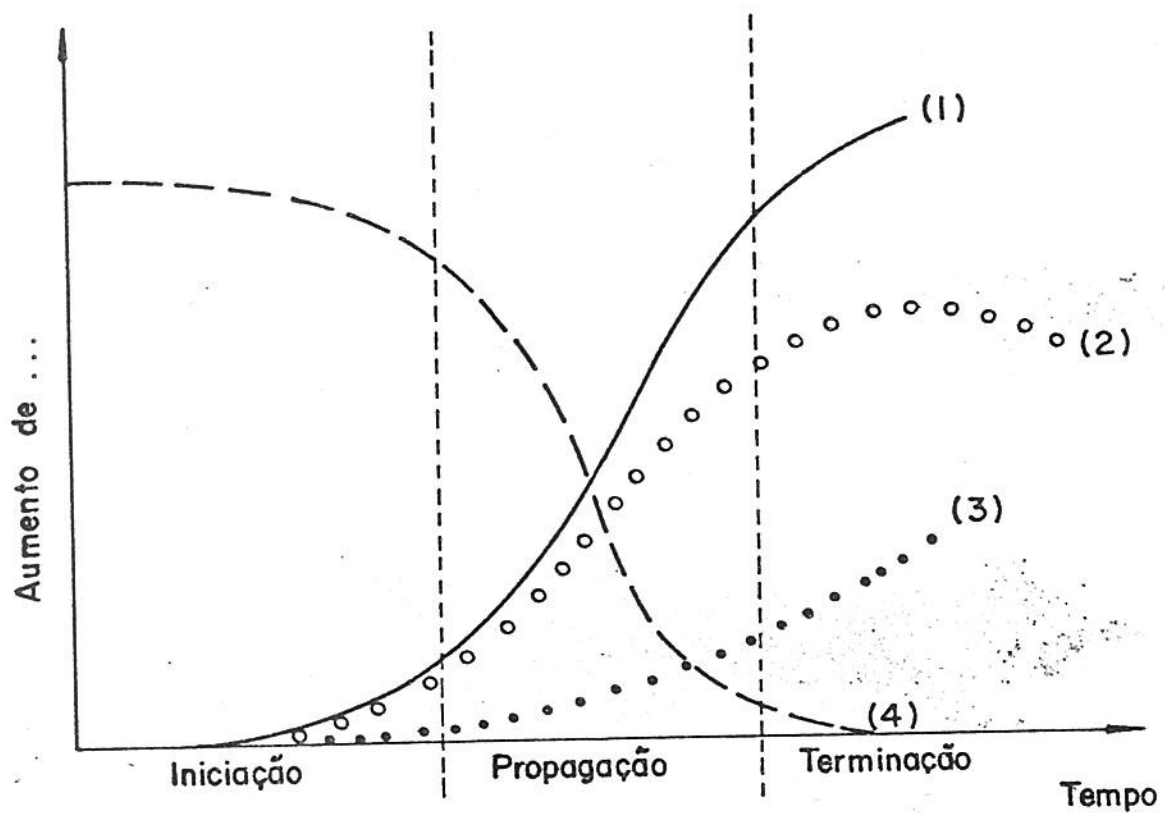


FIGURA 4 - Curvas de Oxidação obtidas pela determinação de:

- (1) Absorção de oxigênio
 - (2) Índice de peróxido
 - (3) Compostos voláteis
 - (4) Nota sensorial
- (SCHULER, 1980)

Os testes mais usados são:

a) Método de SCHAAAL ou "Oven Test" (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 qualquer e/ou por testes organolépticos. Os valores medidos durante o método de Schaal plotados contra o tempo, permitem a determinação do período de indução das amostras (ROSSEL, 1983).

b) Método de Absorção de Oxigênio

As amostras são colocadas em recipientes fechados, sob pressão de oxigênio, e aquecidas a mais ou menos 100°C. A oxidação é seguida manométricamente pela queda de pressão que ocorre quando oxigênio é consumido (FURIA, 1968).

Diversos aparelhos tem sido usados para esta determinação empregando às vezes algumas modificações. São eles:

- ASTM Bomba de Oxigênio - o consumo de oxigênio é determinado até que se tenha 2 psi/h de queda de pressão (GEARHART et alii, 1957).

- Aparelho Barcroft-Warburg (NAGY et alii, 1944).

- Aparelho de Eckey - permite a medida do tempo requerido para que certa quantidade de amostra absorva uma quantidade específica de oxigênio, sob condições rigidamente

- Fira-Astell - também mede a queda de pressão de oxigênio que ocorre num frasco fechado contendo a amostra a 100C e constante agitação. Este aparelho é um pouco mais sofisticado, permitindo a análise de 6 amostras simultaneamente e registrando o desenvolvimento da reação contra o tempo. O período de indução pode ser facilmente determinado (MEARA & WEIR, 1976).

c) "AOM - Active Oxygen Method" (Método do Oxigênio Ativo)

É um dos métodos mais usados para estimar a estabilidade de óleos e gorduras. Consiste em fazer borbulhar na amostra mantida a 97.8C, uma corrente de ar de fluxo constante e pré-determinado (2.33 ml/min), até que valores específicos de índice de peróxido sejam atingidos (GUNSTONE & NORRIS, 1983b). Esses valores são tomados de forma a coincidir aproximadamente com o ponto em que a rancidez pode ser detectada sensorialmente nos diferente tipos de amostras. Normalmente toma-se 20 meq/kg de índice de peróxido para banha e 100 meq/kg para óleos vegetais hidrogenados ou não (DUGAN JR., 1955). O período de indução é definido como o tempo necessário para atingir esses valores de peróxido.

GUNSTONE e NORRIS (1983b) citam que tem se tornado comum usar 8h de tratamento, nas condições citadas, como tempo máximo de análise tomando-se o valor do índice de peróxido atingido após esse período como referência à oxidação. O emprego de 110C ao invés de 97.8C também é citado por esses autores e por MEHLENBACHER (1942) como forma de acelerar o processo e diminuir o tempo de análise.

tenham sido obtidas correlações entre os valores de AOM e vida de prateleira para óleos e gorduras (DUGAN JR., 1982).

A precisão do método foi discutida por VAN OOSTEN et alii (1981) concluindo que comparações só podem ser feitas quando se usa o mesmo tipo de amostra, temperatura, forma de avaliação gráfica e esquema de limpeza do material utilizado.

d) Análise Termogravimétrica (AT)

Neste método mede-se a mudança de peso da amostra como 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 reporta haver altas correlações entre AT e AOM.

e) Análise por Calorimetria Diferencial (CD)

Mede-se a quantidade de calor que entra e sai da amostra em função da temperatura. O progresso oxidativo é medido pela exoterma criada pela degradação da amostra.

CROSS (1970), trabalhando com óleos e gorduras comerciais, mostrou haver boa correlação entre este teste e AOM.

f) Rancimat

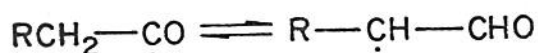
O Rancimat é uma versão automática do AOM e baseia-se no fato de que em óleos oxidados, ácidos voláteis são formados no curso da reação. Neste método a oxidação é induzida pela passagem de um fluxo constante de ar através da amostra que é mantida sob

reação são recolhidos em água destilada ou deionizada e sua concentração medida através da mudança na condutividade elétrica da solução (FRANK et alii, 1982).

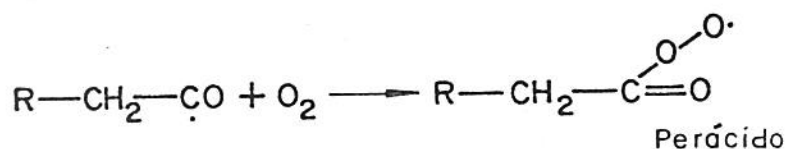
Durante o desenvolvimento da reação ocorre um aumento da condutividade obtendo-se um gráfico de onde é determinado o período de indução.

Os componentes voláteis formados pela autooxidação contém grande proporção de ácido fórmico, provavelmente produzido pela decomposição de aldeídos ou peróxidos orgânicos (DE MAN et alii, 1987).

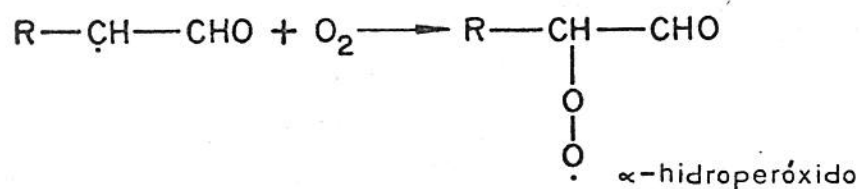
O mecanismo dessa reação foi proposto por LOURY (1972) que postulou que o ácido fórmico é formado pela peroxidação de aldeídos. Um equilíbrio de ressonância é estabelecido entre duas formas do radical livre carbonil que inicia a reação em cadeia:



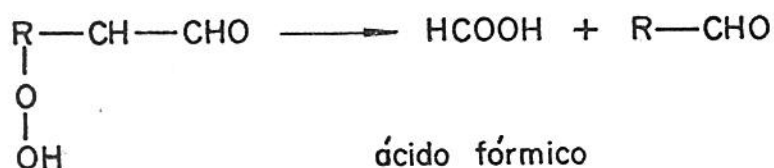
O grupo carbonil pode produzir, por autooxidação, um radical livre de perácido:



Outra possibilidade é a retenção do oxigênio no carbono alfa, produzindo-se um alfa-hidroperóxido por um mecanismo similar:



Este último composto, sob a forma de aldeído alfa-hidroperóxido, dá origem a ácido fórmico e a um novo aldeído pela quebra das ligações -C-C- e -O-O- :



Estudos realizados por DE MAN et alii (1987) indicaram que em adição ao ácido fórmico, outros ácidos voláteis como acético, propiônico, butírico, valérico e cáprico, são também formados em concentrações variadas de acordo com o tipo de óleo autoxidado. O ácido fórmico, entretanto, é o maior responsável pelo aumento da condutividade elétrica da solução.

f.1. Descrição do Equipamento

O aparelho Metrohm Rancimat é composto por 4 sistemas principais: aquecimento, fornecimento de ar, medida da condutividade (numa escala que varia de 0 a 300 uS, onde uS = microsims) e registro. Uma descrição esquemática do equipamento pode ser vista na Figura 5. As condições do teste são determinadas pelos parâmetros temperatura, fluxo de ar e quantidade de amostra (FRANK et alii, 1982).

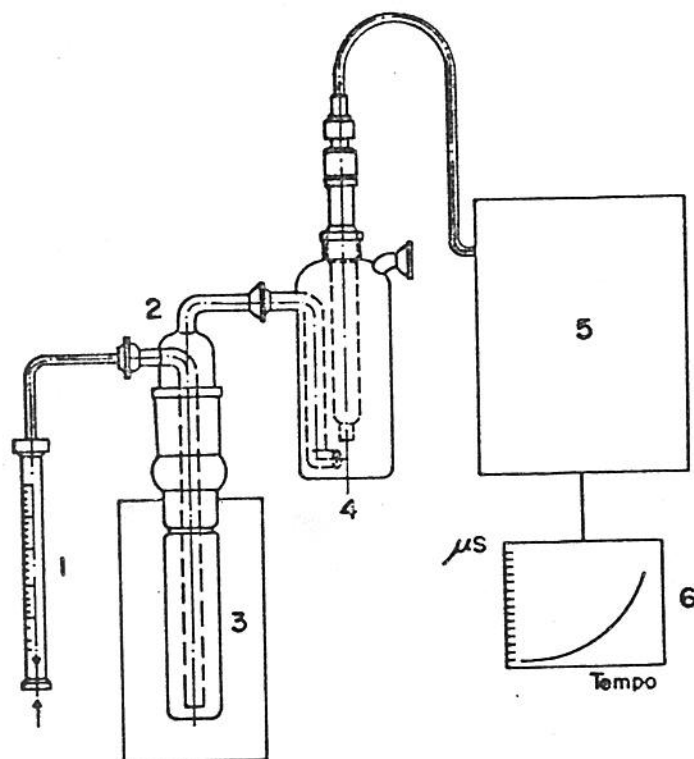


FIGURA 5 - Descrição esquemática do aparelho Rancimat:

- 1- medidor de fluxo de ar
 - 2- tubo de reação
 - 3- bloco de aquecimento
 - 4- tubo coletor de voláteis e eletrodo
 - 5- amplificador de sinal
 - 6- registrador
- (LÄUBLI & BRUTTEL, 1986)

tipos de testes como o fato de não requerer supervisão durante o curso do experimento, permitir constante agitação da amostra pelo fluxo de ar e possibilitar a análise simultânea de 6 amostras (ROSSEL, 1983).

A eficiência do aparelho foi investigada num trabalho conjunto em 11 laboratórios onde óleos de colza e palma foram avaliados nas mesmas condições. A análise estatística dos dados mostrou que a precisão do teste foi melhor para menores valores de período de indução. A repetibilidade dos resultados (coeficiente de variação) estava sempre abaixo de 8% (WOESTENBURG & ZAALBERG, 1986).

LÄUBLI e BRUTTEL (1986), trabalhando com óleos vegetais, banha e manteiga, fizeram uma comparação entre os períodos de indução obtidos pelo método rancimat e pelo método do oxigênio ativo (AOM), para 3 diferentes temperaturas. Concluíram haver boa correlação entre esses testes para 100 e 110°C. Para 120°C os resultados foram menos satisfatórios.

f.2 Descrição Gráfica do Período de Indução

Vários tipos de curvas podem ser obtidos com o rancimat sendo os mais comuns os mostrados na Figura 6. Nesta figura as linhas tracejadas mostram os procedimentos usuais de determinação do período de indução. Curvas que não apresentam inclinação definida não devem ser consideradas.

Para curvas com formato ideal (tipos A e B) o período de indução é conseguido pela intersecção de duas linhas: a primeira tangente ao longo da inclinação da curva e a segunda,

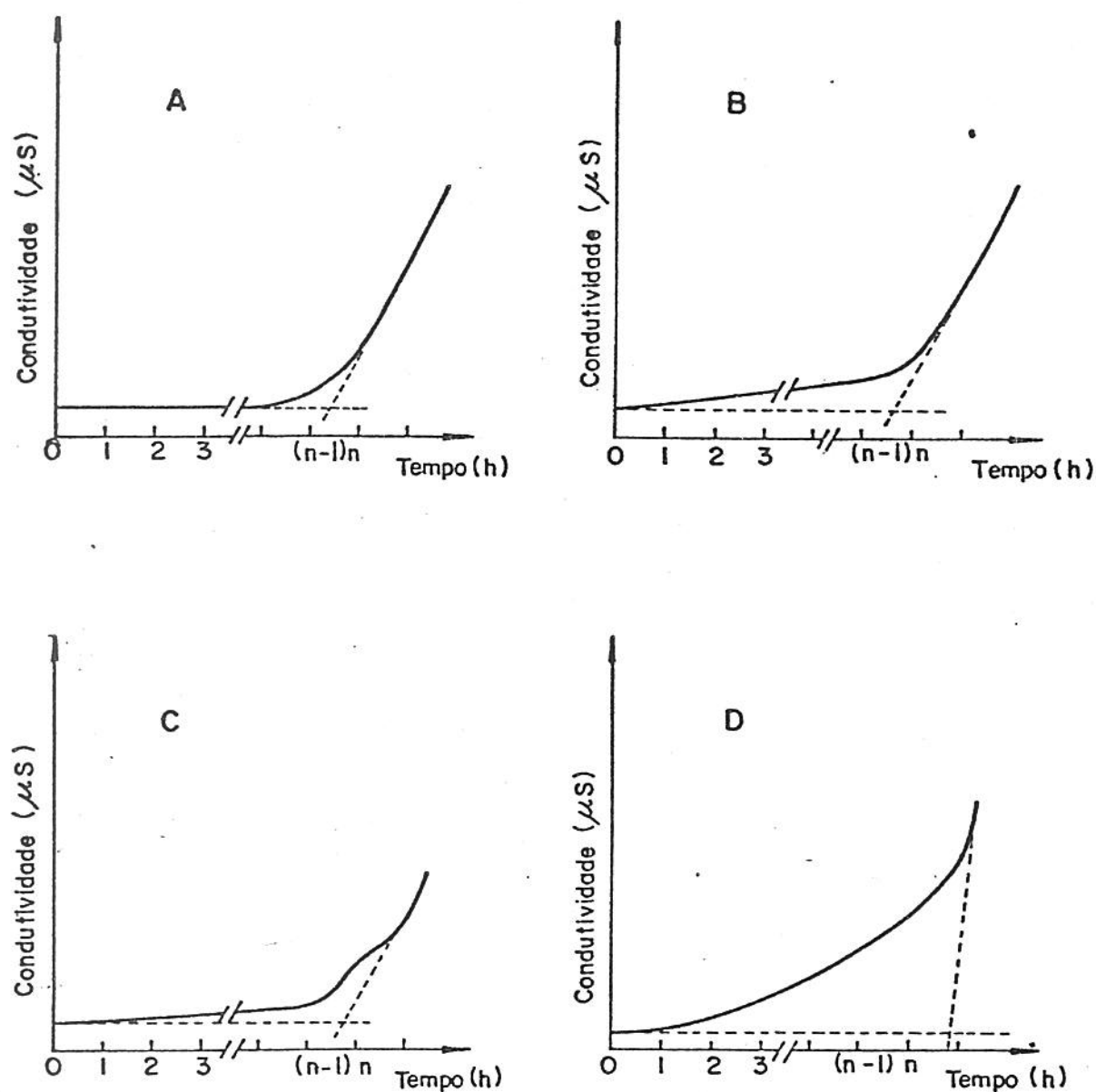


FIGURA 6 - Exemplos de curvas obtidas com o Rancimat e a determinação gráfica do período de indução. Curvas A e B-ideais; curva C - com mais de uma inclinação; curva D com linha de base muito alta. (VAN OOSTEN et alli, 1981)

zero da escala ou pela linha do zero do papel (VAN OOSTEN et alii, 1981).

f.3. Limpeza da Vidraria

Em qualquer teste de determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, a limpeza dos aparelhos e da vidraria utilizada é de extrema importância (ROSSEL, 1983) e os procedimentos adotados normalmente diferem de acordo com as condições do teste e do próprio laboratório de análise.

A AOCS em seu método oficial Cd 12-57 (1986) recomenda um procedimento de limpeza padrão, mas alguns autores como VAN OOSTEN et alii (1981) e DE MAN e DE MAN (1984) recomendam especificamente para o Rancimat o uso de éter de petróleo para uma pré-limpeza e detergentes alcalinos para a completa remoção dos resíduos. A utilização de soluções de ácido crômico e sulfúrico não é recomendada porque íons de cromo residuais poderiam atuar como pró-oxidantes.

As Figuras 7,8,9 e 10 mostram o aparelho Rancimat, sua vidraria correspondente e a disposição normal de funcionamento.

f.4. Usos do Equipamento

Inúmeras aplicações para este equipamento têm sido propostas, entre as quais:

a) Controle de qualidade e de produção.

b) Controle durante a aquisição de matéria-prima.

tratamentos.

d) Investigação dos efeitos da difusão de oxigênio através de materiais de embalagem, com determinações feitas diretamente no produto.

e) Medida da eficiência de antioxidantes e outros aditivos (SYBRON, BRINKMAN, Instruments, Inc., NY, 1983; LOLIGER, 1983).

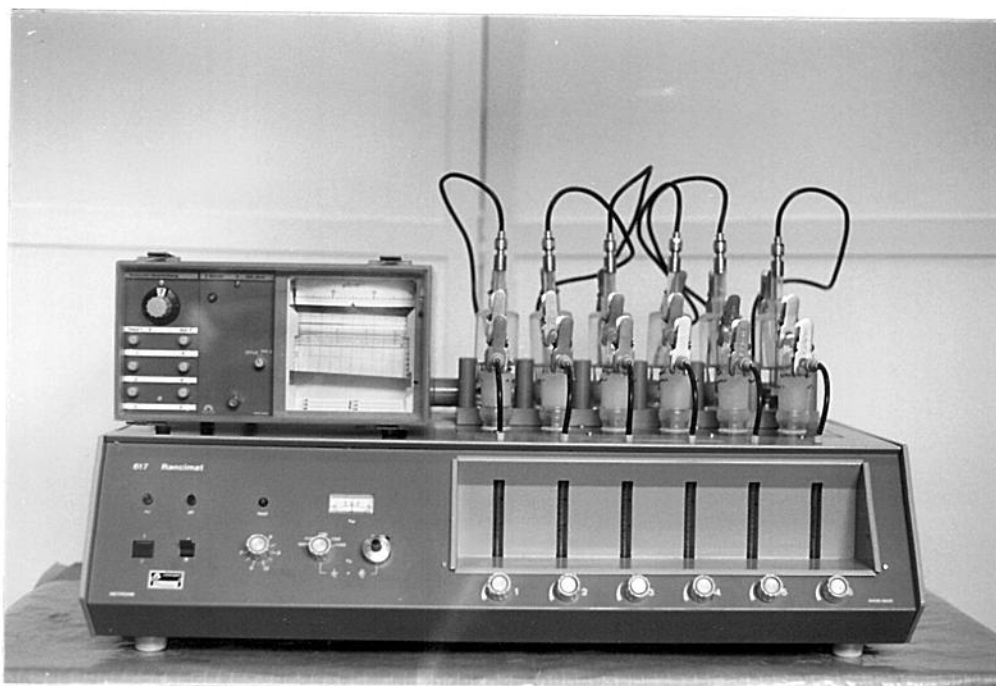


Figura 7 - Vista frontal do Rancimat 617 em sua disposição normal de funcionamento.

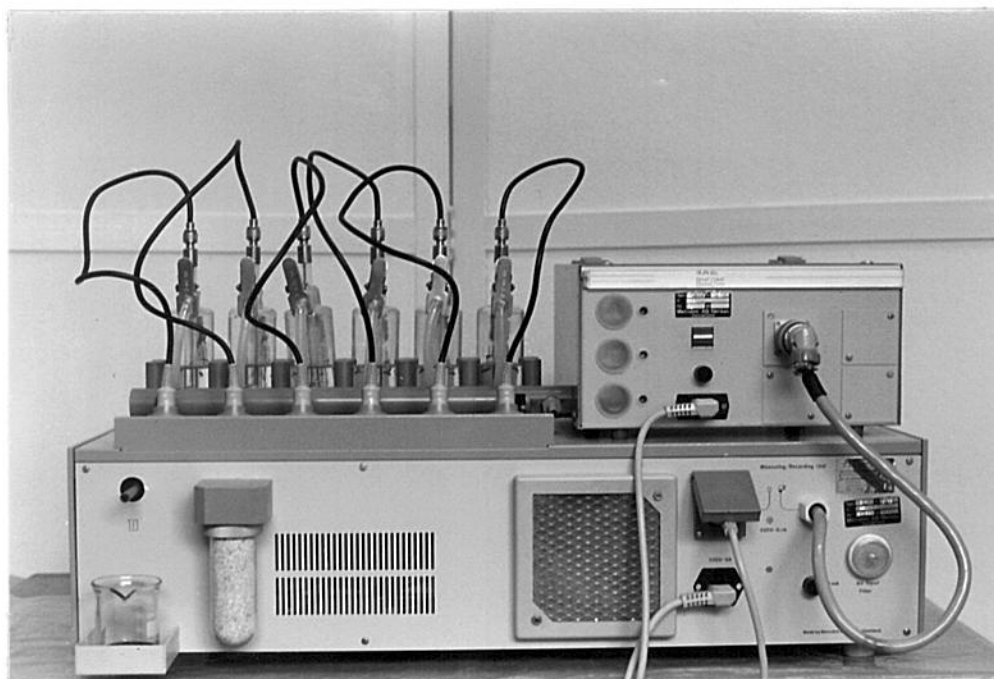


Figura 8 - Vista posterior do Rancimat 617 em sua

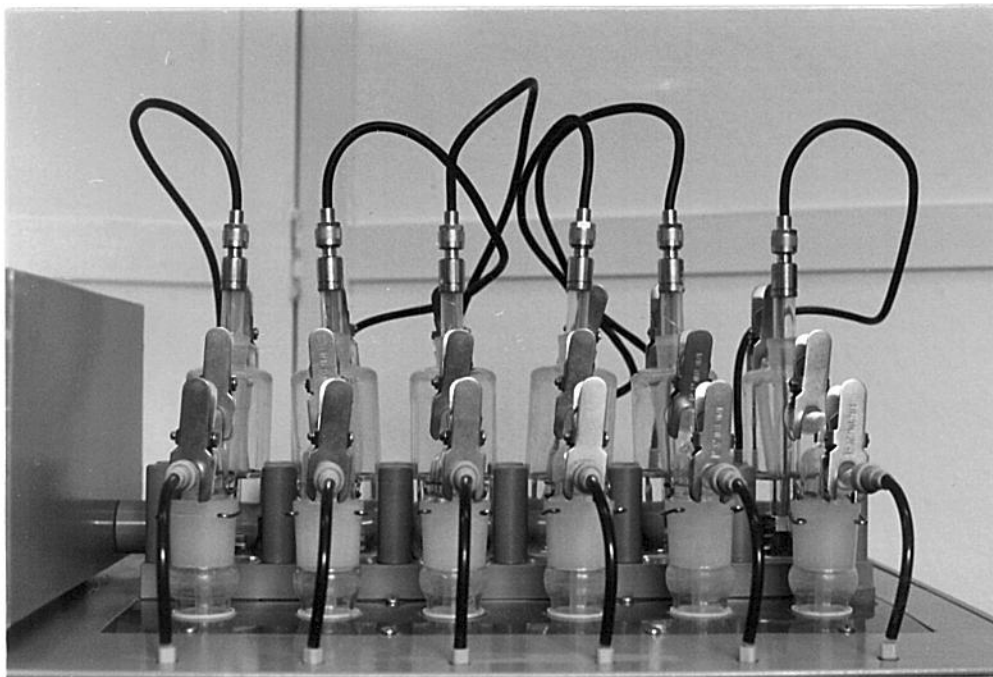


Figura 9 - Detalhe da vidraria utilizada para a determinação do período de indução no Rancimat 617.

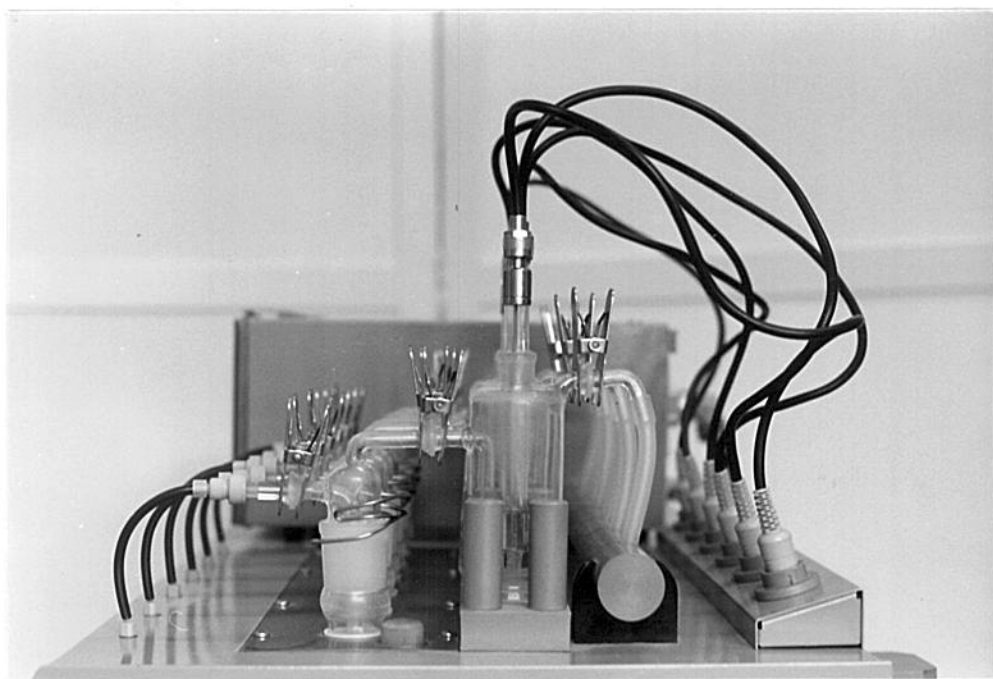


Figura 10 - Vista lateral do Rancimat 617 mostrando o

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1 Matéria-prima

Quatro tipos de óleos vegetais foram utilizados neste trabalho: óleo de soja refinado (amostra não comercial, fornecida pelas Indústrias SANBRA), óleo de amendoim clarificado (amostra não comercial fornecida pela Refinadora de Oleos Brasil), óleo de algodão refinado e óleo de milho refinado (amostras obtidas no comércio local). A codificação usada para as amostras foi a seguinte:

Al = óleo de algodão

Am = óleo de amendoim

S = óleo de soja

M = óleo de milho

As embalagens, latas de 900 ml, foram mantidas em geladeira (8C) e abertas conforme a necessidade.

3.1.2. Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de qualidade P.A e de diferentes procedências : Merck, Ecibra, Mallinckrodt, etc.

3.1.3. Aparelhos e Equipamentos

Além dos utensílios e vidraria normalmente utilizados

decorrer deste trabalho:

- Aparelho Rancimat 617 Metrohm, Herisau.
- Bureta automática Dosimat 655, Metrohm, Herisau.
- Espectrofotômetro UV/VIS, modelo Lambda 3, Perkin-Elmer, de faixa espectral entre 190 e 900 nm.
- Cromatógrafo gasoso, modelo Sigma 3B, Perkin-Elmer.
- Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo 5000, Perkin-Elmer e Printer Sequencer, PRS-10, Perkin-Elmer.
- Refratômetro ABBE 3L, com banho termostaticado MGW-Lauda M3.
- Aparelho Lovibond Tintometer Modelo E.
- Estufa Memmert, com sistema de circulação de ar.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS

a) Determinação do Índice de Peróxido

Foi utilizado neste trabalho, o método oficial Cd 8-53 da AOCS (1986).

b) Determinação do Índice de Anisidina

Foi utilizado o método C - VI 6e, da DGF - Einheitsmethoden (1986). Neste método, a pureza da p-anisidina

é de vital importância. A purificação e cristalização da p-anisidina foi feita da seguinte maneira:

- Dissolver cerca de 4g de p-anisidina impura em água a 80C (sem excesso de água, apenas o suficiente para dissolver a substância). Filtrar em filtro de papel previamente aquecido.

- Resfriar imediatamente o filtrado em banho de gelo e manter sob temperaturas próximas a 0C por no mínimo 4 hs, para total cristalização.

- Filtrar a solução de cristais, usando a água-mãe (coletada após a filtração) como meio de transporte dos cristais restantes.

- Transferir o papel de filtro com o produto purificado para um dessecador a vácuo. Manter nessa condição por aproximadamente 24 hs.

- Recolher os cristais puros e secos e guardar em frasco escuro e local livre de umidade.

A purificação do ácido acético glacial envolveu as seguintes etapas:

- Misturar 5g de permanganato de potássio em 1 litro de ácido. Deixar em contato por 24 hs, agitando ocasionalmente.

- Destilar desprezando cabeça e cauda.

- Secar o destilado com sulfato de sódio anidro, filtrar e guardar o filtrado em local livre de umidade.

c) Matéria Insaponificável

Foi determinada utilizando-se o método oficial Ca 6a-40 da AOCS (1986).

d) Índice de Refração

Foi utilizado para esta determinação o método oficial Cc 7-25 da AOCS (1986).

e) Índice de Saponificação

Foi utilizado o método oficial Cd 3-25 da AOCS (1986).

f) Índice de Iodo

Foi utilizado o método oficial Cd 1-25 da AOCS (1986).

g) Tocoferóis Totais

Nesta determinação utilizou-se o método proposto por CONTRERAS-GUZMAN e STRONG III (1982).

h) Determinação de Cor

Utilizou-se o método oficial Cc 13b-45 da AOCS (1986).

i) Índice de Acidez

Foi utilizado o método oficial Ca 5a-40 da AOCS (1986).

j) Cromatografia Gasosa para a Determinação da Composição em Ácidos Graxos

Para esta determinação seguiu-se o método oficial Ce 1-62 da AOCS (1986). As condições usadas no cromatógrafo foram as seguintes:

- Coluna de aço inox com 1/8" de diâmetro externo e 1.8m de comprimento, empacotada com 15% de DEGS (succinato de dietilenoglicol) sob Cromosorb W (80 a 100 mesh).
- Detector de Ionização de Chama (FID).
- Fluxo de Hidrogênio de 19 mL/min.
- Fluxo de Nitrogênio (gás de arraste) de 30 mL/min.
- Temperatura do injetor = 250C.
- Temperatura da coluna = 190C.
- Temperatura do detector = 250C.
- Quantidade de amostra = 5 microlitros.

A identificação dos ácidos graxos foi feita comparando-se os tempos de retenção dos componentes da amostra com os de padrões de ésteres de ácidos graxos (Standard NU Check - Prep.Inc.) e a quantificação foi feita por normalização interna, obtendo-se a porcentagem de cada componente pela razão da área individual e área total e multiplicando-se por 100. As áreas foram calculadas multiplicando-se a altura do pico pela largura medida na metade da altura.

A preparação das amostras para injeção no cromatógrafo,

acordo com o método rápido proposto por HARTMAN e LAGO (1973).

k) Valor Totox

Foi calculado segundo a equação $2IP + IA$, onde IP = Índice de Peróxido e IA = Índice de Anisidina.

l) Determinação de Metais Cobre e Ferro por Absorção Atômica

Cobre e ferro foram determinados por absorção atômica segundo o método citado por ROWE (1973) para uso em óleos e gorduras e modificado como a seguir:

- Pesar 50g de óleo em erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 50 mL de HCl 7M.

- Agitar por 1h em "shaker".

- Transferir para funil de separação e deixar decantar as fases. Retirar a fase ácida inferior e filtrar em papel de filtro comum.

- Submeter a fase ácida às leituras, com ou sem diluição.

As condições usadas no aparelho de absorção atômica foram:

- Chama de ar/acetileno.

- Lâmpada para ferro: λ = 248.5 nm.

- fenda = 0.2 nm.

- sensibilidade = 0.12ug/mL para

- Lâmpada para cobre: λ = 324.8 nm.
fenda = 0.7 nm
sensibilidade = 0.09ug/mL para
1% de absorção.

m) Método Rancimat

O método Rancimat ainda não é oficial, mas já foi elaborado um documento que descreve detalhadamente o teste e que constitui numa tentativa de oficializá-lo (ISO, 1988). Neste trabalho utilizou-se basicamente os procedimentos citados por FRANK et alii (1982). Usou-se temperaturas compreendidas entre 110 e 140°C, fluxos de ar entre 10 e 20L/h e pesos de amostra de 2,5 e 5,0g. Os voláteis produzidos foram recolhidos sempre em água deionizada.

m.1. Procedimento de limpeza da vidraria

Os frascos de reação (que contém as amostras), as tampas que permitem aeração e os frascos coletores dos voláteis produzidos, requerem uma limpeza especial após cada sessão de análise, como forma de evitar que material polimérico ou qualquer outro tipo de substância residual, venha a interferir na determinação da estabilidade oxidativa de outras amostras em sessões seguintes.

O procedimento de limpeza adotado durante todo o decorrer deste trabalho foi o seguinte:

banho de detergente comum e água quente. Deixar por aproximadamente 4hs.

- Lavar e enxaguar com água corrente em abundância. Em seguida mergulhar a vidraria na primeira solução de limpeza, ou seja, KOH alcoólico a 6% a frio. Nesta solução o tempo de permanência foi de cerca de 6hs sendo o necessário para completa saponificação da gordura residual. Segue-se lavagem com água corrente em grande quantidade.

- Usar então, a segunda solução de limpeza a saber detergente Extran MA 01 Alcalino Merck a 10% em água quente. Tempo de permanência: 10 a 12 hs.

- A lavagem final deve ser feita com água corrente em abundância e água destilada.

- Secar a vidraria em estufa a 110°C.

m.2. Procedimento de limpeza dos eletrodos

Os eletrodos próprios ao uso do Rancimat são de vidro com placas duplas de platina e requerem alguns cuidados especiais para que dados reprodutivos possam ser obtidos.

O seguinte procedimento foi utilizado na manutenção dos eletrodos:

- Antes de qualquer uso, faz-se uma limpeza química das placas de platina, mergulhando-as em solução aquosa de ácido nítrico a 50%, por 2 minutos. O enxágue posterior deve ser feito com água destilada.

mergulha-se as placas de platina em solução sulfocrômica aquecida (50C) por 10 minutos. Enxágua-se com água destilada.

- O ajuste da distância entre as placas de platina deve ser periodicamente realizado. Elas devem manter-se paralelas (7.5 mm de espaço interno).

m.3. Determinação Gráfica do Período de Indução

Todos os períodos de indução, (PI), graficamente determinados neste trabalho a partir de curvas de oxidação, foram obtidos pelo traçado e intersecção de 2 linhas: uma, tangente ao longo do ramo inclinado da curva e outra tangente ao seu ramo horizontal, de acordo com a Figura 11.

3.2.2. Métodos experimentais

a) Estudo da variabilidade experimental do período de indução de óleo de soja determinado através do Rancimat.

O desempenho do Rancimat na determinação do período de indução de óleo de soja foi avaliado considerando-se a temperatura, fluxo de ar e tamanho de amostra como variáveis. Para isso, amostras foram oxidadas no aparelho sob condições combinadas dessas variáveis. Os níveis considerados foram:

Temperatura = 110, 120, 130 e 140C.

Fluxo de ar = 10, 15 e 20 L/h.

Tamanho de amostra = 2,5 e 5,0g.

período de indução foi determinado para cada combinação entre os níveis. O experimento foi considerado como um delineamento fatorial composto por tres fatores (temperatura, fluxo de ar e tamanho de amostra) estudados respectivamente sobre 4, 3 e 2 níveis (SNEDECOR & COCHRAN, 1967).

A variabilidade experimental do período de indução foi avaliada através de técnicas de análise descritiva ou seja, medidas de posicionamento central (média) e de dispersão (desvio padrão e coeficiente de variação). Estudou-se ainda a influência exercida pelos tratamentos usados sobre a determinação do período de indução através da metodologia de superfície de resposta (MSR). Esta metodologia envolve o ajuste de equações matemáticas que permitem a definição e a análise de uma região de interesse, ou seja, é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas usadas na análise de problemas onde as variáveis independentes influenciam a variável dependente ou resposta. O objetivo da MSR pode ser a otimização desta resposta.

A resposta observada, Y , pode ser expressa como uma função das variáveis independentes:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3) + E$$

onde E seria um erro aleatório.

Na maioria dos problemas de MSR a relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida e o primeiro passo é encontrar uma aproximação adequada para a função f . A aproximação da função pode ser através de um modelo de primeira, segunda e até terceira ordem, dependendo do ajuste dos dados em relação à superfície encontrada (BENDER et alii, 1976).

tomado como a variável dependente ou resposta e a temperatura, fluxo de ar e tamanho de amostra como variáveis independentes. Um modelo matemático foi ajustado aos dados do experimento e analisou-se a influência dos tratamentos usados sobre a determinação do período de indução.

Todos os cálculos foram obtidos através da utilização do "software" estatístico SAS ("Statistical Analysis System").

b) Oxidação de óleos no Rancimat e monitoramento da reação com ensaios analíticos

Oleos de algodão, amendoim, soja e milho foram oxidados no Rancimat nas seguintes condições:

Quantidade de amostra = 5g.

Fluxo de ar = 10 L/h

Temperaturas = 110, 120, 130 e 140C.

O tempo total de análise no aparelho, que é característico para cada óleo e cada condição, foi previamente determinado e dividido em 6 partes, cada uma correspondendo a um ponto distinto nas curvas de oxidação. Para cada ponto das curvas e para o ponto zero (amostra sem tratamento no Rancimat) foram feitos ensaios físicos e químicos, retirando-se os tubos de reação do aparelho, um a um após cada tempo característico.

O acompanhamento da reação de oxidação foi feito tanto pela obtenção das curvas no Rancimat (aumento da condutividade), como pela variação verificada para os testes físicos e químicos utilizados, a saber índice de peróxido, índice de anisidina,

acidez. O período de indução foi determinado para cada tipo de óleo e para cada temperatura e teste.

A Figura 11 mostra curvas obtidas com o Rancimat a 110C para óleos de algodão, amendoim, soja e milho. Os pontos marcados correspondem aos tempos característicos usados nos ensaios analíticos, nessa temperatura.

c) Correlação entre Índice de Peróxido Inicial e Período de Indução

Através da mistura de óleos de soja com alto e baixo índice de peróxido (IPa e IPb respectivamente), foram preparadas amostras com diferentes níveis de oxidação. O intervalo obtido para os valores de peróxido inicial foi de 0.27 a 46.78 meq/kg, num total de 126 dados com ou sem repetição. Os óleos de soja de alto índice de peróxido foram obtidos por incubação a 60C, sob aeração. Para efeito do cálculo das quantidades de óleo a serem misturadas, afim de obter-se amostras com índice de peróxido desejado (IPd), as seguintes equações foram utilizadas sempre para $IPa > IPd$:

$$D = A + B \quad \text{e} \quad A = D - B \quad (1)$$

onde D = quantidade de óleo com IP desejado

A = quantidade de óleo com IP alto

B = quantidade de óleo com IP baixo

Como IPd corresponde à média ponderada entre IPa e IPb, tem-se:

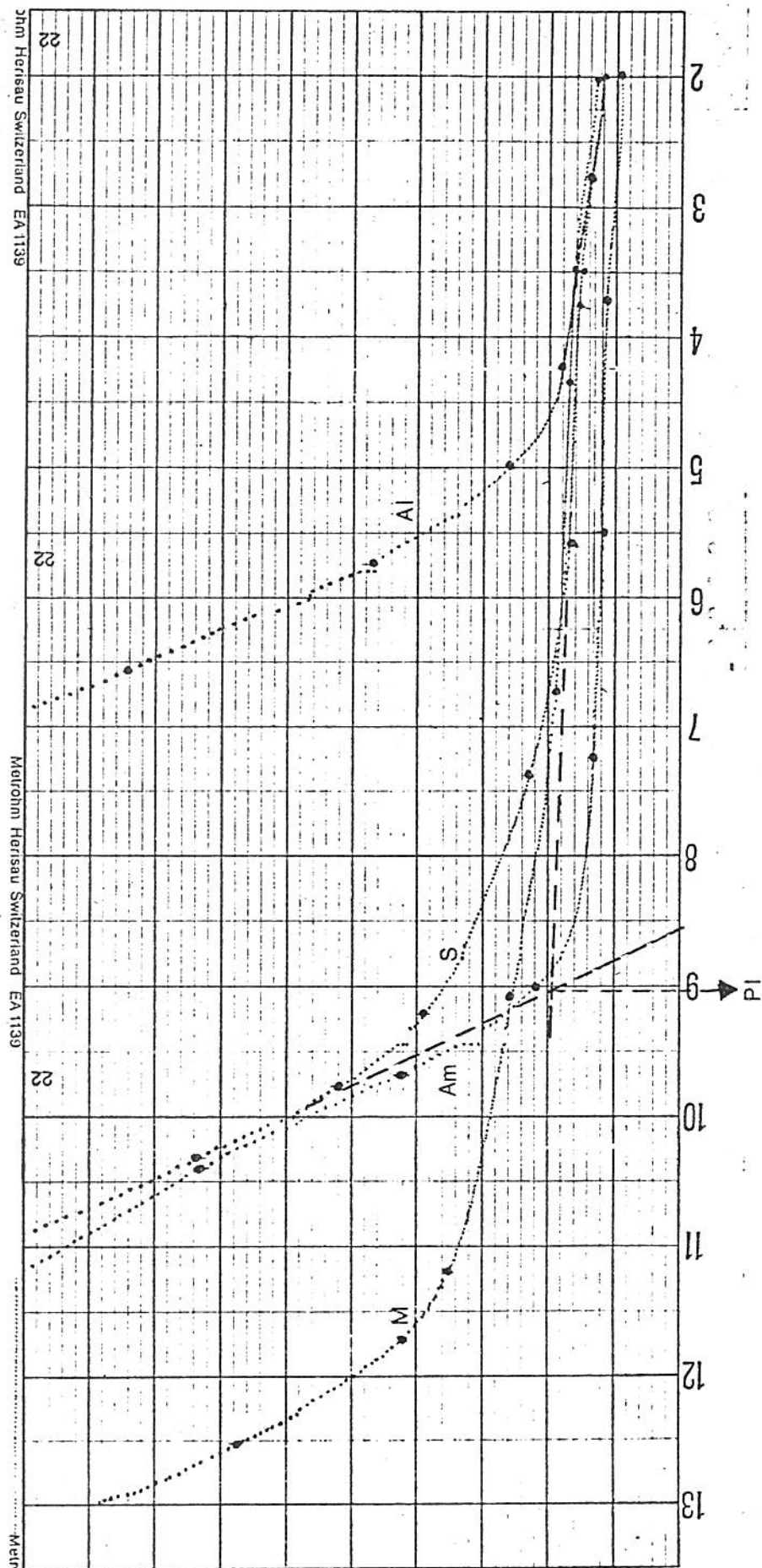


FIGURA 11—Curvas do Rancimat obtidas a 110°C, 10 L/h de ar e 20 mm/h de velocidade do papel: AI= óleo de algodão; Am=óleo de amendoim; S=óleo de soja; M=óleo de milho. PI= 7,05 hs (óleo de soja).

Substituindo-se (1) em (2) tem-se:

$$A = D \frac{(IPd - IPb)}{IPa - IPb} \quad e \quad B = D \frac{(IPa - IPd)}{IPa - IPb}$$

Os períodos de indução de todas as amostras preparadas foram obtidos com o aparelho Rancimat operando nas seguintes condições:

Quantidade de amostra = 2.5g

Temperatura = 110C

Fluxo de ar = 10 L/h

Com o programa estatístico Microtab e por regressão linear determinou-se a correlação existente entre o índice de peróxido inicial (variável independente, X) e o período de indução (PI) (variável dependente, Y). A equação de regressão foi do tipo (ROESSLER & ALDER, 1972):

$$Y = a + bX$$

onde as estimativas de a e b seriam:

$$\hat{a} = \bar{Y} - \hat{b}\bar{X} \quad e \quad \hat{b} = \frac{\sum XY - n \bar{X}\bar{Y}}{\sum X^2 - n \bar{X}^2}$$

para $\bar{Y} = \frac{\sum Y}{n}$ e $\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$

onde n = número de pares de valores de X e Y.

d) Análise sensorial de óleo de soja

de peróxido próximo de zero, foi incubada em frasco escuro e fechado, com pequeno "head space", em temperatura ambiente. A cada mês, durante um total de 189 dias, esta amostra foi sensorialmente analisada em relação a um padrão (óleo de soja sem tratamento ou incubação com índice de peróxido próximo de zero) e em relação a outras amostras do mesmo óleo, tratadas no Rancimat a 110C e 10L/h de fluxo de ar por 1, 2, 3, 4 e 5hs.

As amostras, num total de sete, foram codificadas como a seguir:

Amostra 1 - 1h de tratamento no Rancimat.

Amostra 2 - 2hs de tratamento no Rancimat.

Amostra 3 - 3hs de tratamento no Rancimat.

Amostra 4 - 4hs de tratamento no Rancimat.

Amostra 5 - 5hs de tratamento no Rancimat.

Amostra 6 - amostra padrão, sem tratamento.

Amostra 7 - amostra incubada em temperatura ambiente.

Estas amostras foram apresentadas mensalmente aos provadores para análise sensorial, obedecendo a um delineamento de blocos incompletos para 7 tratamentos com 3 repetições, de acordo com o seguinte plano (COCHRAN & COX, 1957):

Bloco

(1) 1 2 4 (3) 3 4 6 (5) 5 6 1 (7) 7 1 3

(2) 2 3 5 (4) 4 5 7 (6) 6 7 2

outra à tarde, 2 blocos de 3 amostras ou tratamentos diferentes cada um, eram apresentados aos membros do painel. Os atributos sensoriais considerados durante a análise foram: odor, gosto e sabor residual. A identificação de odores e sabores estranhos também foi requerida. Foi usada uma escala estruturada de 1 a 9 para os testes de qualidade e de 0 a 4 para a identificação dos estranhos. A Figura 12 mostra a ficha utilizada pelos provadores. Para cada mês de teste e cada atributo sensorial, foi feita uma tabela de análise de variância (ANOVA) e determinada uma fila de estabilidade através de testes de média.

d.1. Seleção e Treinamento da Equipe

A escolha das pessoas que poderiam fazer parte da equipe de provadores, seguiu basicamente dois critérios: primeiro o interesse no tipo de teste a ser realizado e segundo a atitude em relação ao produto a ser provado. A disponibilidade de tempo para as análises, durante os 6 meses de teste, foi outro fator considerado.

Cerca de 10 pessoas participaram das sessões iniciais de seleção. Nestas sessões várias amostras de óleo de soja, algodão, milho e amendoim, levemente ou fortemente oxidadas, foram apresentadas aos provadores. O objetivo era mostrar as diferenças sensoriais existentes entre as amostras e também familiarizar a equipe quanto à forma de perceber e avaliar os tres atributos considerados. Também discutiu-se o significado do termo rancidez e comparou-se amostras oxidadas com outras não oxidadas, de mesma origem.

Em sessões seguintes trabalhou-se exclusivamente com

ÓLEO

NOME: _____

DATA: _____

Aspire primeiro as amostras e depois prove-as. Faça um X na nota de odor e sabor percebidos de acordo com a escala abaixo. Indique, também, a intensidade dos odores e sabores estranhos que perceber.

Nº DA AMOSTRA									
Escala		Odor	Sabor	Odor	Sabor	Odor	Sabor	Odor	Sabor
Bom	9								
	8								
Não muito bom, mas aceitável	7								
	6								
Não Aceitável	5								
	4								
Desagradável	3								
	2								
Repulsivo	1								

ODOR E SABOR ESTRANHO

1 = fraco

2 = moderado

3 = forte

Nº DA AMOSTRA									
		Odor	Sabor	Odor	Sabor	Odor	Sabor	Odor	Sabor
Manteiga									
Vagem									
Ranço									
Tinta									
Sebo									
Outros _____									

FIGURA 12— Ficha sensorial utilizada durante a pesquisa da oxidação de óleo de soja.

apresentando odores e sabores estranhos foram apresentadas aos provadores. A ficha de controle de análise foi introduzida e solicitou-se aos membros da equipe que atribuísem notas aos óleos de acordo com as escalas estruturadas escolhidas. O uso correto da ficha foi discutido.

Como resultado desta primeira etapa, 8 pessoas foram selecionadas para sessões adicionais de treinamento por mostrarem maior capacidade de distinguir entre amostras conhecidas. Os dados coletados durante a fase de seleção dos provadores não foram estatisticamente trabalhados.

O programa de treinamento foi executado em 3 sessões: uma aberta, em conjunto e duas em cabines individuais. Nessas 3 sessões os provadores analisaram amostras de óleo de soja que haviam sido tratadas no Rancimat a 110C, por diferentes períodos de tempo, de acordo com a codificação indicada anteriormente. Os testes em cabine foram feitos sob luz vermelha e as amostras servidas a 50C, em blocos de 3, num total de 7 blocos (nas sessões de treinamento as amostras 6 e 7 eram iguais pois a incubação não havia sido iniciada). Água morna e miolo de pão branco, oferecidos entre cada amostra, serviram para limpeza bucal.

Os dados coletados durante as sessões em cabine foram analisados estatisticamente. Testes de média indicaram haver uniformidade nas respostas dos provadores mostrando a eficiência do treinamento.

d.2. Apresentação das Amostras

béquers de 50mL e a 50C. Sete blocos de 3 amostras cada um foram analisados a cada mês, de acordo com o plano citado anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos óleos utilizados.

A caracterização dos óleos de algodão, amendoim, soja e milho, feita segundo os métodos físico e químicos anteriormente descritos, é apresentada na Tabela 1. Os resultados obtidos para MI (matéria insaponificável), IR (índice de refração), IS (índice de saponificação), II (índice de iodo) e teor de ferro e cobre, se mostraram coerentes com os valores médios citados na literatura (SWERN, 1964a) e com a legislação brasileira (CNNPA, 1985) para os 4 óleos usados. Os outros itens apresentaram variações maiores em relação às mesmas referências. O óleo de algodão apresentou índice de peróxido (IP) maior que o limite permitido pela legislação e um teor baixo de tocoferóis totais (SWERN, 1964a). O óleo de amendoim apresentou maior acidez, justificada talvez pelo fato de não ser um óleo desodorizado. O óleo de soja mostrou o menor índice de peróxido e o mais alto teor de tocoferóis totais, possuindo quantidade de cobre acima do limite. O óleo de milho apresentou valores similares aos citados na literatura (SWERN, 1964a).

Quanto à coloração, todas as amostras apresentaram-se dentro dos padrões estabelecidos pelas normas sanitárias do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976)

4.2. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos para os óleos de algodão, amendoim, soja e milho é apresentada na Tabela 2. O óleo de

Tabela 1 - Caracterização dos óleos de algodão (Al), amendoim (Am), soja (S) e milho (M).

TESTES*	Al	Am	S	M
IP	13,62	6,63	0,27	1,16
IA	5,70	10,60	5,04	4,94
TOTOX	32,94	23,86	5,68	7,26
MI	2,10	0,67	0,69	1,63
IR	1,4707	1,4692	1,4729	1,4711
IS	199,8	203,6	191,1	193,0
II	107,2	92,9	132,3	107,4
IAC	0,063	0,110	0,055	0,050
TT	38,50	44,30	120,00	71,90
COR	56,5Y/7,0R	14,2Y/0,6R	30,2Y/2,4R	40,0Y/4,0R
Ferro	0,036	0,540	1,497	0,064
Cobre	0,022	0,029	0,277	0,029

- * IP = índice de peróxido (meq/1000g)
 IA = índice de anisidina
 TOTOX = IA + 2IP
 MI = matéria insaponificável (%)
 IR = índice de refração
 IS = índice de saponificação (mg KOH/g)
 II = índice de iodo (g I /100g)
 IAC = índice de acidez (% como ácido oleico)
 TT = tocoferóis totais (mg/100g)
 COR = Y - yellow (amarelo); R - red (vermelho)
 Ferro e Cobre = (ppm)

insaturados, o que corresponde ao menor valor de índice de iodo na Tabela 1. O óleo de soja, pelo contrário, tem maior quantidade de insaturações e portanto, o maior valor de índice de iodo. A porcentagem de cada ácido graxo componente das amostras, corresponde aos valores médios tabelados por BROWN e MORTON (1970) e citados por SWERN (1964a). Algumas variações observadas foram quanto à porcentagem mais elevada de ácido palmítico (C 16:0), presente nos óleos de amendoim, soja e milho e ácido linoleico (C 18:2) no óleo de amendoim, além do baixo teor de ácido oleico (C 18:1) no mesmo óleo.

4.3. Variabilidade Experimental do período de indução (PI) de óleo de soja determinado através do Rancimat.

4.3.1. Análise descritiva

As tabelas 3, 4, 5 e 6 mostram os valores dos períodos de indução de óleo de soja obtidos para cada condição combinada das variáveis temperatura, fluxo de ar e tamanho de amostra.

A velocidade do papel no registrador foi variada de acordo com a temperatura, ou seja, uma velocidade mais baixa é aconselhável para temperaturas mais baixas, pois assim é favorecida a obtenção de curvas mais adequadas à determinação do PI.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos dos óleos de algodão (Al), amendoim (Am), soja (S) e milho (M).

ÁCIDOS GRAXOS (%)	Al	Am	S	M
C 14:0 (mirístico)	1,5	-	-	1,3
C 16:0 (palmítico)	20,3	13,4	15,2	20,3
C 16:1 (palmitoleico)	1,0	-	-	-
C 18:0 (esteárico)	4,4	5,1	3,5	3,6
C 18:1 (oleico)	23,0	34,2	18,7	22,4
C 18:2 (linoleico)	49,8	34,6	55,2	52,3
C 18:3 (linolênico)	-	2,0	7,4	-
C 20:0 (araquídico)	-	2,3	-	-
C 22:0 (behênico)	-	5,9	-	-
C 24:0 (lignocérico)	-	2,5	-	-
% total de saturados	26,2	29,2	18,7	25,3
% total de insaturados	73,8	70,8	81,3	74,7

Tabela 3 - Períodos de indução (h) de óleo de soja obtidos ,através do Rancimat a 110C com fluxo de ar e tamanho de amostra variáveis.

Ensaio	2.5g	2.5g	2.5g	5.0g	5.0g	5.0g
	10L/h	15L/h	20L/h	10L/h	15L/h	20L/h
1	7.65	*	*	7.60	*	*
2	7.40	7.60	7.80	7.63	7.25	7.78
3	7.50	7.50	7.70	7.48	7.30	7.35
4	7.65	7.50	7.80	7.56	7.50	7.55
5	7.40	7.43	7.68	7.55	7.35	7.63
6	7.18	7.38	7.48	7.40	7.08	7.53
7	7.25	7.40	*	*	7.13	7.43

* perda do dado experimental.

Tabela 4 - Períodos de indução (h) de óleo de soja obtidos através do Rancimat a 120C com fluxo de ar e tamanho de amostra variáveis.

Ensaio	2.5g	2.5g	2.5g	5.0g	5.0g	5.0g
	10L/h	15L/h	20L/h	10L/h	15L/h	20L/h
1	3.65	3.65	3.80	3.75	3.63	3.70
2	3.75	3.78	3.88	3.78	3.68	3.78
3	3.75	3.73	3.63	3.73	3.50	3.68
4	3.65	3.45	3.60	3.63	3.63	3.65
5	3.97	3.89	3.88	3.72	3.72	3.88
6	3.73	3.68	3.73	3.68	3.60	3.65

Tabela 5 - Períodos de indução (h) de óleo de soja obtidos através do Rancimat a 130C com fluxo de ar e tamanho de amostra variáveis.

Ensaio	2.5g	2.5g	2.5g	5.0g	5.0g	5.0g
	10L/h	15L/h	20L/h	10L/h	15L/h	20L/h
1	2.14	2.16	2.20	2.04	*	2.19
2	*	*	*	*	*	2.08
3	2.17	2.15	2.20	2.08	2.10	2.05
4	2.14	2.00	2.16	2.08	2.07	2.14
5	2.10	2.18	2.13	2.07	2.08	2.18
6	2.09	2.16	2.16	2.08	2.12	2.02

* perda do dado experimental.

Tabela 6 - Períodos de indução (h) de óleo de soja obtidos através do Rancimat a 140C com fluxo de ar e tamanho de amostra variáveis.

Ensaio	2.5g	2.5g	2.5g	5.0g	5.0g	5.0g
	10L/h	15L/h	20L/h	10L/h	15L/h	20L/h
1	1.25	1.30	1.30	1.25	1.27	1.30
2	1.22	1.22	1.22	1.27	1.23	1.24
3	1.32	1.35	1.33	1.33	1.32	1.37
4	1.33	1.33	1.36	1.28	1.26	1.37
5	1.38	1.29	1.35	1.31	1.25	1.38
6	1.35	*	1.40	1.35	1.33	1.37

* perda do dado experimental.

As Tabelas 7, 8, 9, 10 e 11 apresentam algumas características descritivas relativas ao período de indução de acordo com os níveis assumidos pelos fatores temperatura, fluxo de ar e tamanho de amostra (massa).

A Figura 13 mostra a dispersão dos valores de PI ao redor da média para os 4 níveis do fator temperatura.

Pode-se observar pelos valores de desvio-padrão (DP) apresentados na Tabela 7 e pela Figura 13 que o valor do período de indução apresenta menor variabilidade ao redor da média para os níveis 130 e 140C. As Tabelas seguintes, de números 8, 9, 10 e 11, que indicam as combinações de massa e fluxo usadas em cada temperatura, confirmam esta observação.

A combinação massa = 5.0g e fluxo de ar = 10 L/h apresentou o menor DP e também o menor CV nos níveis 120, 130 e 140C. Para o nível 110C as combinações massa = 2.5g e fluxo de ar = 15L/h e massa = 5.0g e fluxo de ar = 10L/h foram as de menor DP e CV, havendo uma diferença de 3.6% entre elas.

Portanto pelas características descritivas citadas pode-se concluir que o PI apresenta menor variabilidade quando são usadas as temperaturas de 130 e 140C para peso de amostra de 5.0g e fluxo de ar de 10L/h.

4.3.2. Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Como anteriormente mencionado considerou-se o período de indução como variável dependente ou resposta e a temperatura, fluxo de ar e tamanho de amostra como variáveis independentes. Assim, com a metodologia de superfície de resposta investigou-se

Tabela 7 - Valores médios globais do PI de óleo de soja, desvios-padrão (DP) e coeficientes de variação (CV = DP/MÉDIA X 100) para os 4 níveis do fator temperatura.

Temperatura	110C	120C	130C	140C
MÉDIA	7.483	3.710	2.117	1.308
DP	0.178	0.106	0.054	0.052
CV (%)	2.390	2.878	2.574	4.006

Tabela 8 - Valores médios de PI de óleo de soja, desvios-padrão (DP) e coeficientes de variação (CV = DP/MÉDIA X 100) para as combinações de massa e fluxo usadas a 110C.

MASSA (g)	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0
FLUXO (L/h)	10	15	20	10	15	20
MÉDIA	7.432	7.468	7.692	7.536	7.268	7.545
D.P	0.181	0.081	0.130	0.084	0.152	0.150
C.V	2.443	1.092	1.701	1.115	2.098	2.000

Tabela 9 - Valores médios de PI de óleo de soja, desvios-padrão (DP) e coeficientes de variação ($CV = DP/MÉDIA \times 100$) para as combinações de massa e fluxo usadas a 120C.

MASSA (g)	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0
FLUXO (L/h)	10	15	20	10	15	20
MÉDIA	3.750	3.696	3.753	3.715	3.626	3.723
D.P	0.117	0.147	0.121	0.053	0.075	0.090
C.V	3.128	3.989	3.231	1.431	2.075	2.430

Tabela 10 - Valores médios de PI de óleo de soja, desvios-padrão (DP) e coeficientes de variação ($CV = DP/MÉDIA \times 100$) para as combinações de massa e fluxo usadas a 130C.

MASSA (g)	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0
FLUXO (L/h)	10	15	20	10	15	20
MÉDIA	2.128	2.130	2.170	2.070	2.092	2.110
D.P	0.032	0.073	0.030	0.017	0.022	0.070
C.V	1.537	3.449	1.382	0.836	1.059	3.337

Tabela 11 - Valores médios de PI de óleo de soja, desvios-padrão (DP) e coeficientes de variação ($CV = DP/MÉDIA \times 100$) para as combinações de massa e fluxo usadas a 140C.

MASSA	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0
FLUXO (L/h)	10	15	20	10	15	20
MÉDIA	1.308	1.298	1.326	1.298	1.276	1.338
D.P	0.061	0.049	0.061	0.038	0.039	0.056
C.V	4.672	3.828	4.662	2.939	3.120	4.211

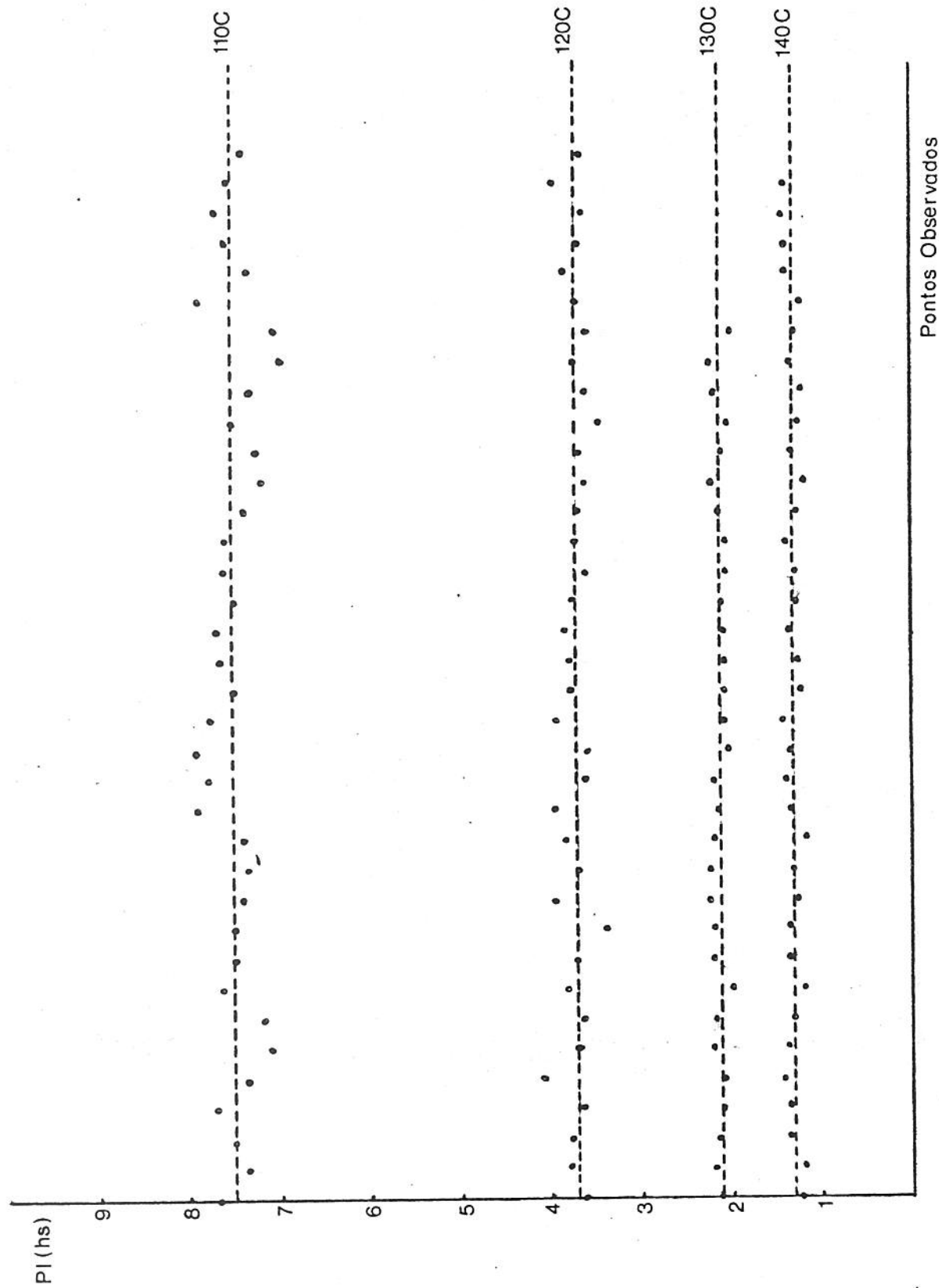


FIGURA 13— Dispersão dos valores de PI ao redor da média para os 4 níveis do fator temperatura.

fornecidos pelo Rancimat. Primeiramente foi ajustado um modelo matemático quadrático, através do qual observou-se a não interferência do fator massa (ou tamanho de amostra). Um segundo modelo quadrático foi testado sem considerar este fator e os resultados foram mais razoáveis. Mas o que melhor se ajustou aos dados da variável resposta PI foi o seguinte modelo cúbico, que não considera o fator massa como interferente:

$$PI = 585.45 - 12.73T - 0.07F + 0.09T^2 + 0.002F^2 - 0.0002T^3$$

onde T = temperatura e F = fluxo de ar

Observa-se nesse modelo, que a temperatura exerce maior efeito sobre a determinação do PI pelo Rancimat que o fluxo de ar (pelo fator cúbico no último termo da equação).

Na Tabela 12 é apresentada a ANOVA (análise de variância) correspondente ao modelo matemático. Nos testes de significância, admite-se a hipótese de nulidade, ou seja, admite-se à princípio que os tratamentos estudados não interferem significativamente no experimento. Essa hipótese deve ser aceita ou não. Se $Pr > F$ for um valor muito pequeno, então a probabilidade de que a hipótese de nulidade seja verdadeira é muito pequena e portanto existe a influência do fator considerado. A Figura 14 mostra o gráfico da superfície ajustada à variável PI em função da temperatura e do fluxo de ar.

O coeficiente de correlação (r) encontrado para o ajuste foi 0.999. Este valor indica que o modelo cúbico escolhido está adequadamente ajustado à superfície mostrada na Figura 14.

observa-se ainda que o modelo cúbico apresentado pode

Tabela 12 - ANOVA (análise de variância) correspondente ao modelo matemático cúbico determinado através da metodologia de superfície de resposta (MSR).

FONTE	GL	VALOR F	Pr > F
TEMP	1	62041.47	0.0
FLUXO	1	15.70	0.0001
TEMP*TEMP	1	6728.73	0.0
FLUXO*FLUXO	1	21.12	0.0001
TEMP*TEMP*TEMP	1	269.81	0.0001

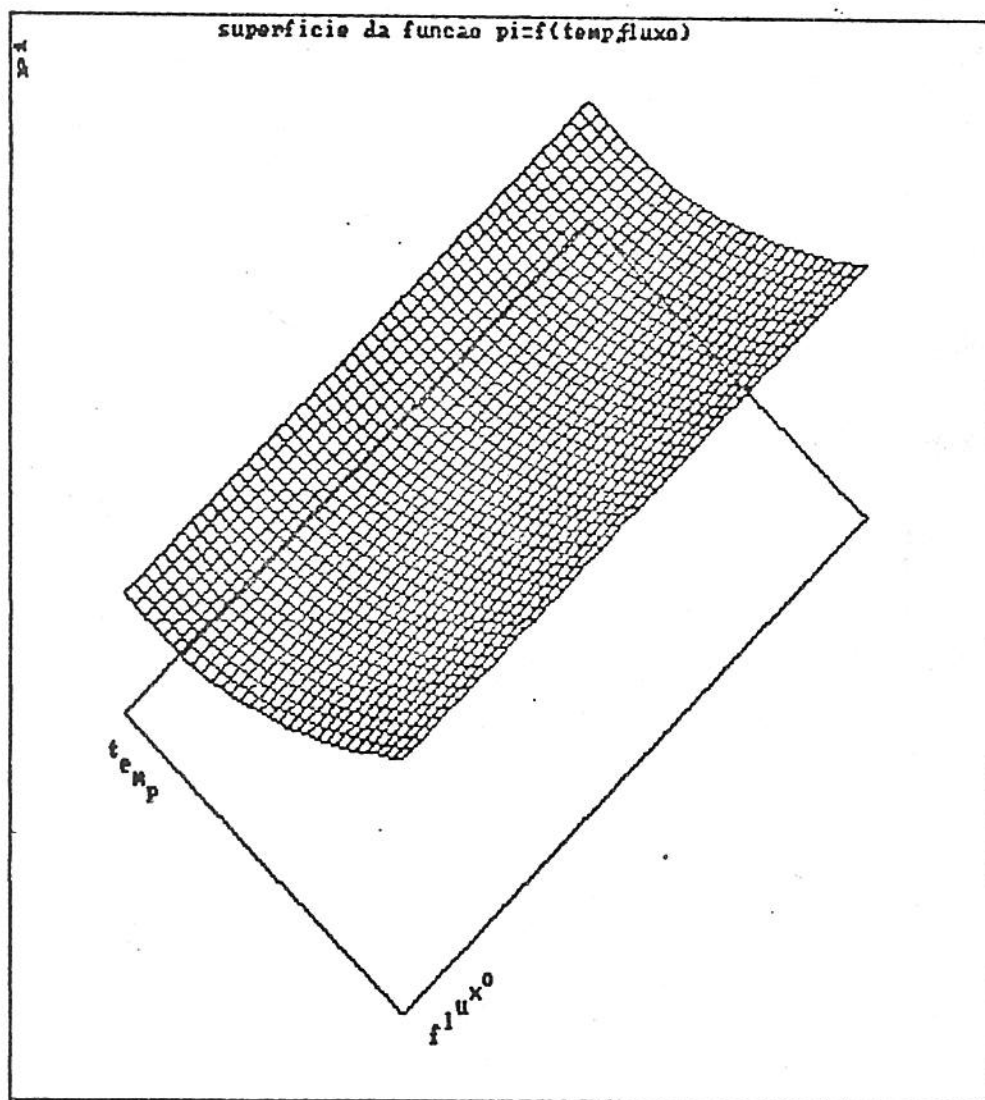


FIGURA 14 – Gráfico da superfície de resposta ajustada à variável PI (período de indução) em função da temperatura e do fluxo de ar.

intermediários dentro dos limites de temperatura e fluxo de ar considerados, isto para óleos de soja que apresentem características iguais às da amostra que foi utilizada neste experimento.

O formato das curvas obtidas através do Rancimat influi muito na facilidade de determinação do PI. Embora não tenha sido incluído nas análises estatísticas, este fator deve ser considerado quando da escolha das condições de trabalho no aparelho. Assim, a expectativa do autor decorrente das facilidades da determinação gráfica do PI, seria de que as temperaturas de 110 e 120°C teriam menor influência na sua variabilidade. Contudo, os resultados estatísticos que contrariam as hipóteses iniciais de trabalho, foram obtidos quando os experimentos conduzidos nas temperaturas citadas se encontravam num estágio muito avançado para permitir um reinício dos mesmos. Por isso, na sequência dos trabalhos, foram utilizadas condições experimentais fora da recomendação estatística, levando-se em conta, porém, que mesmo havendo um maior desvio-padrão entre as temperaturas usadas, os valores obtidos para 110 e 120°C são bastante baixos em relação às médias globais de PI. O formato das curvas também foi considerado

Cabe ainda aclarar que no modelo mais recente do Rancimat, o cálculo do PI é automático, o que elimina essas fontes experimentais de erro (METROHM, 1988).

4.4. Monitoramento da reação de oxidação através de determinações analíticas.

soja e milho em cada temperatura de oxidação foram: índice de peróxido, índice de anisidina, valor TOTOX, índice de refração, índice de iodo e índice de acidez. Os dados obtidos constam do anexo 1.

Os tempos característicos de aquecimento no Rancimat usados para a execução desses testes, estão mostrados nas tabelas 13, 14, 15 e 16. O tempo zero, em todos os casos, corresponde às amostras sem tratamento térmico. A disposição obtida para as curvas em relação ao eixo do tempo, a 110C, pode ser observada na Figura 11. O óleo de algodão apresentou um tempo de oxidação menor e o óleo de milho um tempo de oxidação maior. Os óleos de soja e amendoim apresentaram resultados intermediários.

Essa ordem ou fila de estabilidade, que se manteve para as outras temperaturas utilizadas, é dependente das características iniciais das amostras e se revela também pelo tempo total de análise que é sempre menor e maior respectivamente para os óleos de algodão e milho.

Tabela 13 - Tempo de aquecimento de óleos vegetais no Rancimat a 110C usados nos ensaios analíticos.

Óleos	Tempo de aquecimento (min)					
	Tubos					
	1	2	3	4	5	6
Algodão	48,0	90,0	135,0	180,0	225,0	275,0
Amendoim	105,0	210,0	315,0	421,0	463,0	505,0
Soja	108,0	216,0	324,0	432,0	465,0	496,0
Milho	142,0	284,0	426,0	551,0	581,0	631,0

Tabela 14 - Tempo de aquecimento de óleos vegetais no Rancimat a 120C usados nos ensaios analíticos.

Óleos	Tempo de aquecimento (min)					
	Tubos					
	1	2	3	4	5	6
Algodão	24,5	49,0	73,5	98,0	127,0	166,5
Amendoim	57,0	114,0	171,0	228,0	258,0	339,0
Soja	58,0	116,0	174,0	233,0	273,0	316,0
Milho	75,0	150,0	225,0	300,0	355,0	415,0

Tabela 15 - Tempo de aquecimento de óleos vegetais no Rancimat a 130C usados nos ensaios analíticos.

Óleos	Tempo de aquecimento (min)					
	Tubos					
	1	2	3	4	5	6
Algodão	16,0	32,0	48,0	62,5	122,5	146,5
Amendoim	29,5	59,0	88,5	118,0	158,0	198,0
Soja	30,0	60,0	90,0	120,0	165,0	210,0
Milho	40,0	80,0	120,0	162,0	222,0	282,0

Tabela 16 - Tempo de aquecimento de óleos vegetais no Rancimat a 140C usados nos ensaios analíticos.

Óleos	Tempo de aquecimento (min)					
	Tubos					
	1	2	3	4	5	6
Algodão	10,5	21,0	31,5	42,0	63,0	85,0
Amendoim	19,0	38,0	57,0	74,5	109,5	137,5
Soja	20,0	38,0	59,0	90,0	120,0	150,0
Milho	23,0	46,0	69,0	93,5	128,5	160,0

4.4.1. Variação do Índice de Peróxido com o tempo de oxidação no Rancimat.

As Figuras 15, 16, 17 e 18 indicam que o índice de peróxido aumentou com o aumento do tempo de oxidação no Rancimat para todas as amostras e temperaturas usadas e que a temperatura teve efeito direto sobre a taxa de produção e acúmulo de peróxidos bem como sobre sua decomposição (vide mudança de inclinação das curvas para os óleos de algodão, soja e milho a 130C e para todas as amostras a 140C, perto dos valores máximos de peróxido).

Embora uma comparação entre os óleos seja mais difícil pela diferença observada nos seus tempos de análise, pode-se constatar que o comportamento dessas curvas está de acordo com as teorias existentes à respeito, que consideram os peróxidos como produtos primários de reação, que se acumulam no sistema e que sendo instáveis podem ser decompostos de várias maneiras (FRANKEL, 1983; GUNSTONE & NORRIS, 1983a).

Os valores máximos de peróxido atingidos decresceram com o aumento da temperatura em todos os casos (maior taxa de reação e portanto acúmulo e decomposição acelerados) e foram muito mais rapidamente alcançados para o óleo de algodão que apresentava inicialmente um valor de peróxido maior que o permitido por legislação e um baixo teor de tocoferóis totais. Esses fatores encurtaram seu tempo de análise, afetando sua resistência à oxidação.

O óleo de milho, ao contrário, apresentou os maiores tempos totais de análise devido às suas características iniciais

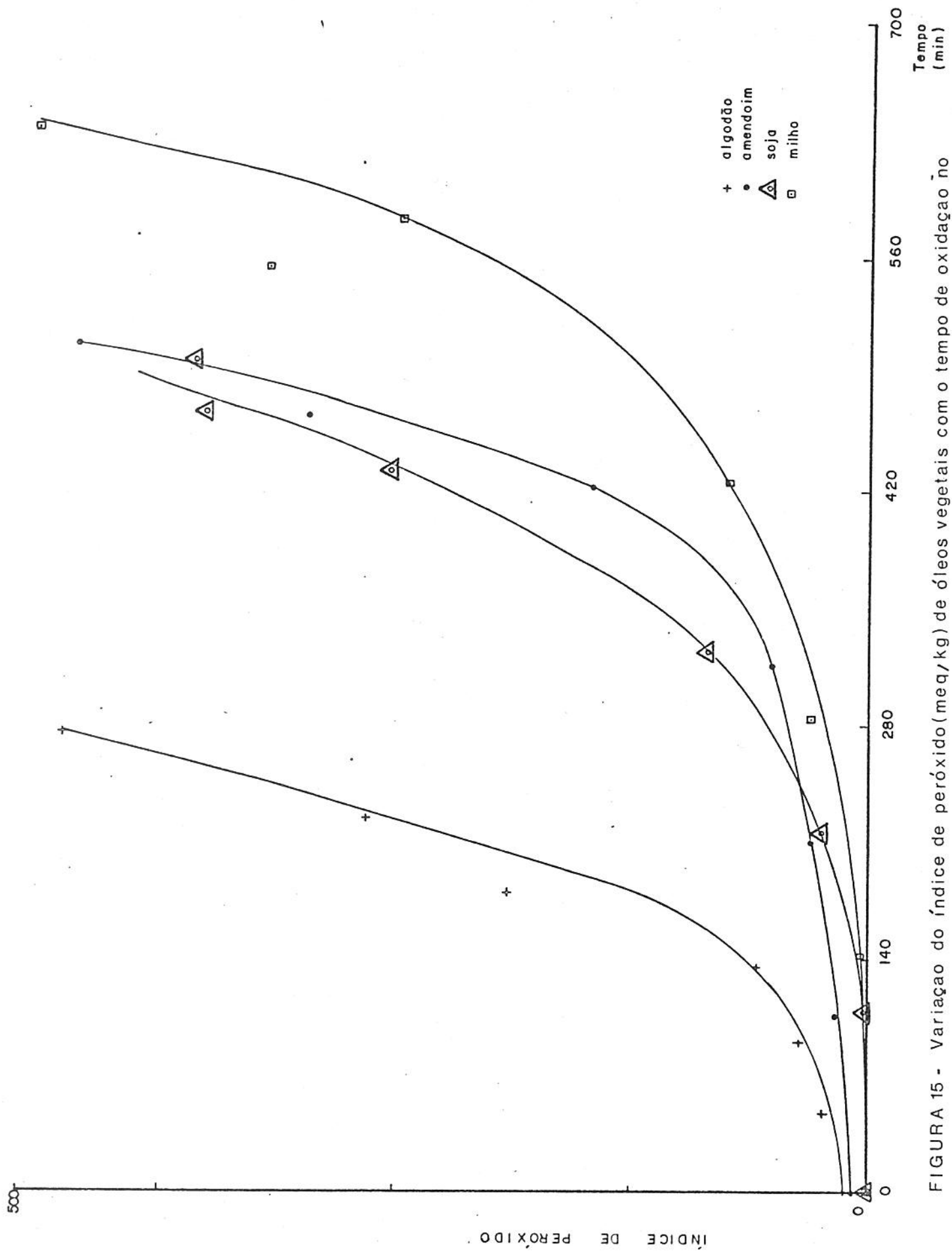


FIGURA 15 - Variação do índice de peróxido (meq/kg) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110°C.

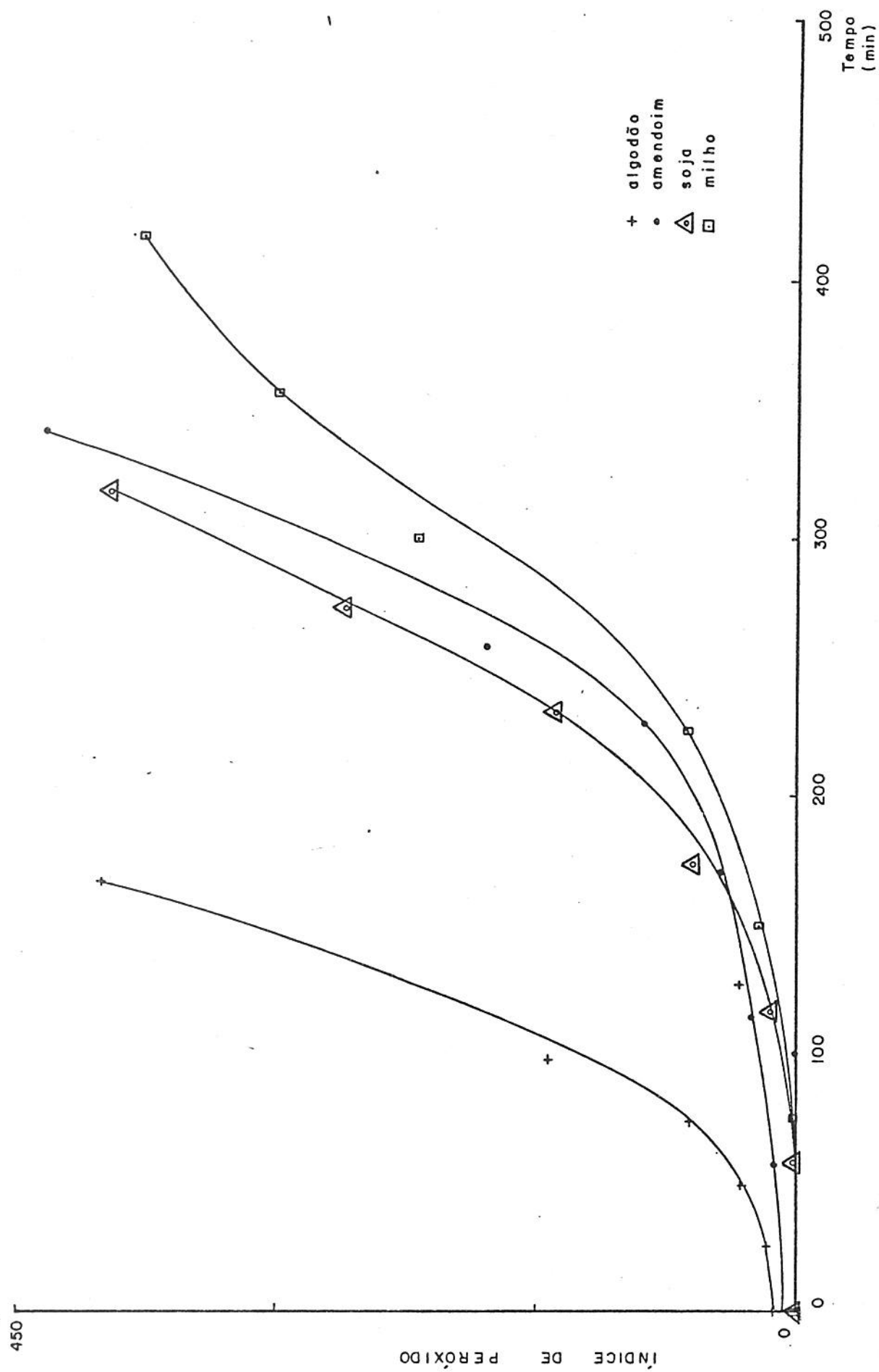


FIGURA 16 - Variação do índice de peróxido (meq/kg) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120°C.

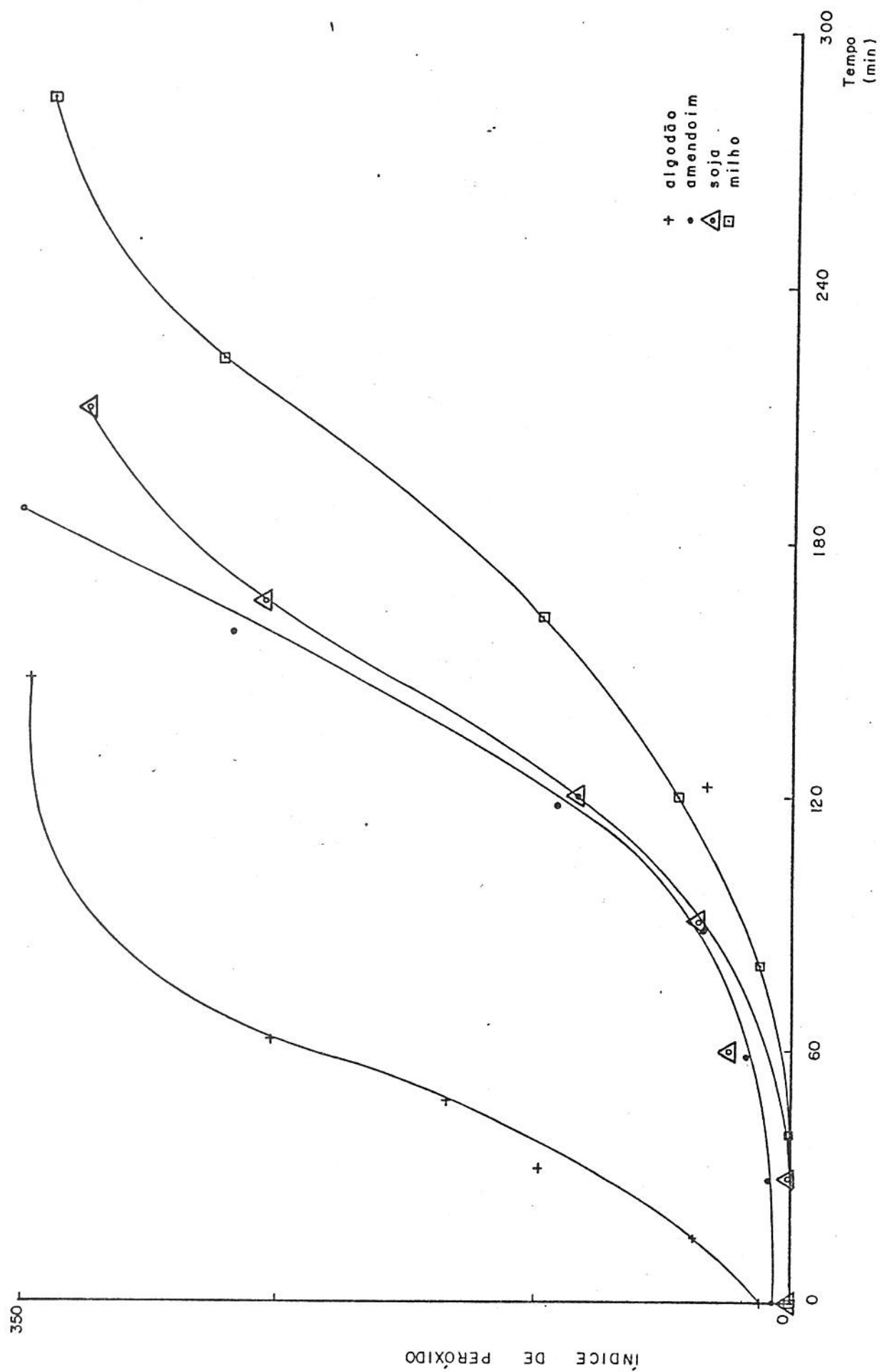


FIGURA 17 - Variação do índice de peróxido (meq/kg) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130C.

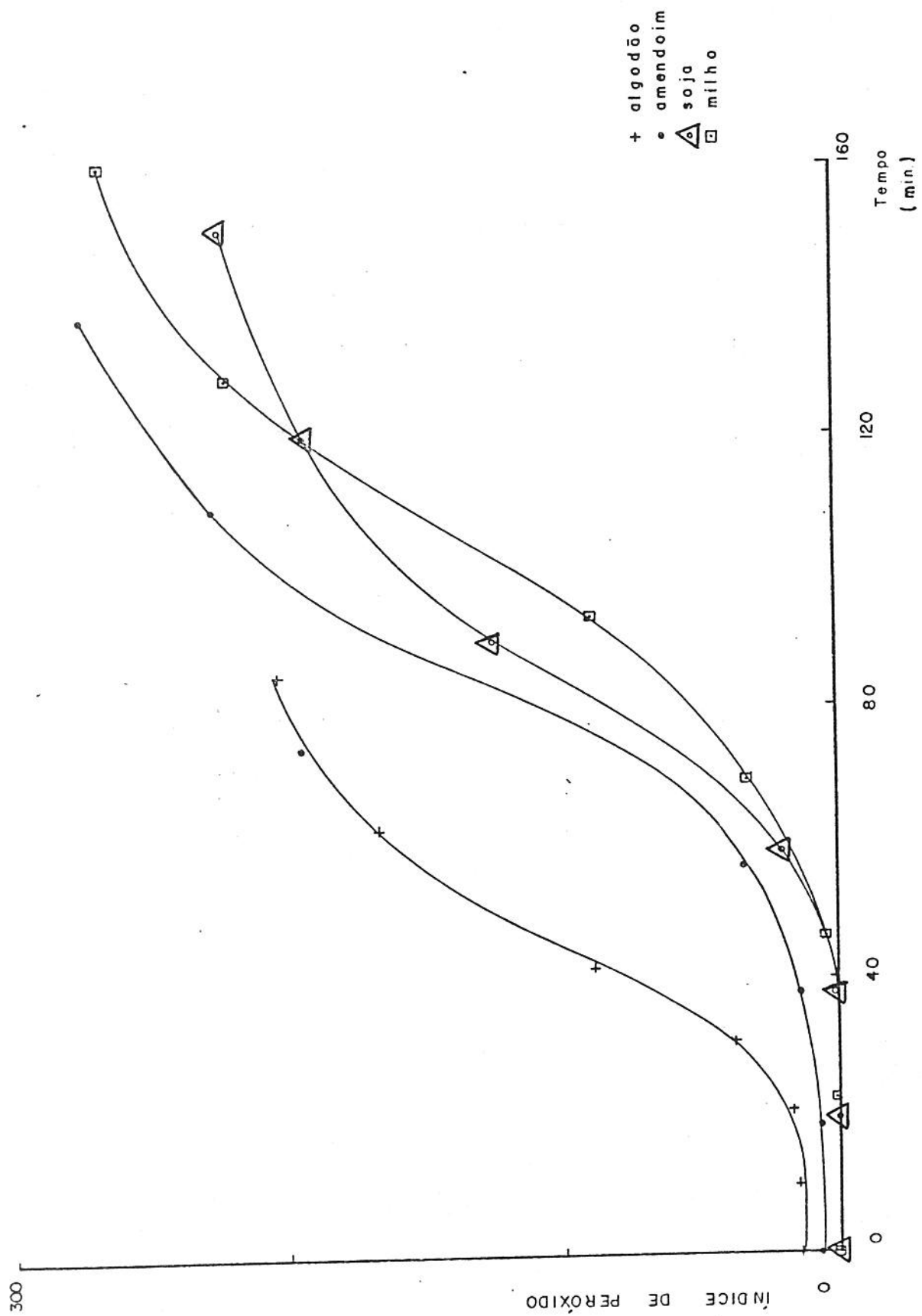


FIGURA 18 — Variação do índice de peróxido (meq/kg) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140°C.

similares quanto à resistência à oxidação, atingindo valores máximos de peróxido em tempos não muito diferentes (vide tabelas de tempo de aquecimento no Rancimat).

As curvas de índice de peróxido obtidas neste primeiro ensaio, evidenciaram a importância das características iniciais das amostras sobre sua resistência à oxidação e deram uma idéia à respeito da influência exercida por essas características sobre o desenvolvimento das reações oxidativas.

4.4.2. Variação do Índice de Anisidina com o tempo de oxidação no Rancimat.

Os compostos secundários originados da decomposição dos hidroperóxidos que foram formados e acumulados durante a etapa de propagação da reação, podem ser determinados pelo índice de anisidina (GUNSTONE & NORRIS, 1983b). Assim pelas curvas das Figuras 19, 20, 21 e 22, pode-se observar um aumento do índice de anisidina em relação ao tempo de oxidação no Rancimat, para todas as amostras. Elas indicam também que compostos secundários, do mesmo modo que os peróxidos, se acumularam no sistema até um início de decomposição. O efeito da temperatura também foi observado. Desta forma, a 110C aparentemente só ocorreu a formação desses compostos; a 120C um início de decomposição pode ser observado para os óleos de amendoim, soja e milho para valores de anisidina próximos de 50. Já a 130C verificou-se a decomposição de forma mais consistente para um índice de anisidina máximo obtido de 55. Este valor, juntamente com a temperatura, pareceu representar um ponto crítico na degradação dos compostos secundários em todas as amostras analisadas. A 140C uma mesma tendência de decomposição foi observada para os óleos

Segundo ODUMOSU et alii (1979) as variações que ocorrem com o índice de anisidina durante a reação de oxidação de óleos vegetais estão relacionadas com a sensibilidade do teste pois embora ele determine aldeídos, - insaturados é mais sensível e específico para 2,4 - dienais que são compostos produzidos de forma limitada dentro das muitas classes de substâncias secundárias produzidas.

Como a composição em ácidos graxos dos óleos utilizados nesta pesquisa é bem característica, a produção desses aldeídos provavelmente é bem específica, diferindo de amostra para amostra em cada condição observada. Isto explicaria talvez o fato de não ter sido observado um início de degradação dos compostos secundários para o óleo de algodão a 120C e o comportamento das curvas dos óleos de algodão e milho a 140C.

Outra consideração seria que os termos "decomposição e degradação" usados para descrever o comportamento oxidativo das amostras nem sempre são perfeitamente corretos. Isto porque aldeídos de até 6 átomos de carbono destilam em temperaturas inferiores a 140C (MORRISON & BOYD, 1973). Desta forma os compostos aldeídicos, - insaturados sensíveis ao teste de anisidina podem desaparecer tanto por destilação como pela sua oxidação a ácidos.

Com as curvas obtidas pela variação do índice de anisidina, evidenciou-se mais uma vez, que o óleo de algodão, seguido dos óleos de amendoim, soja e milho, foi o que apresentou menor estabilidade, atingindo valores máximos de anisidina em intervalos de tempo mais reduzidos.

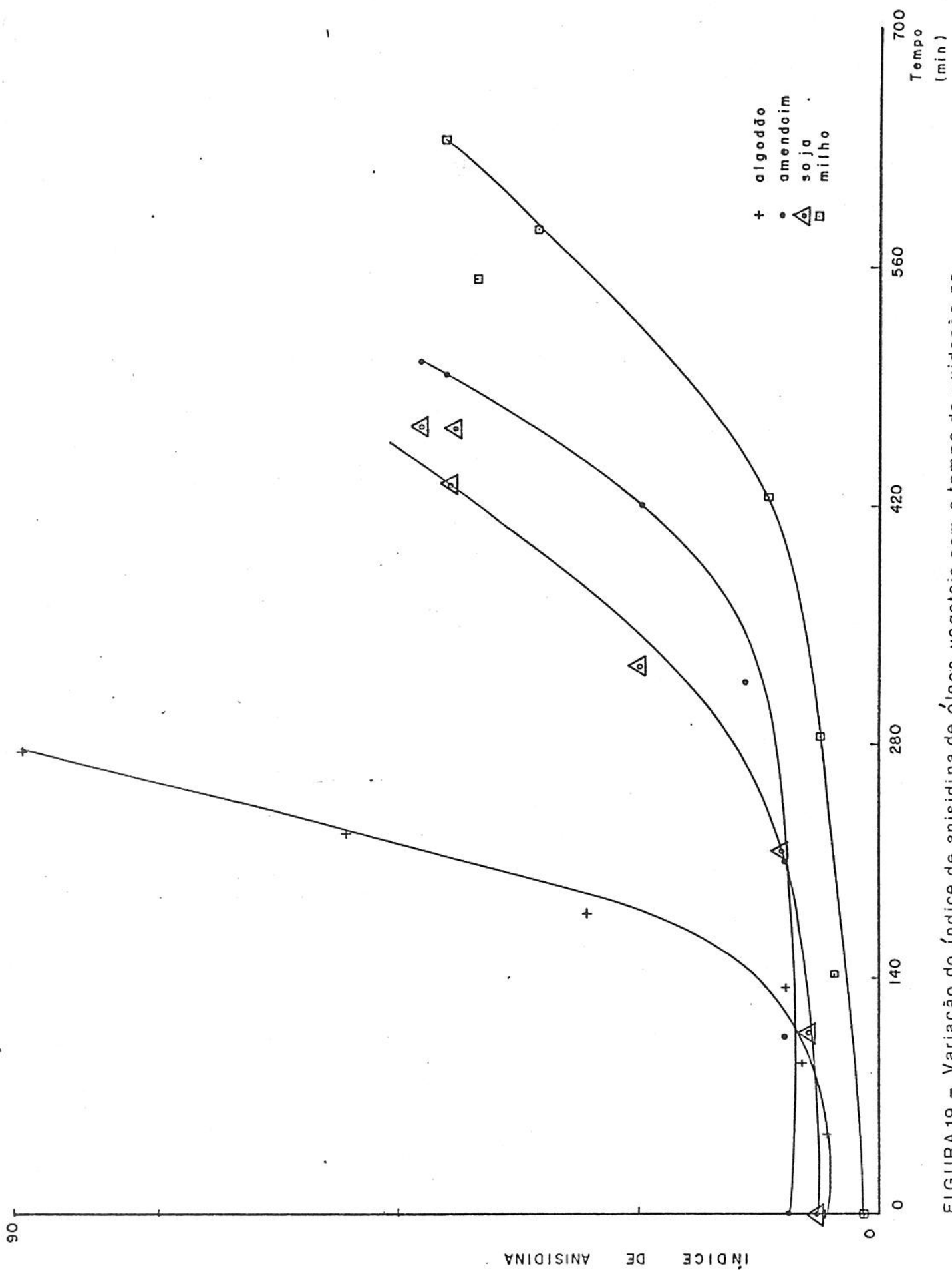


FIGURA 19 - Variação do índice de anisidina de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110°C.

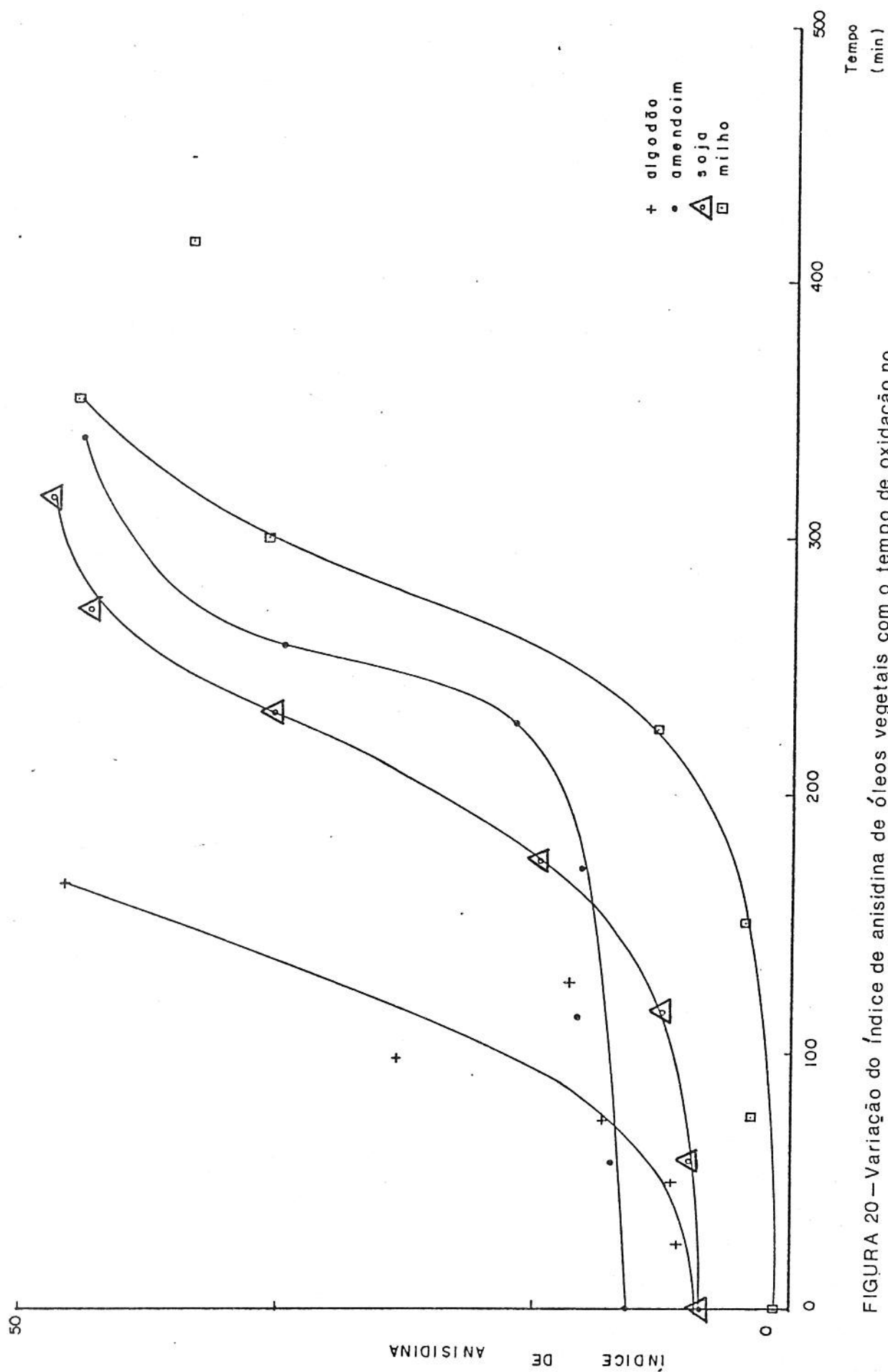


FIGURA 20 — Variação do índice de anisidina de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120°C.

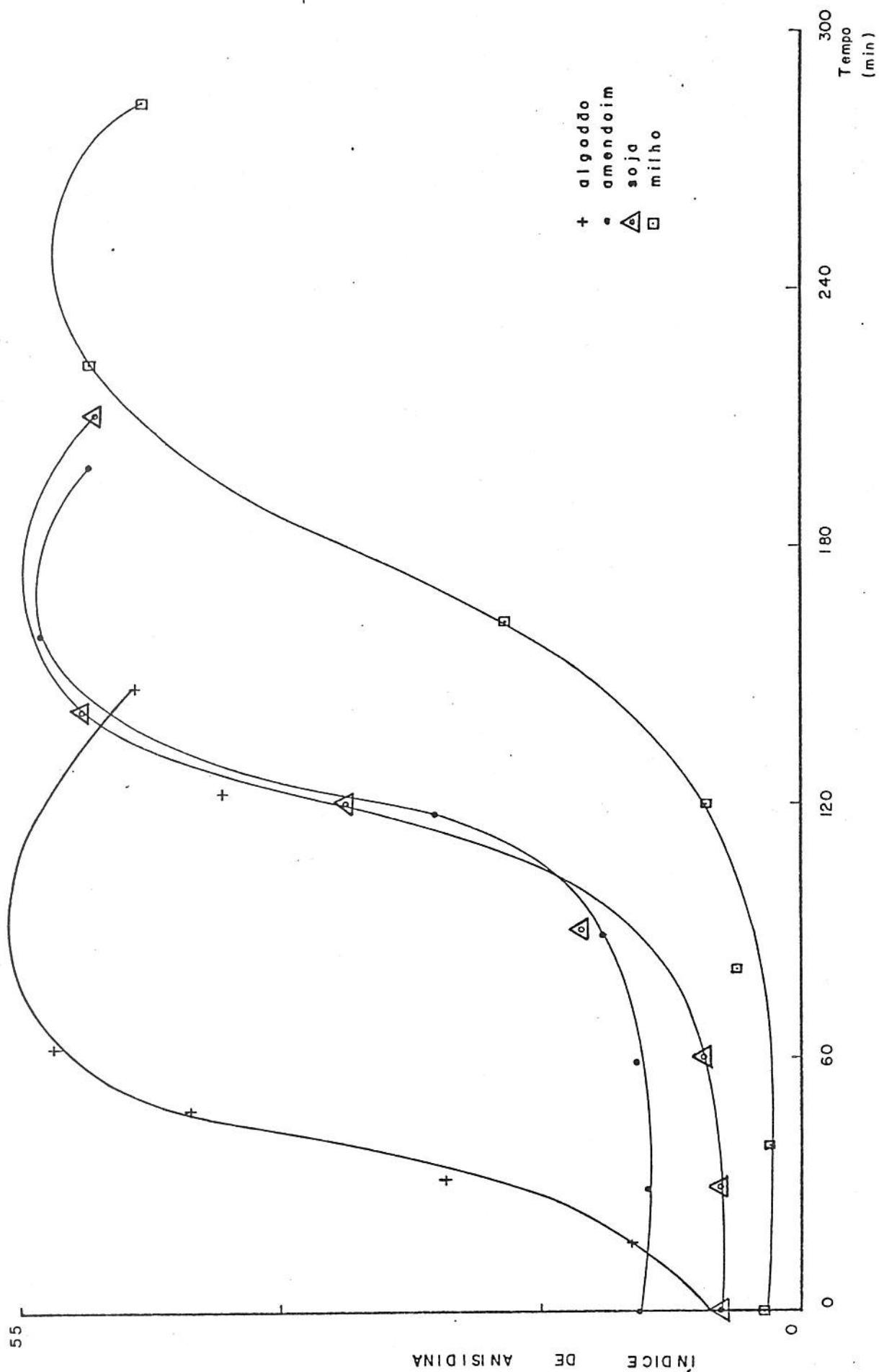


FIGURA 21 - Variação do índice de anisidina de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130°C.

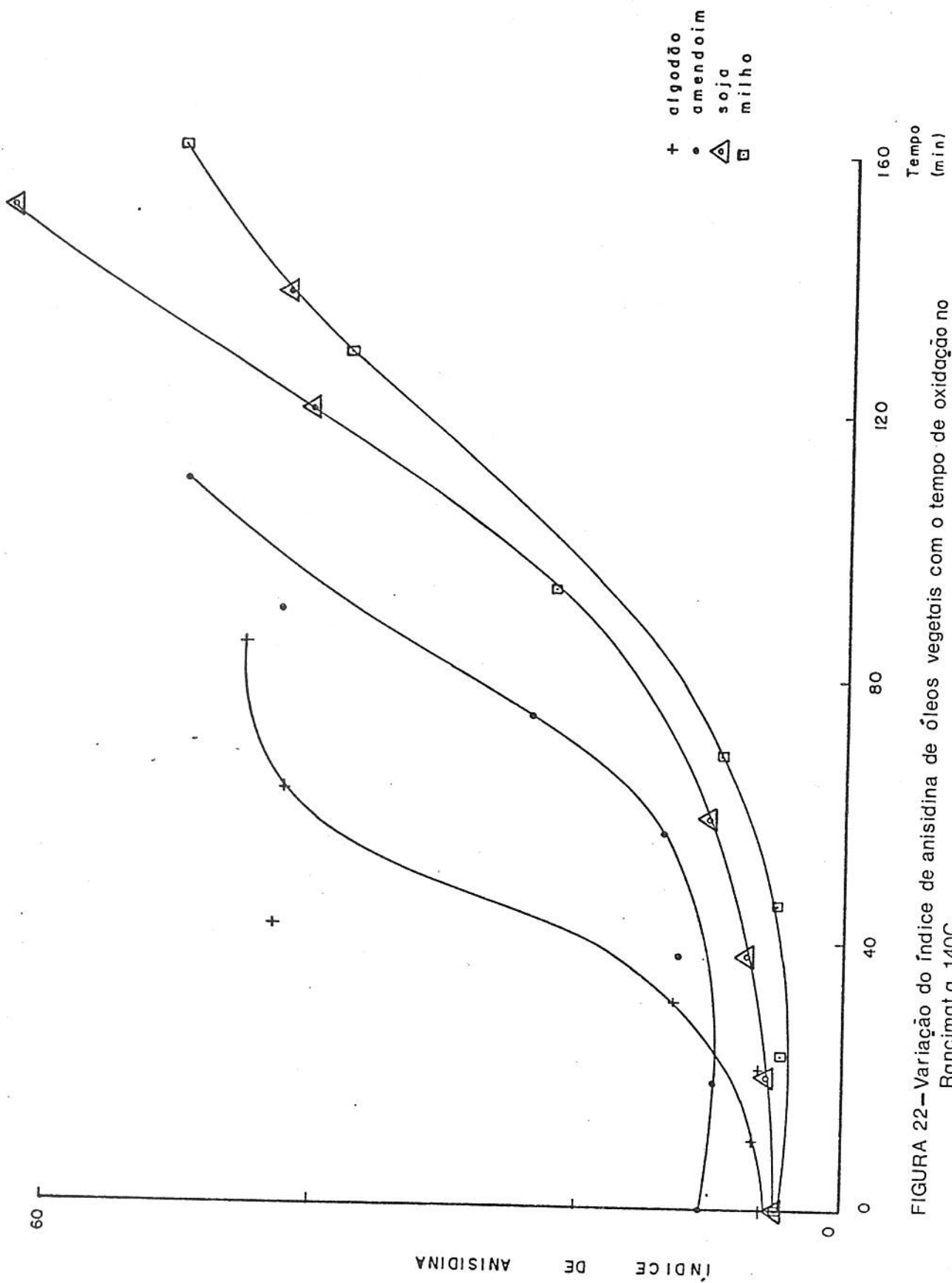


FIGURA 22—Variação do índice de anisidina de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140°C.

4.4.3. Variação do valor TOTOX com o tempo de oxidação no Rancimat.

As curvas de TOTOX, mostradas nas Figuras 23, 24, 25 e 26, apresentam o mesmo tipo de comportamento que as curvas de peróxido e anisidina pela própria definição do termo ($2IP + IA$). A temperatura novamente influenciou a taxa da reação de oxidação, pois nas temperaturas mais altas, 130 e 140°C, a mesma mudança de inclinação das curvas foi observada, indicando a decomposição de peróxidos e a volatilização de compostos secundários formados.

Segundo ROSSEL (1983) e JACKSON (1985), o valor TOTOX é considerado como uma das melhores formas de medir o estado de oxidação de amostras, pois conjuga evidências sobre o passado e o presente dos óleos. No caso deste trabalho, as variações sofridas pelo índice de peróxido e índice de anisidina durante o tempo de oxidação no Rancimat, foram refletidas nas curvas de variação do TOTOX, indicando que este termo pode ser realmente útil, tanto para ser usado como índice de determinação do estado oxidativo de amostras, como para avaliar sua resistência à oxidação.

As curvas de variação do TOTOX obtidas, também mostraram que o óleo de algodão foi o menos estável dentre as amostras utilizadas, atingindo valores máximos de TOTOX em tempos menores.

4.4.4. Variação do Índice de Refração com o tempo de oxidação no Rancimat.

As variações sofridas pelo índice de refração dos óleos em função de seu tempo de oxidação no Rancimat, são mostradas nas

Os óleos de amendoim e soja apresentaram respectivamente o menor e o maior valor de índice de refração inicial, o que corresponde à porcentagem total de ácidos graxos insaturados que possuem (Tabela 2).

O decorrer da oxidação causou um aumento do índice de refração para todas as amostras e temperaturas usadas e embora essas variações tenham sido sempre menores que 0,006 (diferença entre os limites considerados na ordenada das curvas), provavelmente foram causadas pelo aumento das conjugações decorrentes dos processos oxidativos (FORMO, 1979).

O aumento da temperatura causou a diminuição do tempo de análise das amostras e incrementou a taxa de reação, como pode ser observado principalmente na Figura 30. Para os óleos de soja e milho a 140°C, um início de mudança de inclinação das curvas, provavelmente indica a ocorrência de degradação de cadeias e a formação de compostos de menor peso molecular. Isto causaria um certo decréscimo nos valores de índice de refração.

As curvas obtidas para o óleo de algodão, tiveram um comportamento inesperado nesta etapa de trabalho. Houve uma variação mais acentuada do índice de refração para as temperaturas mais baixas, ou seja, 110 e 120°C. A 130 e 140°C também houve aumento do índice de refração em função do tempo de oxidação, porém menos marcante que nas outras temperaturas, contrariando as teorias que consideram a temperatura como agente catalisador das reações oxidativas (SHERWIN, 1978). Para este óleo, cujas características já foram discutidas, o tempo de análise foi menor se comparado com o das outras amostras, indicando mais uma vez, sua baixa resistência à oxidação. Este

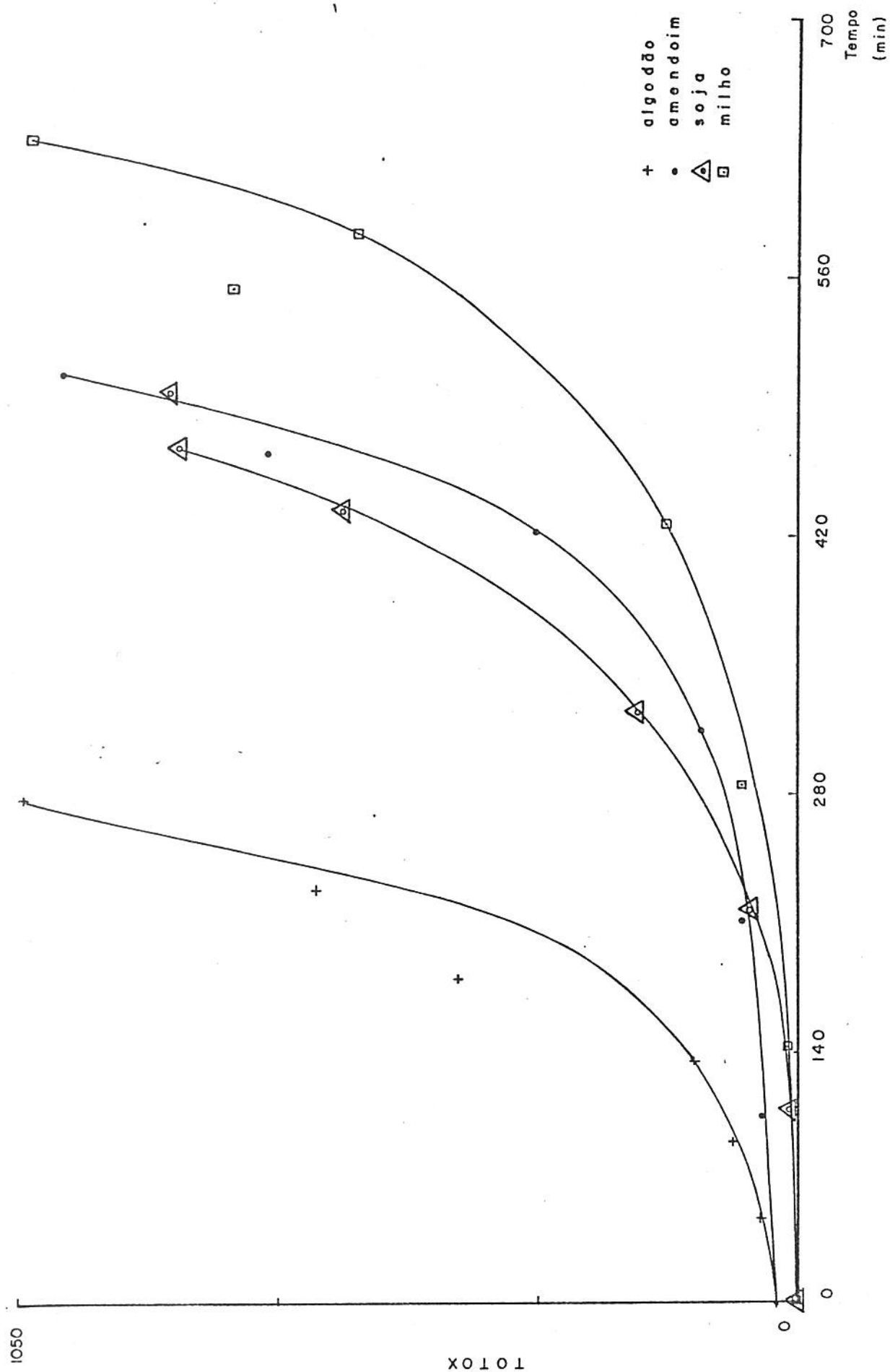


FIGURA 23— Variação do valor TOTOX de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110°C.

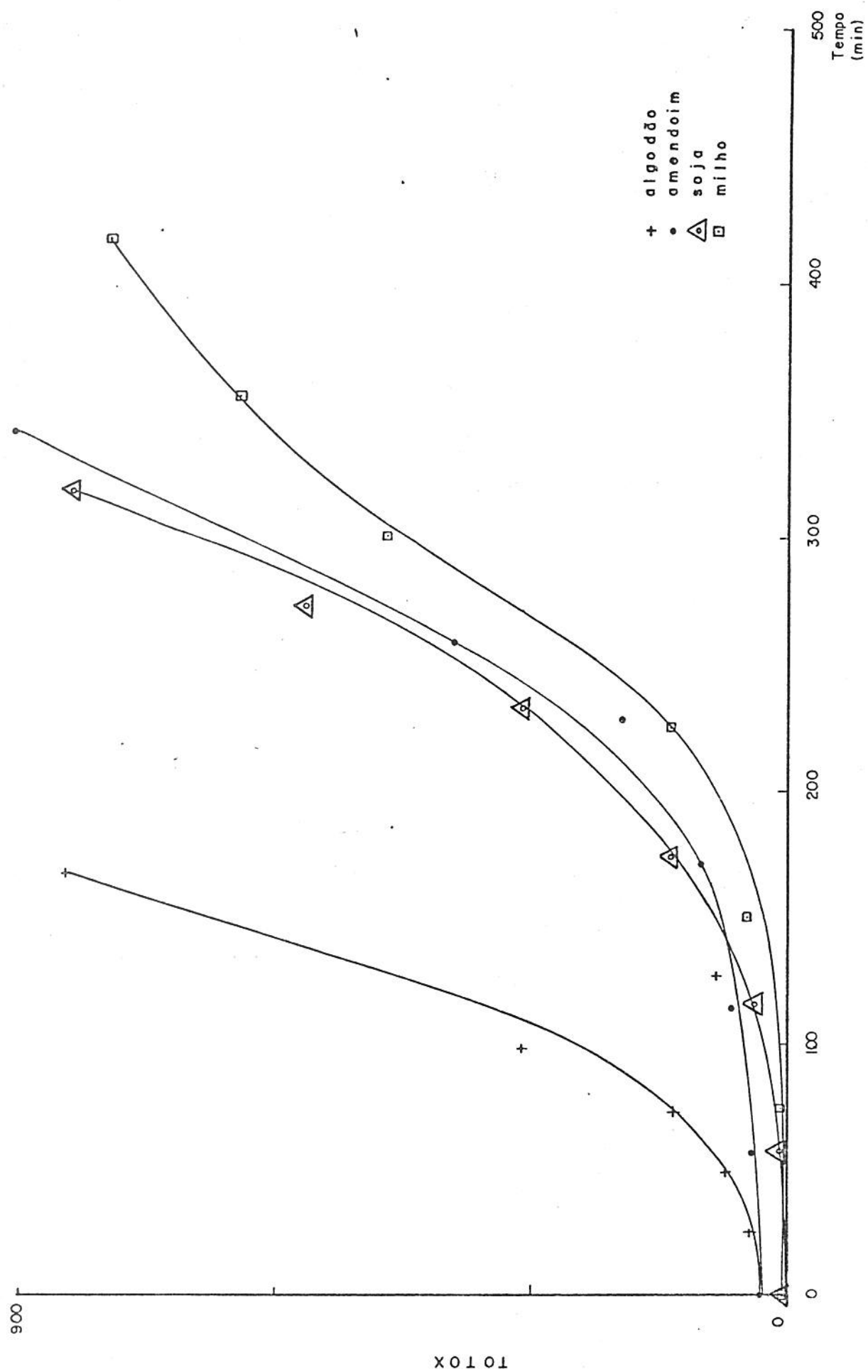


FIGURA 24 — Variação do valor TOTOX de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120°C.

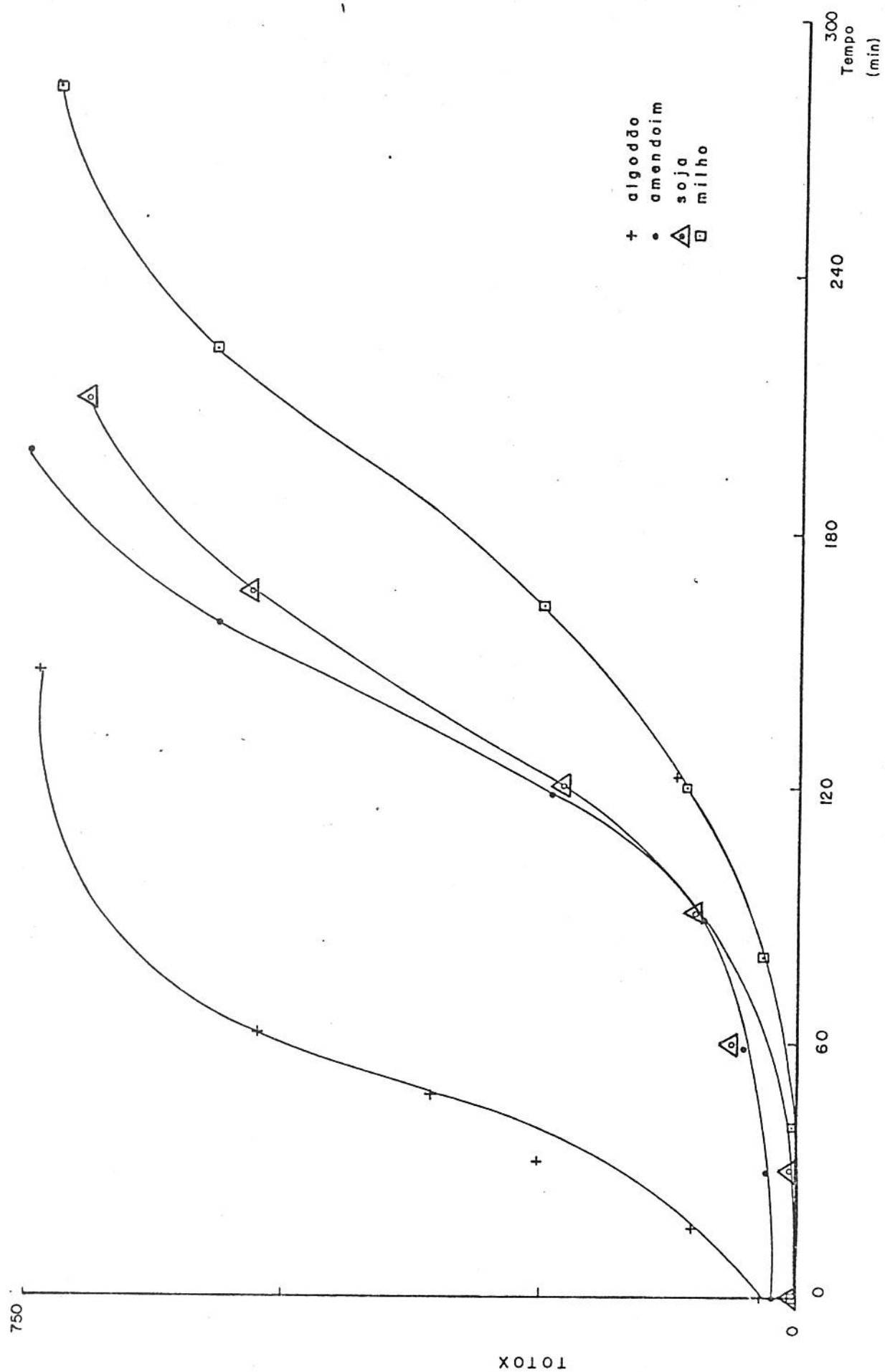


FIGURA 25- Variação do valor TOTOX de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130C.

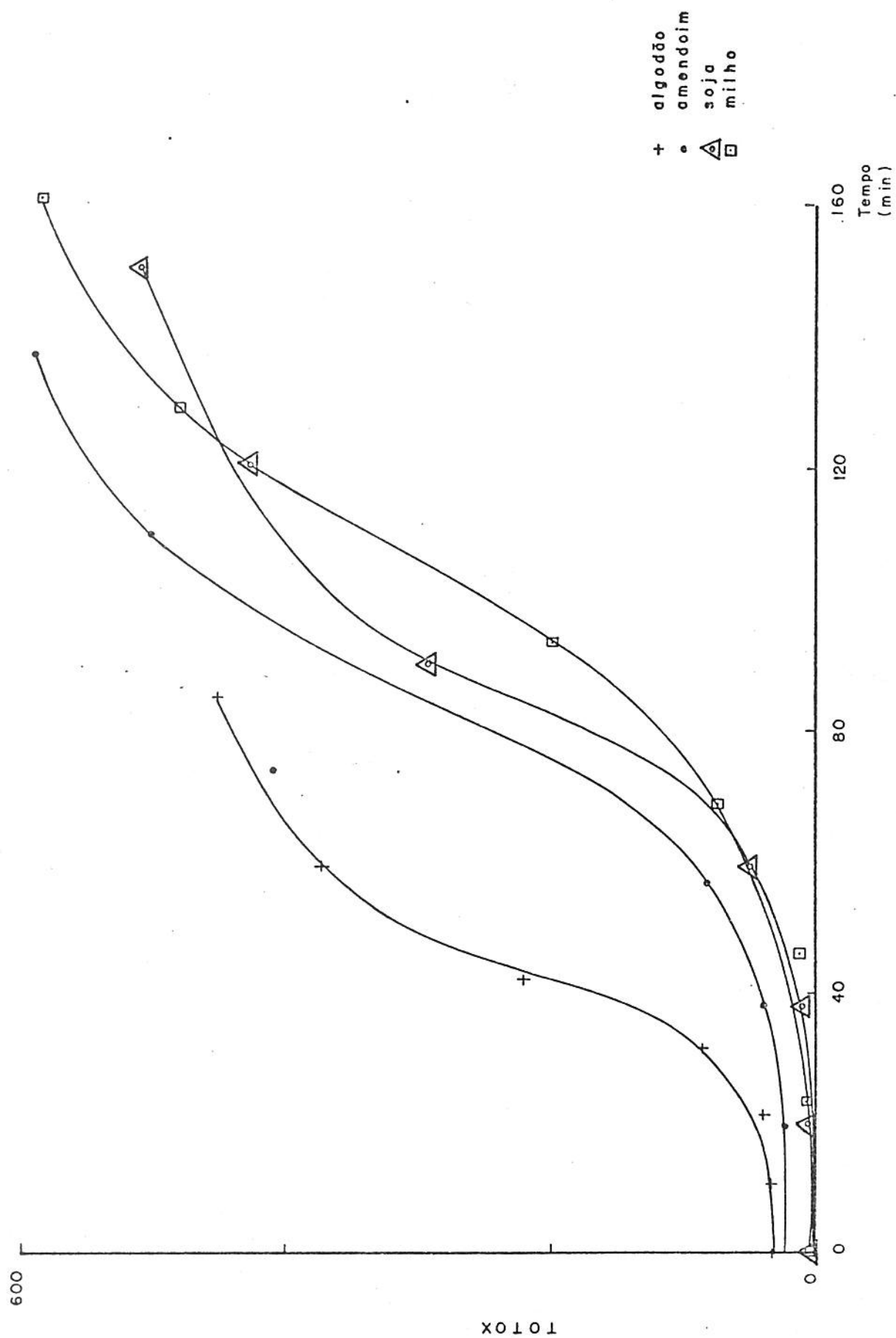


FIGURA 26 - Variação do valor TOTOX de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140C.

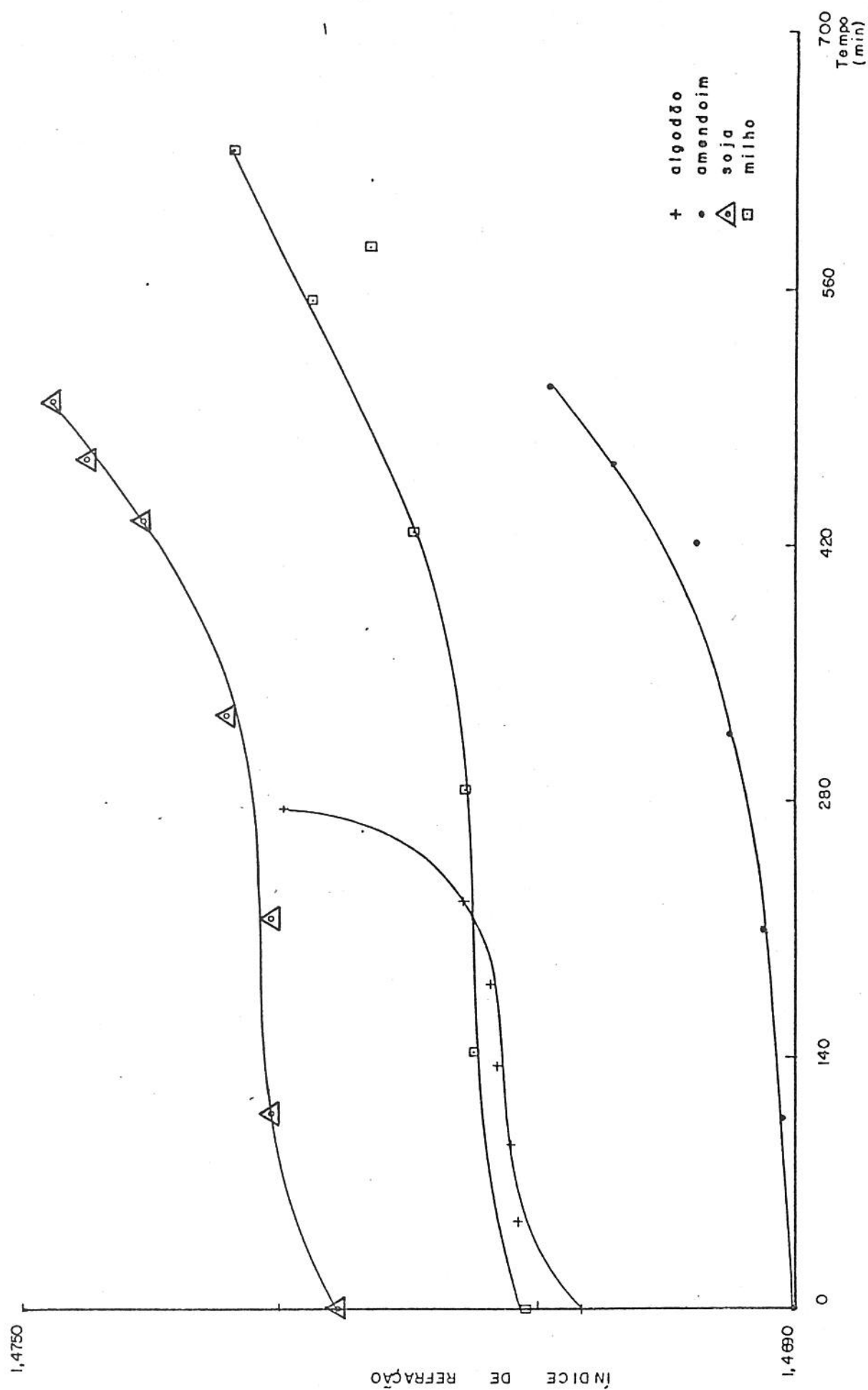


FIGURA 27 - Variação do índice de refração de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110°C.

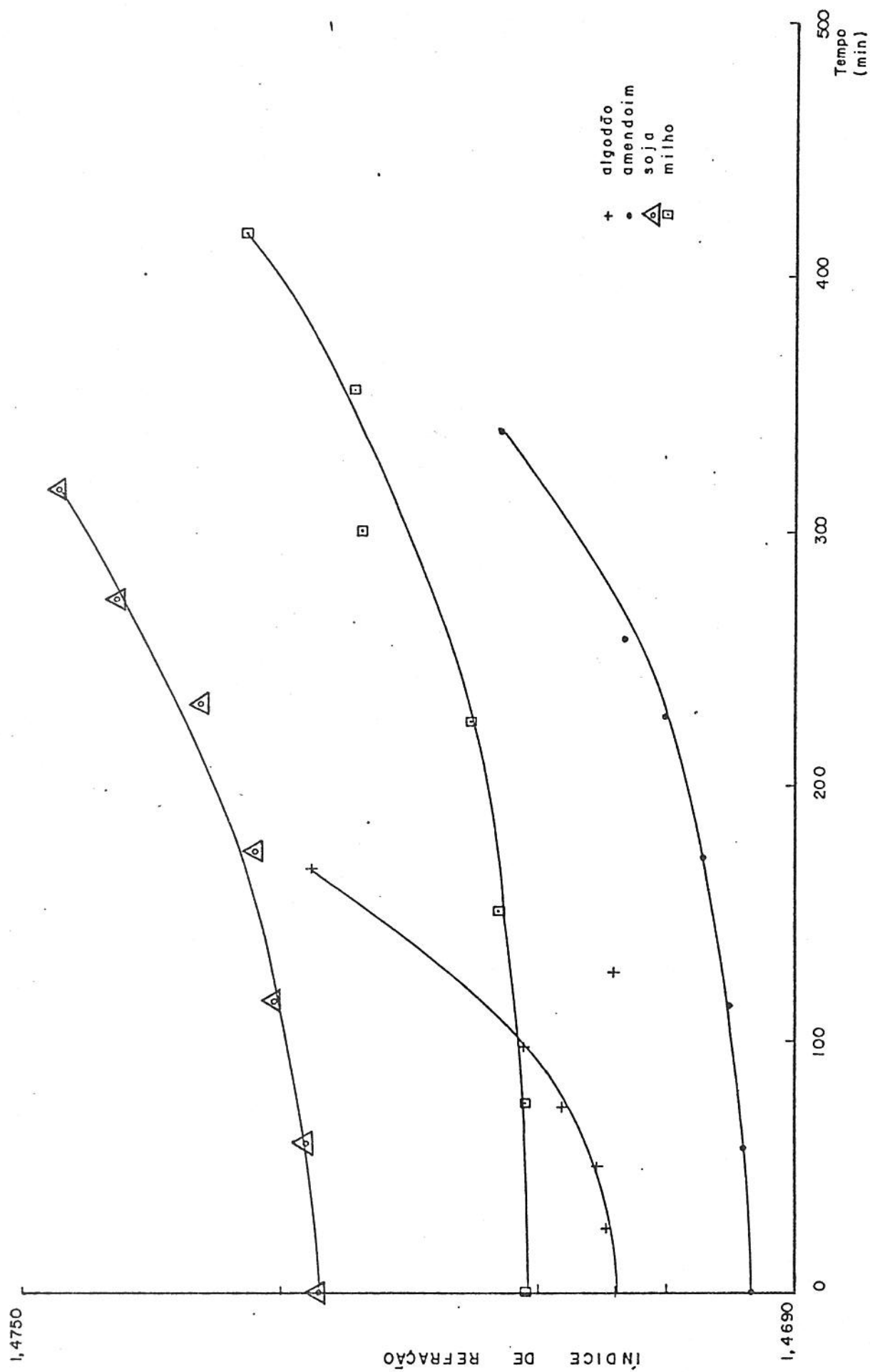


FIGURA 28 - Variação do índice de refração de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120°C.

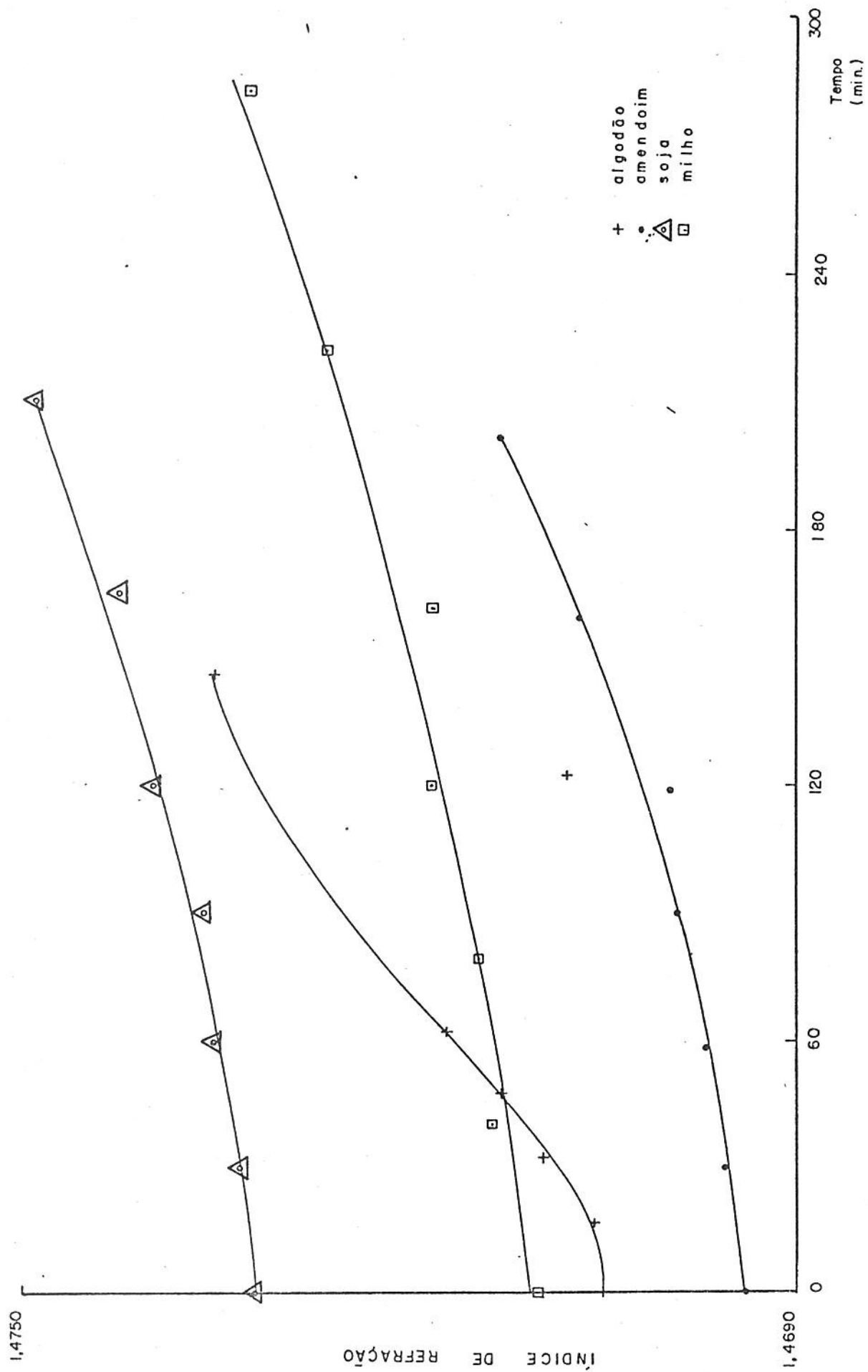


FIGURA 29 — Variação do Índice de refração de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130°C.

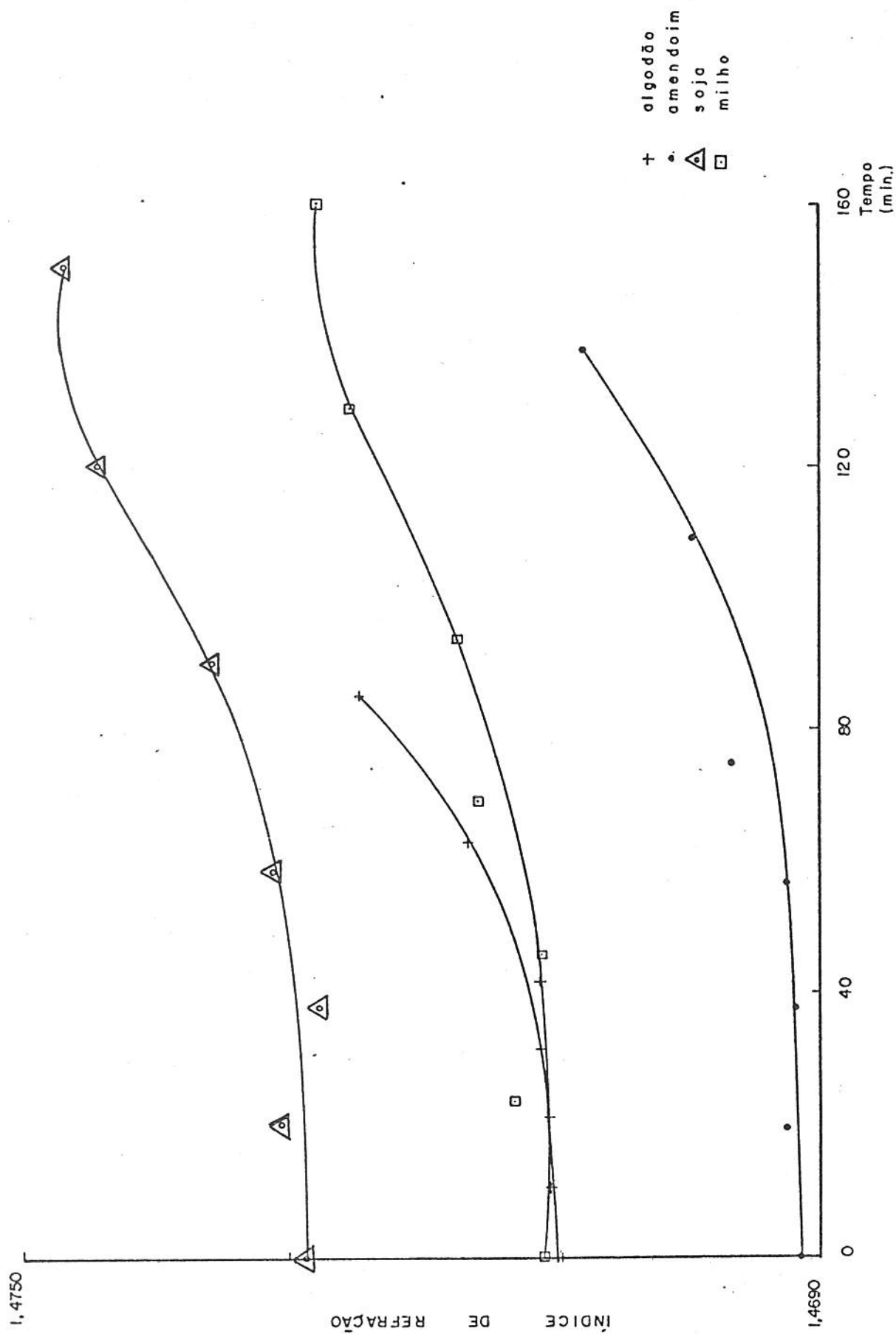


FIGURA 30— Variação do índice de refração de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140C.

ocorrida a 110 e 120C.

4.4.5. Variação do Índice de Iodo com o tempo de oxidação no Rancimat.

As Figuras 31, 32, 33 e 34 mostram as variações ocorridas com o índice de iodo durante a oxidação dos óleos no Rancimat. Em todos os casos observa-se uma queda desse índice em relação ao aumento do tempo de reação, o que concorda com as teorias existentes a esse respeito. O índice de iodo em óleos e gorduras, varia com o número de duplas ligações isoladas. A destruição de duplas durante os processos de oxidação e/ou isomerização, gera ligações duplas conjugadas, reduzindo o índice de iodo. Segundo ROSSELL (1986), as ligações duplas conjugadas não reagem completamente com o reagente de Wijs usado na determinação do índice de iodo. O decorrer da reação, portanto, causa um decréscimo no valor do índice de iodo das amostras.

Neste trabalho observou-se que o óleo de algodão foi o mais sensível em relação ao teste de iodo, desde que as variações sofridas por esse índice se estabeleceram desde os primeiros instantes do processo de oxidação. Isto pode ser explicado novamente levando em conta seu estado oxidativo inicial (alto índice de peróxido e baixo teor de tocoferóis totais) que se refletiu na sua baixa resistência à oxidação.

No caso das outras amostras, o efeito da oxidação sobre o índice de iodo, se revelou após um tempo mais longo de reação, sendo que conforme aumentou a temperatura, diminuiu o tempo total de análise. Dentre elas, o mais estável foi o óleo de milho, cujas variações de índice de iodo demoraram mais tempo para serem

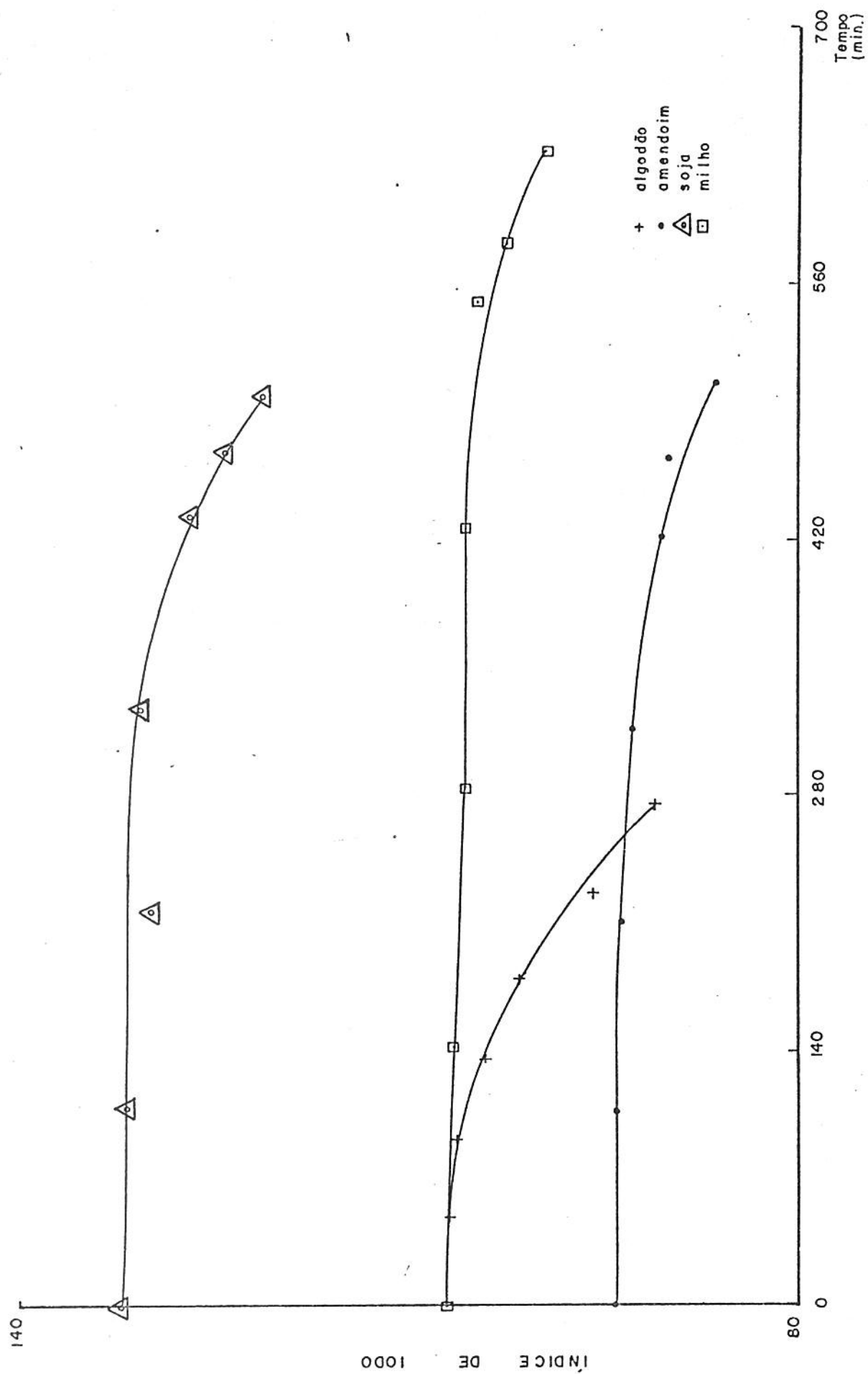


FIGURA 31 - Variação do índice de iodo de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110°C.

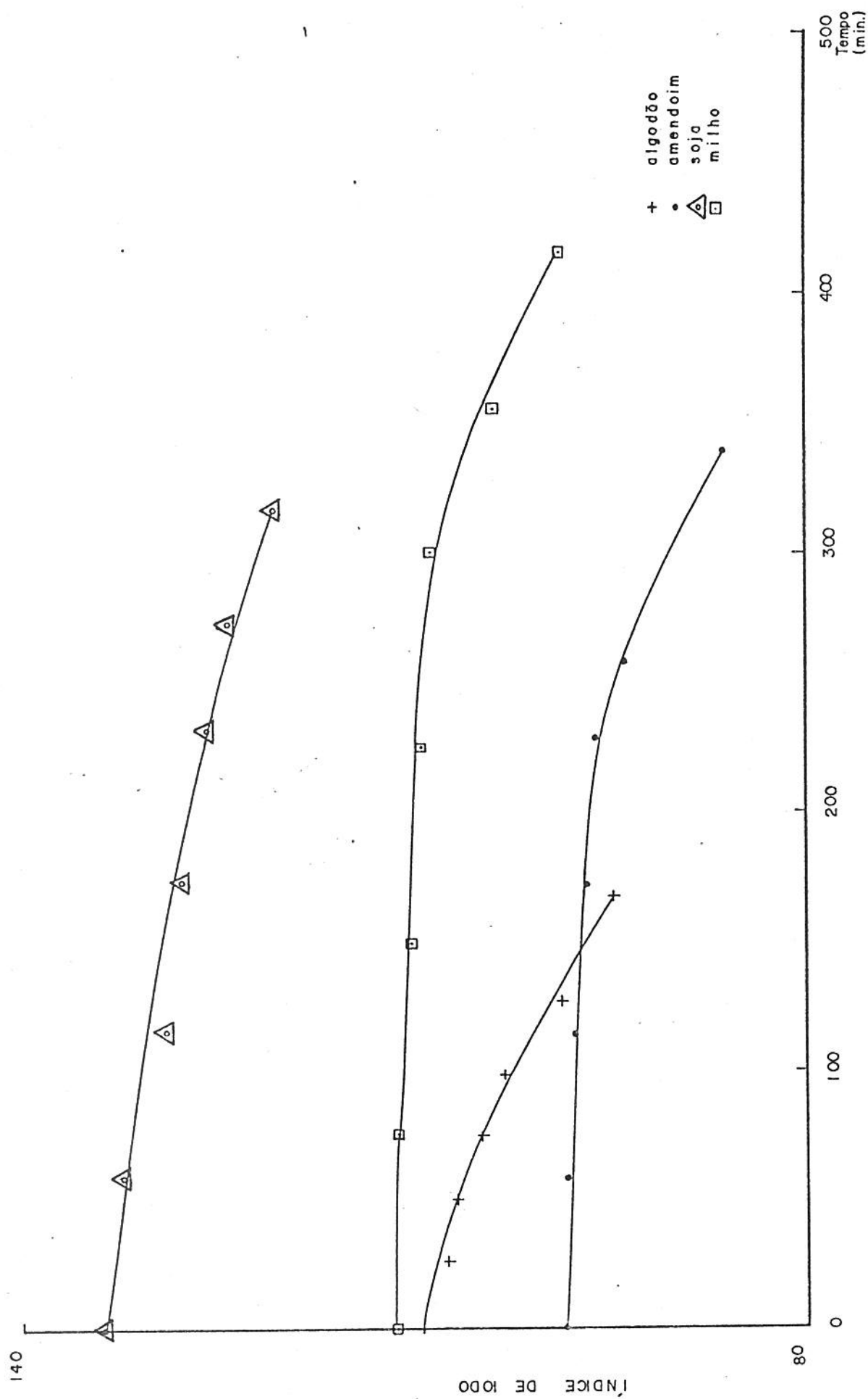


FIGURA 32 — Variação do Índice de iodo de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120°C.

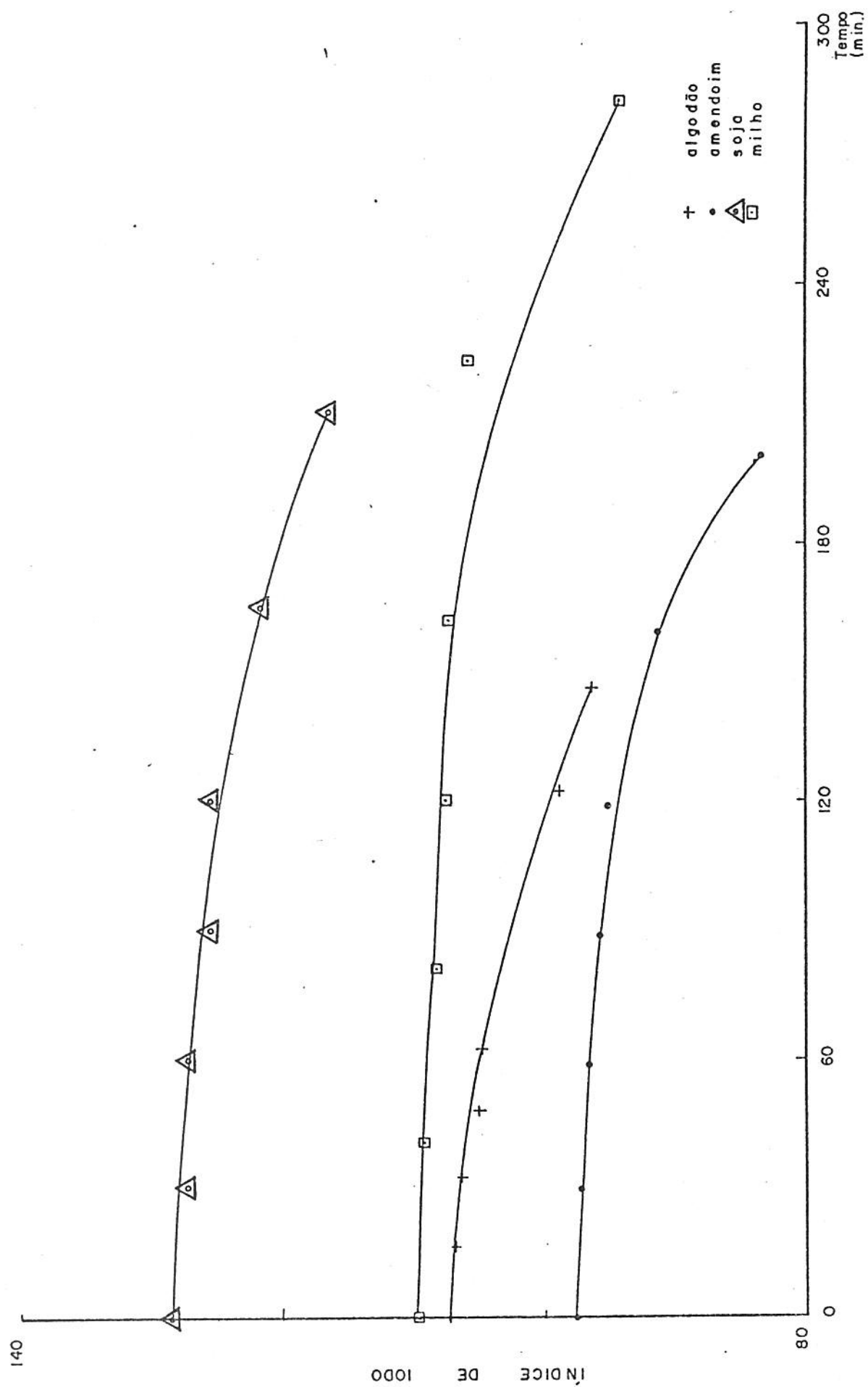


FIGURA 33 — Variação do Índice de iodo de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130C.

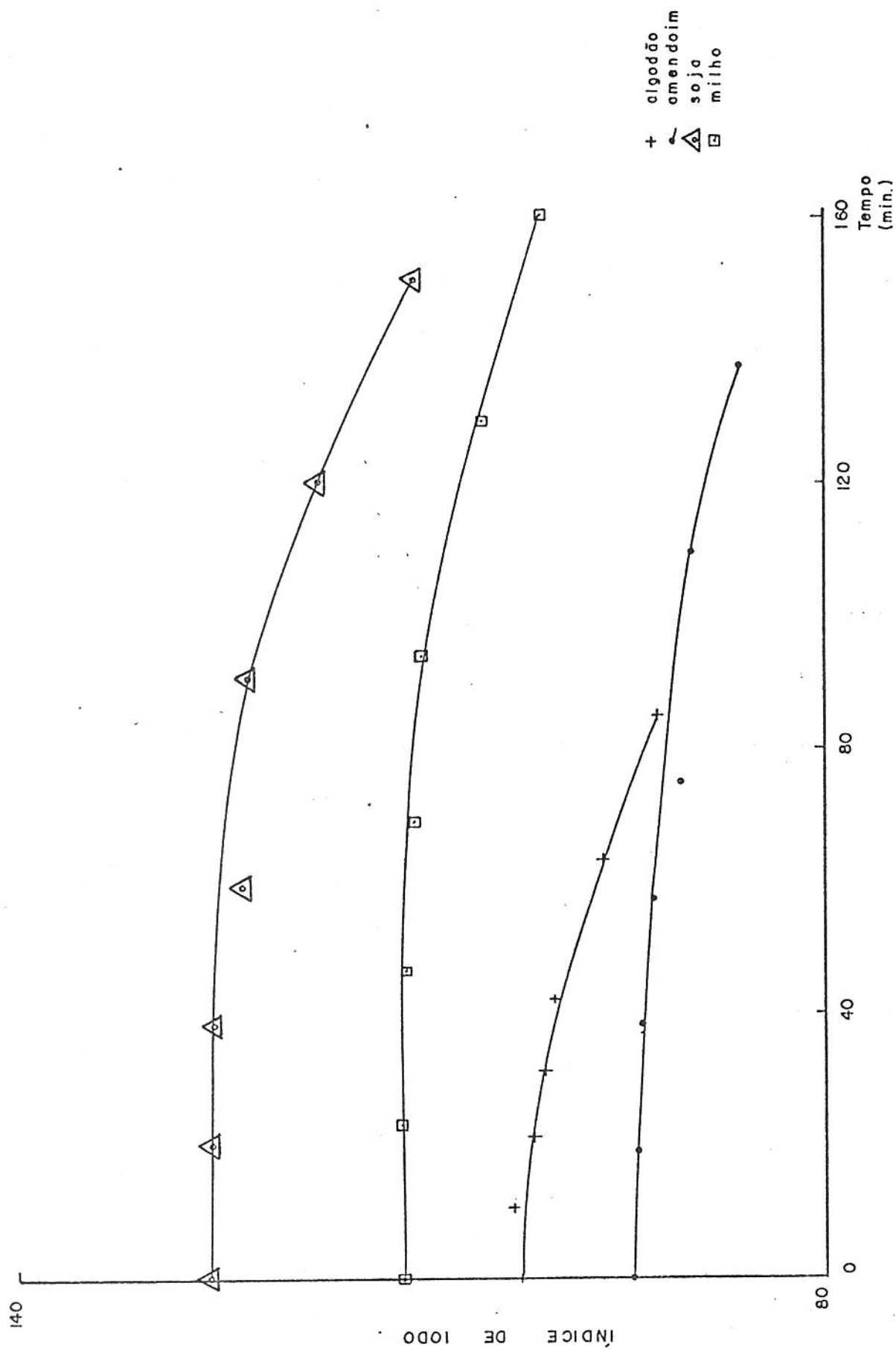


FIGURA 34 — Variação do índice de iodo de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140°C.

4.4.6. Variação do Índice de Acidez com o tempo de oxidação no Rancimat.

As Figuras 35, 36, 37 e 38 indicam que no decorrer da oxidação houve um aumento do índice de acidez das amostras em todas as temperaturas. Esse aumento está relacionado com a produção de compostos secundários e terciários de reação, que possuem caráter ácido como o próprio mecanismo da oxidação pode indicar (Ítem 2.2.2) e torna-se gradativamente maior quando a temperatura é elevada.

O aumento de acidez das amostras também pode ter atuado de forma pró-oxidante, catalisando a decomposição de hidroperóxidos e assim aumentando mais ainda a taxa de reação (HOLMAN, 1954; OLCOTT, 1958; HARTMAN et alii, 1975; MYIASHITA & TAKAGI, 1986).

O observado nesta etapa de trabalho foi que, em todos os casos analisados, houve um aumento gradativo do índice de acidez que se mostrou dependente da temperatura. Assim, em temperaturas mais altas, o tempo de análise dos óleos menos resistentes à oxidação, foi mais curto e valores altos de acidez foram atingidos mais rapidamente nesses intervalos. Foi o caso do óleo de algodão, novamente, que a 140C teve um tempo total de análise de apenas 85 minutos, praticamente a metade do valor apresentado pelo óleo de milho nas mesmas condições e que mesmo assim apresentou a maior variação de acidez por tempo de teste. O óleo de milho, por sua vez, foi o mais estável, apresentando sempre os maiores tempos de análise, mas também atingindo valores altos de acidez a 140C. Os óleos de amendoim e soja apresentaram

valores intermediários em relação às outras amostras.

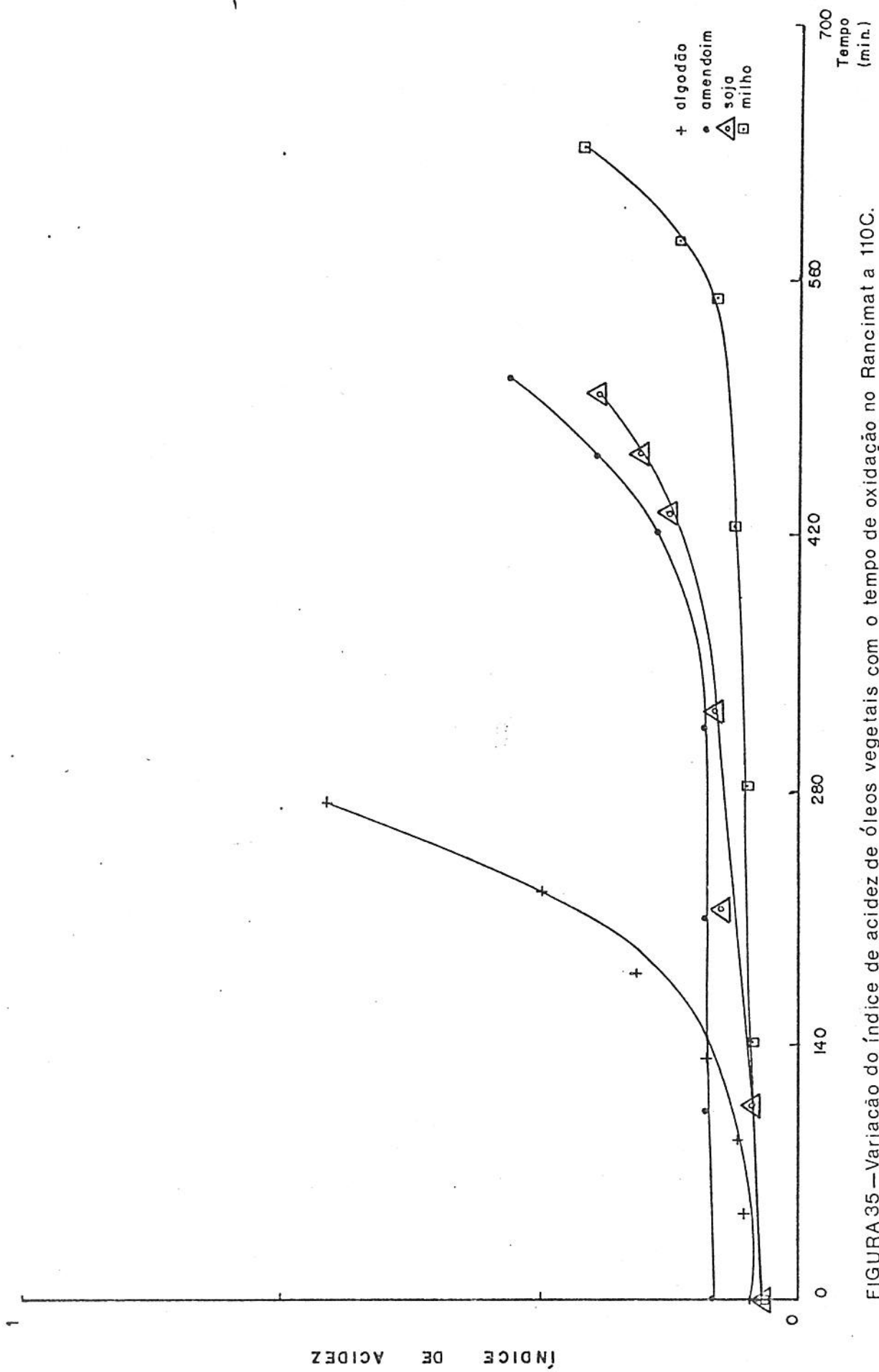


FIGURA 35—Variação do índice de acidez de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110C.

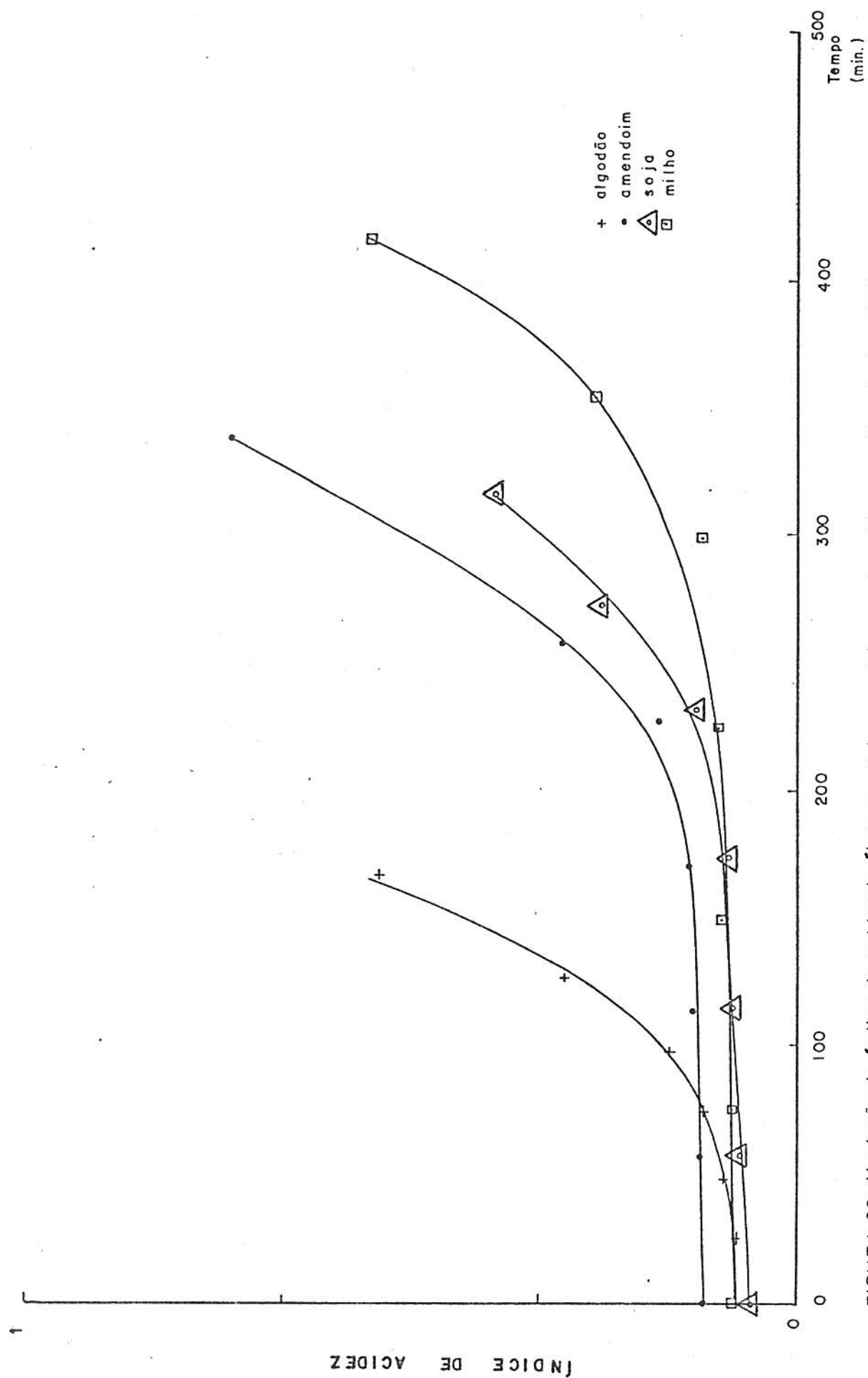


FIGURA 36—Variação do índice de acidez de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120C.

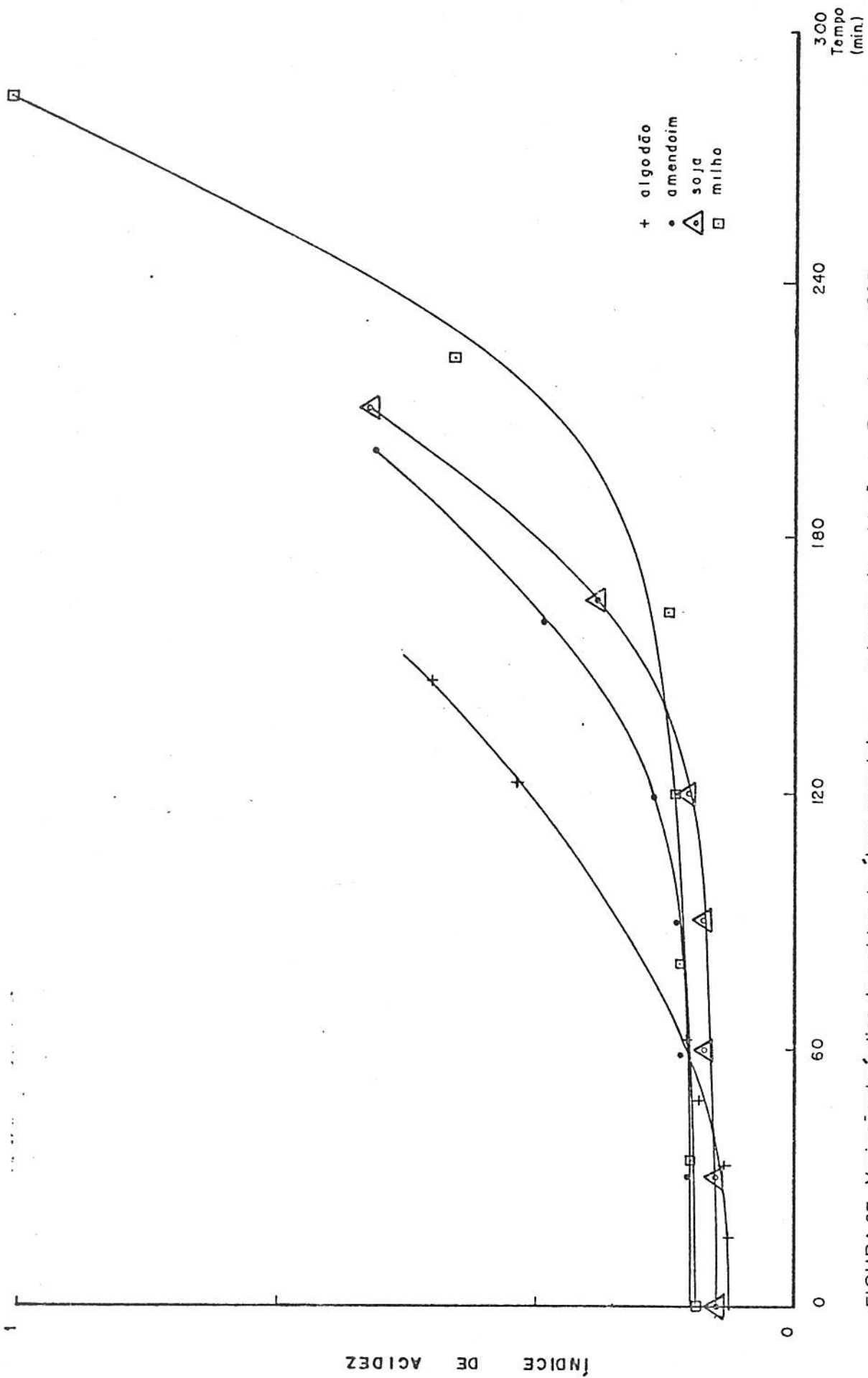


FIGURA 37—Variação do índice de acidez de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130C.

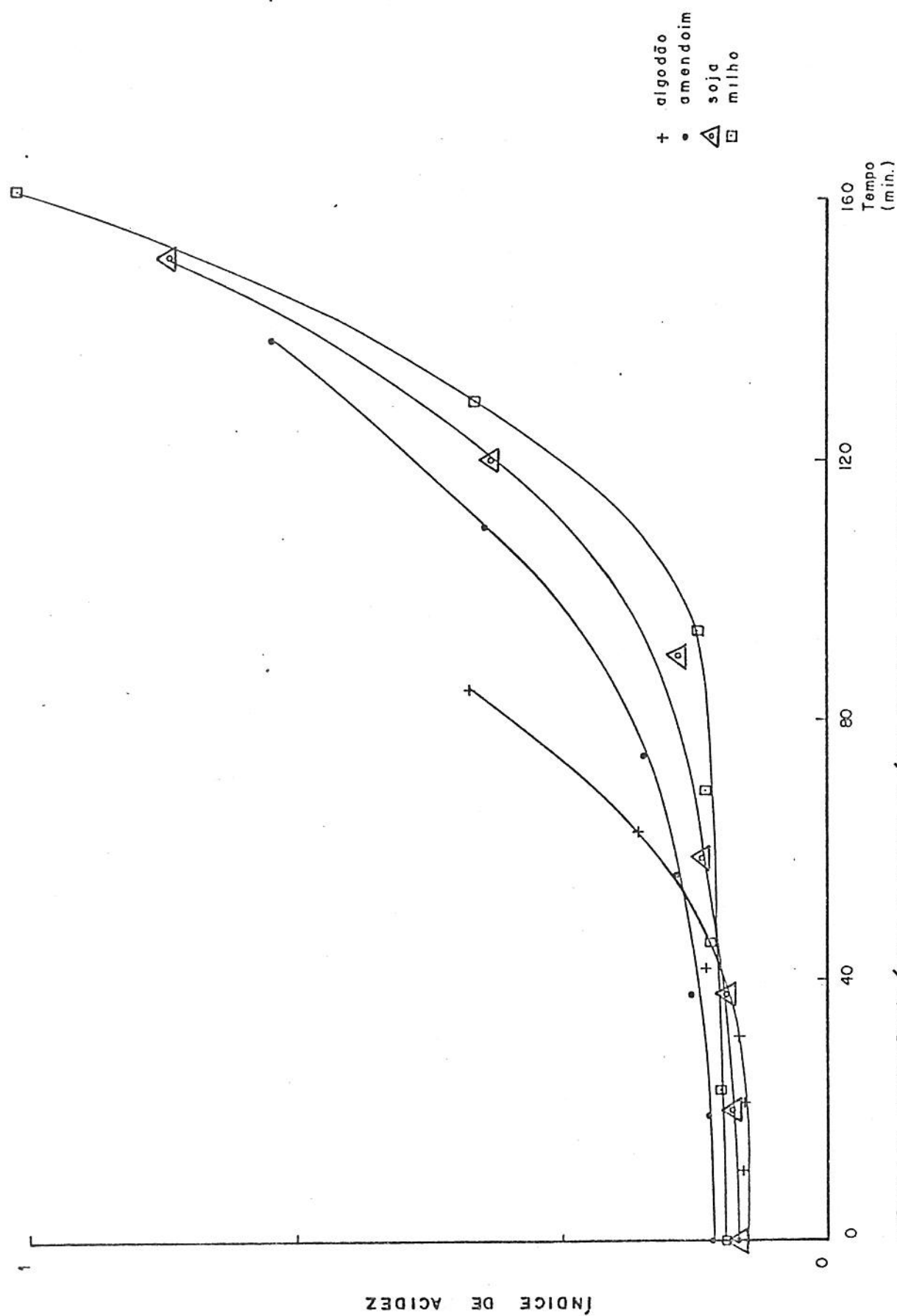


FIGURA 38—Variação do Índice de acidez de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140C.

4.4.7. Precisão do Método Rancimat.

A correlação entre o método Rancimat e os outros testes físicos e químicos utilizados, pode ser calculada e expressa através do coeficiente de correlação (r), quando as curvas obtidas com o aparelho são reconstruídas a partir da variação de condutividade elétrica registrada ponto a ponto em uS (microsims) (Figuras 39, 40, 41 e 42). Os valores de r para cada amostra e condição foram calculados pela equação:

$$r = \frac{\sum xy}{\sqrt{\sum x^2 \sum y^2}}$$

onde $x = X - \bar{X}$ e $y = Y - \bar{Y}$

para X, Y = variáveis e $\bar{X}, \bar{Y}$ = médias de X e Y

O teste de significância utilizado foi o teste t (GOMES, 1973) de acordo com a equação:

$$t = \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \sqrt{n - 2}$$

para n = número de observações

As variáveis X e Y correspondem aos testes realizados e aos dados fornecidos pelo Rancimat.

Os resultados constam nas tabelas 17, 18, 19 e 20. O nível de significância para os testes também está indicado. Observa-se que as correlações obtidas são altas, exceção feita para o índice de anisidina de óleo de algodão a 130°C cujo valor de r foi não significativo.

adequadamente os eventos ocorridos durante a oxidação de óleos vegetais, concluindo-se que ele poderia substituir perfeitamente e com a mesma eficiência, os outros testes normalmente usados para avaliar a resistência de amostras à oxidação.

Outra consideração possível, seria a comparação entre os períodos de indução fornecidos pelo Rancimat (curvas de microsims x tempo) e pelas curvas construídas à partir da variação de cada teste utilizado (Figuras 15 a 42). A determinação dos períodos de indução (PI) das curvas de IP, IA, TOTOX, IR, II e IAc, foi feita segundo o método das tangentes citado anteriormente. Para índice de refração e acidez o traçado das curvas foi teoricamente prolongado, afim de facilitar a obtenção do PI. Para as curvas de índice de iodo, a mesma metodologia foi aplicada, só que a leitura do valor do PI foi feita pelo inverso do papel, com as curvas voltadas ao contrário de forma a tornarem-se ascendentes. Os PI assim obtidos estão nas Tabelas 21, 22, 23 e 24 onde pode-se observar que o óleo de algodão, anteriormente mencionado como o de menor resistência à oxidação, foi o que realmente apresentou os mais baixos valores de PI em todas as temperaturas. O óleo de milho, ao contrário, foi o mais estável (de maior PI).

O Rancimat, no geral, forneceu valores de PI um pouco maiores que o dos outros testes. Apesar disso, seus resultados podem ser considerados mais confiáveis porque a condutividade elétrica medida pelo aparelho, é registrada a cada 2 min e assim curvas mais contínuas e mais propícias à determinação do PI são fornecidas. Outra vantagem é que ele pode analisar até 6 amostras simultaneamente, o que representa grande economia de tempo nas

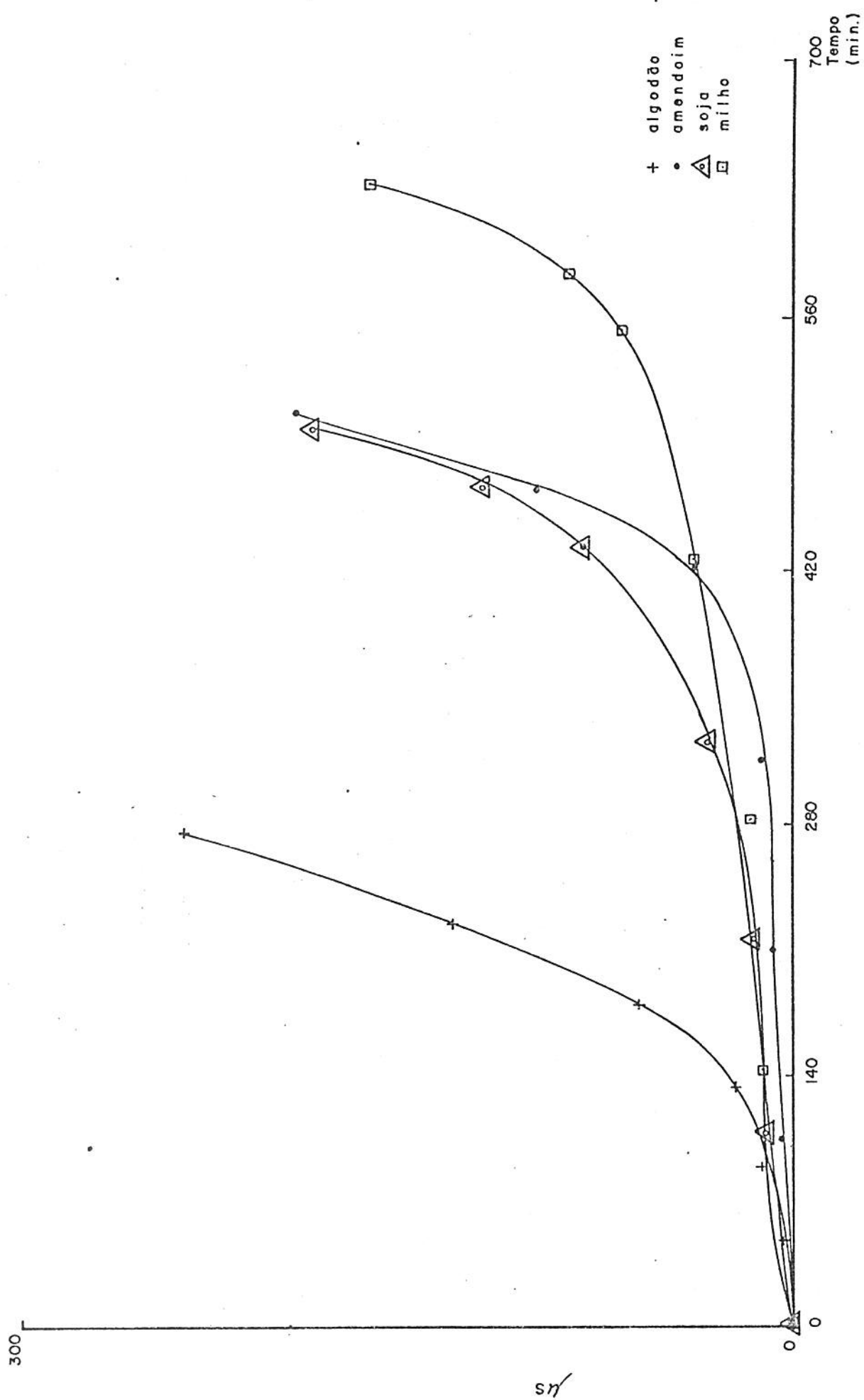


FIGURA 39 - Variação da condutividade elétrica (microsims) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 110C.

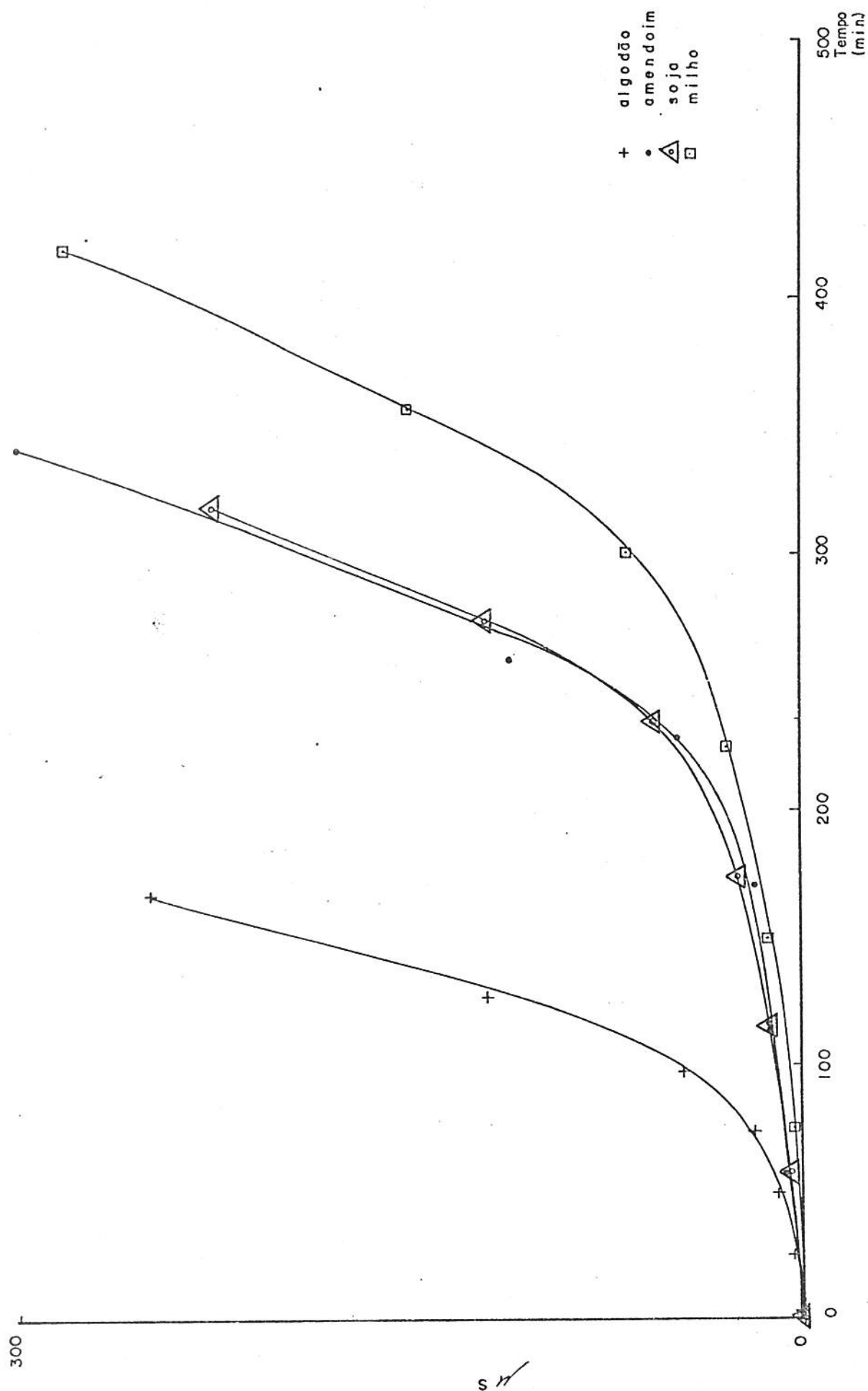


FIGURA 40 - Variação da condutividade elétrica (microsims) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 120C.

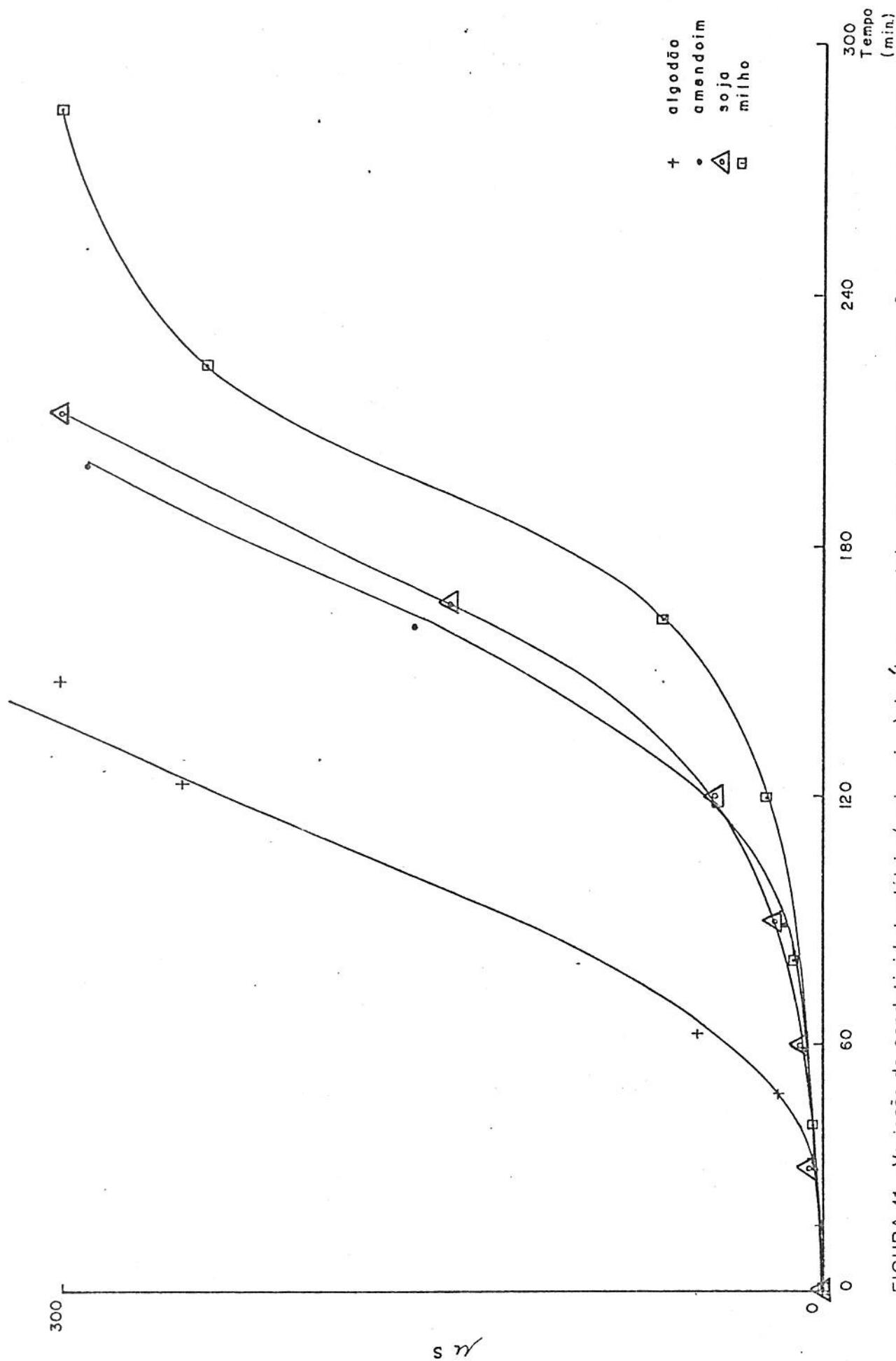


FIGURA 41 - Variação da condutividade elétrica(microsims) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 130C.

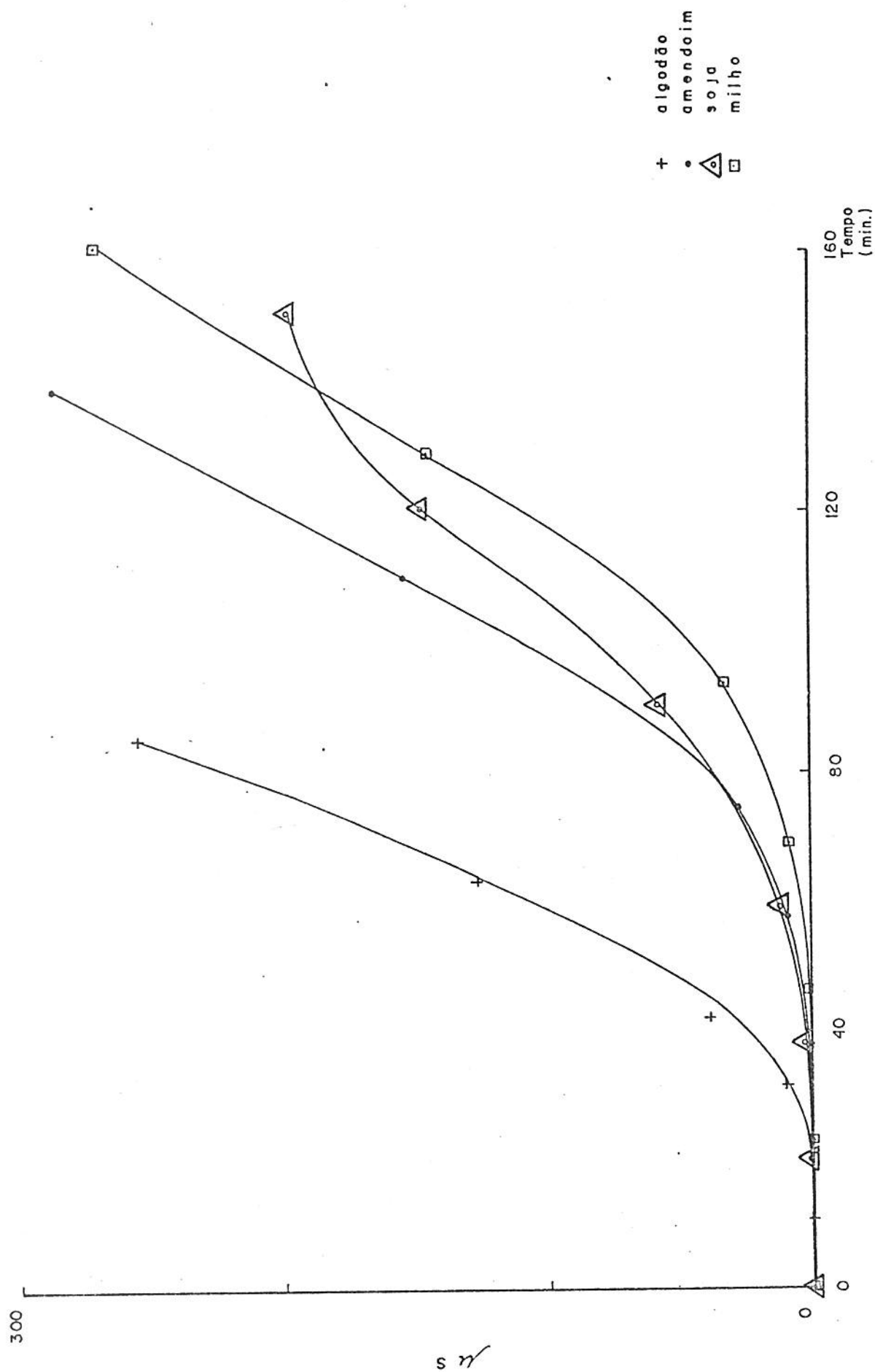


FIGURA 42 - Variação da condutividade elétrica (microsims) de óleos vegetais com o tempo de oxidação no Rancimat a 140C.

Tabela 17 - Coeficientes de correlação obtidos entre o método Rancimat (uS = micro sims) e outros testes para óleo de algodão.

	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
uS (110C)	0,988	0,997	0,987	*** 0,936	*** -0,989	*** 0,930
uS (120C)	0,988	0.957	0,985	*** 0,906	*** -0,932	0,999
uS (130C)	** 0,850	ns 0,527	** 0,833	0,962	-0,967	0,963
uS (140C)	0,950	*** 0,790	0,940	0,992	-0,982	0,960

ns = não significativo.

** = significativo ao nível de erro de 2%.

*** = significativo ao nível de erro de 1%.

Tabela 18 - Coeficientes de correlação obtidos entre o método Rancimat ($\mu\text{S} = \text{microsim}$) e outros testes para óleo de amendoim.

	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
uS (110C)	*** 0,823	*** 0,900	0,958	0,964	* -0,762	*** 0,930
uS (120C)	0,998	0,971	0,998	0,976	-0,996	0,997
uS (130C)	0,983	*** 0,882	0,981	0,978	-0,990	0,997
uS (140C)	** 0,855	*** 0,868	*** 0,860	0,978	*** -0,886	0,998

* = significativo ao nível de erro de 5%.

** = significativo ao nível de erro de 2%.

Tabela 19 - Coeficientes de correlação obtidos entre o método Rancimat (uS = microsims) e outros testes para óleo de soja.

	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
uS (110C)	*** 0,895	*** 0,878	0,945	0,960	-0,985	0,983
uS (120C)	0,989	*** 0,900	0,986	0,965	*** -0,901	0,997
uS (130C)	0,971	** 0,849	0,961	0,955	-0,984	0,990
uS (140C)	0,953	*** 0,932	0,971	0,985	-0,975	0,953

** = significativo ao nível de erro de 2%.

*** = significativo ao nível de erro de 1%.

Tabela 20 - Coeficientes de correlação obtidos entre o método Rancimat (uS = microsims) e outros testes para óleo de milho.

	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
uS (110C)	0,945	*** 0,893	0,972	0,942	-0,990	0,983
uS (120C)	0,938	** 0,816	0,933	0,945	-0,995	0,983
uS (130C)	0,990	0,973	0,991	0,961	** -0,856	0,965
uS (140C)	0,959	0,965	0,960	0,941	-0,997	0,983

** = significativo ao nível de 2%.

*** = significativo ao nível de 1%.

Tabela 21 - Períodos de indução (h) para os óleos de algodão (Al), amendoim (Am), soja (S) e milho (M) obtidos através do Rancimat e de outros testes físicos e químicos a 110C.

	Ranc.	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
Al	2,73	2,38	2,57	2,80	2,80	3,08	2,75
Am	6,95	6,65	6,21	6,78	6,39	7,19	6,58
S	6,90	5,83	4,25	5,88	5,74	6,78	6,91
M	9,32	8,26	7,14	8,49	5,46	9,05	9,00

Tabela 22 - Períodos de indução (h) para os óleos de algodão (Al), amendoim (Am), soja (S) e milho (M) obtidos através do Rancimat e de outros testes físicos e químicos a 120C.

	Ranc.	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
Al	1,50	1,47	1,15	1,37	1,33	2,17	1,87
Am	3,68	3,93	3,55	3,33	3,43	4,57	3,77
S	3,78	3,27	2,55	3,50	2,83	4,07	4,13
M	4,78	3,77	3,67	3,43	4,38	5,20	5,63

Tabela 23 - Períodos de indução para os óleos de algodão (Al), amendoim (Am), soja (S) e milho (M) obtidos através do Rancimat e de outros testes físicos e químicos a 130C.

	Ranc.	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
Al	0,94	0,42	0,36	0,40	0,38	1,64	1,64
Am	1,97	1,62	1,71	1,56	1,94	2,62	1,86
S	2,02	1,58	1,54	1,48	1,74	2,20	2,22
M	2,57	2,16	2,18	2,08	1,96	3,00	3,24

Tabela 24 - Períodos de indução para os óleos de algodão (Al), amendoim (Am), soja (S) e milho (M) obtidos através do Rancimat e de outros testes físicos e químicos a 140C.

	Ranc.	IP	IA	TOTOX	IR	II	IAC
Al	0,70	0,43	0,45	0,51	1,19	2,06	0,71
Am	1,28	1,03	0,80	0,97	2,17	2,95	1,28
S	1,23	1,01	1,15	1,10	1,67	2,35	1,65
M	1,57	1,21	1,12	1,23	1,75	2,58	1,95

trabalho de pesquisa, levam à conclusão de que o Rancimat é uma alternativa válida aos testes tradicionais de determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras.

4.5. Correlação linear entre o índice de peróxido inicial (IPI) e o período de indução (PI) obtido através do Rancimat.

A Tabela 25 apresenta os dados de índice de peróxido inicial (IPI), os períodos de indução (PI) obtidos através do Rancimat e os respectivos valores de inverso de PI (INV PI) para óleo de soja.

A partir destes dados e com o pacote estatístico MICROTAB versão 2,0 foram feitos estudos de regressão linear e determinou-se a correlação existente entre o IPI e o PI de acordo com as equações anteriormente citadas.

A Figura 43 mostra o gráfico representativo dessa correlação. A Tabela 26, de ANOVA (análise de variância) corresponde à regressão linear. Na tabela 27 é mostrada a estimativa dos coeficientes (a e b) da reta obtida. A equação de regressão foi a seguinte:

$$1/PI = 0,007737 IPI + 0,157975$$

com coeficiente de correlação $r = 0.992$ e erro padrão de 5%.

Esta equação indica a dependência inversa entre o período de indução (determinado através do Rancimat) e a qualidade inicial de óleo de soja, quando expressa em termos de índice de peróxido inicial. O coeficiente de correlação obtido, $r = 0,992$, é considerado excelente estatisticamente (EVANS, 1955; GOMES, 1973) e relacionado com a equação de regressão obtida, confirma o fato de que óleos vegetais de mais baixa qualidade (maior teor de peróxidos) possuem menor estabilidade oxidativa e menor período de indução.

Os valores ajustados de $1/PI$ (calculados a partir dos dados de PI_i e da equação da reta determinada pela regressão linear) podem ser visualizados na Figura 44, considerando-se 95% de intervalo de confiança. Isto significa que existe 95% de probabilidade de que os valores de PI estimados a partir dos valores de índice de peróxido inicial, caiam dentro dessa faixa.

A equação de regressão linear obtida neste trabalho permite prever o período de indução (estabilidade oxidativa) de óleo de soja refinado a partir da determinação simples e rápida de seu índice de peróxido inicial. A previsão dessa estabilidade serviria como parâmetro de controle de qualidade nas indústrias de óleo de soja e também seria de grande utilidade para a comparação das resistências oxidativas de óleos de soja de origem diversa e para a correlação de seus dados em institutos de pesquisa e outros estabelecimentos que não possuem o aparelho Rancimat.

Esta equação, porém, só pode ser usada para óleos de soja, mas estudos semelhantes podem ser efetuados com outros tipos de óleos, considerando-se os mesmos intervalos de

Tabela 25 - Valores de índice de peróxido inicial (IPI), períodos de indução (PI) e inverso de PI (INV PI) utilizados nos estudos de regressão linear.

Teste	IPI	PI	INV PI
1	1,740	5,750	0,174
2	3,690	5,800	0,172
3	5,610	4,870	0,205
4	7,620	4,500	0,222
5	9,490	4,010	0,249
6	11,500	3,900	0,256
7	2,370	6,020	0,166
8	4,400	5,300	0,189
9	6,120	4,720	0,212
10	7,940	4,450	0,225
11	9,730	4,320	0,231
12	11,460	3,600	0,278
13	2,250	5,650	0,177
14	4,260	5,450	0,183
15	6,090	4,620	0,216
16	7,640	4,350	0,230
17	9,770	4,050	0,247
18	11,630	4,050	0,247
19	1,980	5,900	0,169
20	4,050	5,350	0,187
21	5,930	5,020	0,199
22	7,910	4,170	0,240
23	9,900	4,350	0,230
24	11,730	3,920	0,255

Tabela 25 - Valores de índice de peróxido ...(cont.)

Teste	IPi	PI	INV PI
26	4,000	5,750	0,174
27	5,970	4,920	0,203
28	7,800	4,400	0,227
29	9,830	4,170	0,240
30	11,900	3,550	0,282
31	2,030	5,850	0,171
32	4,030	5,300	0,189
33	5,980	4,900	0,204
34	7,940	4,350	0,230
35	9,990	4,350	0,230
36	11,900	3,950	0,253
37	2,000	6,070	0,165
38	4,140	5,570	0,180
39	6,020	5,150	0,194
40	8,000	4,120	0,243
41	9,990	4,150	0,241
42	11,940	3,920	0,255
43	2,070	5,900	0,169
44	3,860	5,420	0,185
45	6,320	4,900	0,204
46	7,980	4,450	0,225
47	10,080	4,570	0,219
48	11,700	3,900	0,256
49	13,380	4,000	0,250
50	13,380	3,950	0,253
51	13,380	3,950	0,253
52	13,380	3,750	0,267

Tabela 25 - Valores de índice de peróxido...(cont.)

53	13,380	3,870	0,258
54	13,380	3,850	0,260
55	13,380	3,620	0,276
56	13,380	3,950	0,253
57	10,900	3,950	0,253
58	10,900	4,100	0,244
59	8,650	4,450	0,225
60	8,650	4,550	0,220
61	11,000	4,050	0,247
62	11,000	4,150	0,241
63	11,000	4,170	0,240
64	11,000	4,020	0,249
65	11,000	4,000	0,250
66	11,000	4,120	0,243
67	4,660	5,100	0,196
68	4,660	5,450	0,183
69	4,660	5,420	0,185
70	4,660	5,220	0,192
71	4,660	5,370	0,186
72	4,660	5,400	0,185
73	9,360	4,000	0,250
74	9,360	4,400	0,227
75	9,360	4,125	0,242
76	9,360	4,225	0,237
77	9,360	4,150	0,241
78	9,360	4,325	0,231
79	2,300	5,670	0,176
80	2,300	5,775	0,173

Tabela 25 - Valores de índice de peróxido... (cont.).

81	4,600	4,875	0,205
82	4,600	5,225	0,191
83	6,800	4,425	0,226
84	6,800	4,300	0,233
85	6,920	4,800	0,208
86	6,920	4,800	0,208
87	6,920	4,825	0,207
88	6,920	4,575	0,219
89	6,920	4,500	0,222
90	6,920	4,625	0,216
91	2,600	5,870	0,170
92	2,600	5,875	0,170
93	2,600	5,600	0,179
94	2,600	5,625	0,178
95	2,600	5,625	0,178
96	2,600	5,600	0,179
97	0,270	6,675	0,150
98	0,270	6,650	0,150
99	0,270	6,600	0,152
100	0,270	6,475	0,154
101	0,270	6,650	0,150
102	0,270	6,550	0,153
103	1,610	5,775	0,173
104	1,610	5,900	0,169
105	1,610	5,850	0,171
106	1,610	5,800	0,172
107	1,610	5,775	0,173

Tabela 25 - Valores de índice de peróxido...(cont.)

109	1,425	6,200	0,161
110	1,425	6,350	0,157
111	1,425	6,200	0,161
112	1,425	6,250	0,160
113	1,425	6,375	0,157
114	1,425	6,350	0,157
115	23,650	2,950	0,339
116	23,650	2,975	0,336
117	23,650	2,875	0,348
118	23,650	2,900	0,345
119	23,650	3,000	0,333
120	23,650	3,125	0,320
121	46,780	1,900	0,526
122	46,780	2,000	0,500
123	46,780	1,850	0,541
124	46,780	2,000	0,500
125	46,780	1,970	0,508
126	46,780	1,950	0,513

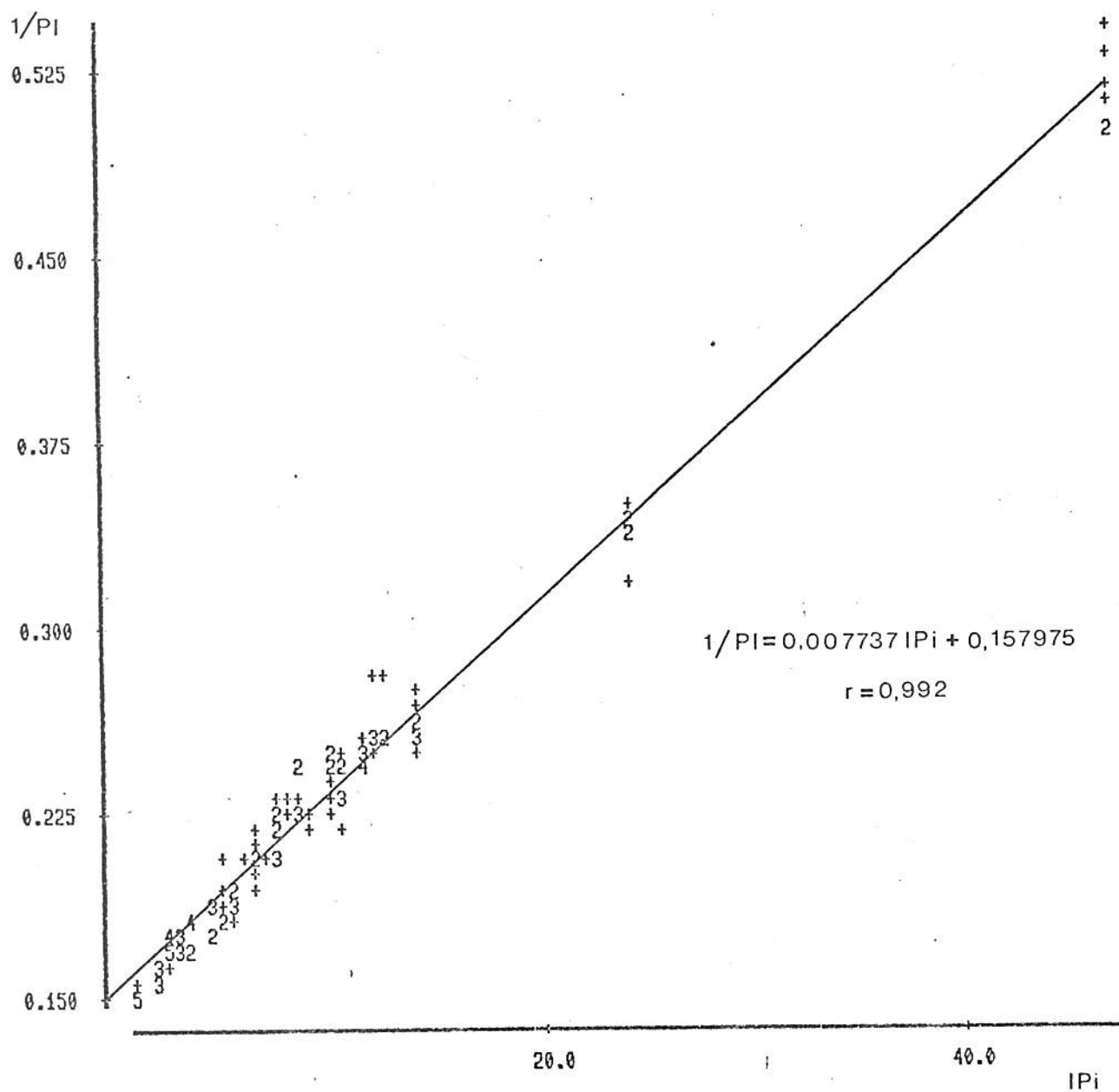


FIGURA 43— Gráfico de inverso do período de indução ($1/PI$) versus índice de peróxido inicial (IPI) de óleo de soja.

Tabela 26 - ANOVA (Análise de Variância) para a regressão linear $Y = aX + b$ onde $Y = \text{INV PI}$ e $X = \text{IPi}$, com coeficiente de correlação $r = 0,992$.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	PROB>F
Modelo	1	0,743193	0,743193	7727,316	0,00000
Resíduos	124	0,01926	0,000096	-	-

onde GL = graus de liberdade

SQ = soma dos quadrados

QM = quadrado médio

Tabela 27 - Estimativa dos coeficientes da reta de regressão linear $Y = aX + b$.

Variável	Estimativa do Coeficiente	Erro Padrão	t de "student"	Prob. > t
Intercepto	0,157975	0,0011895	1328110	0,0000
IPi	0,007737	0,0000880	8790515	0,0000

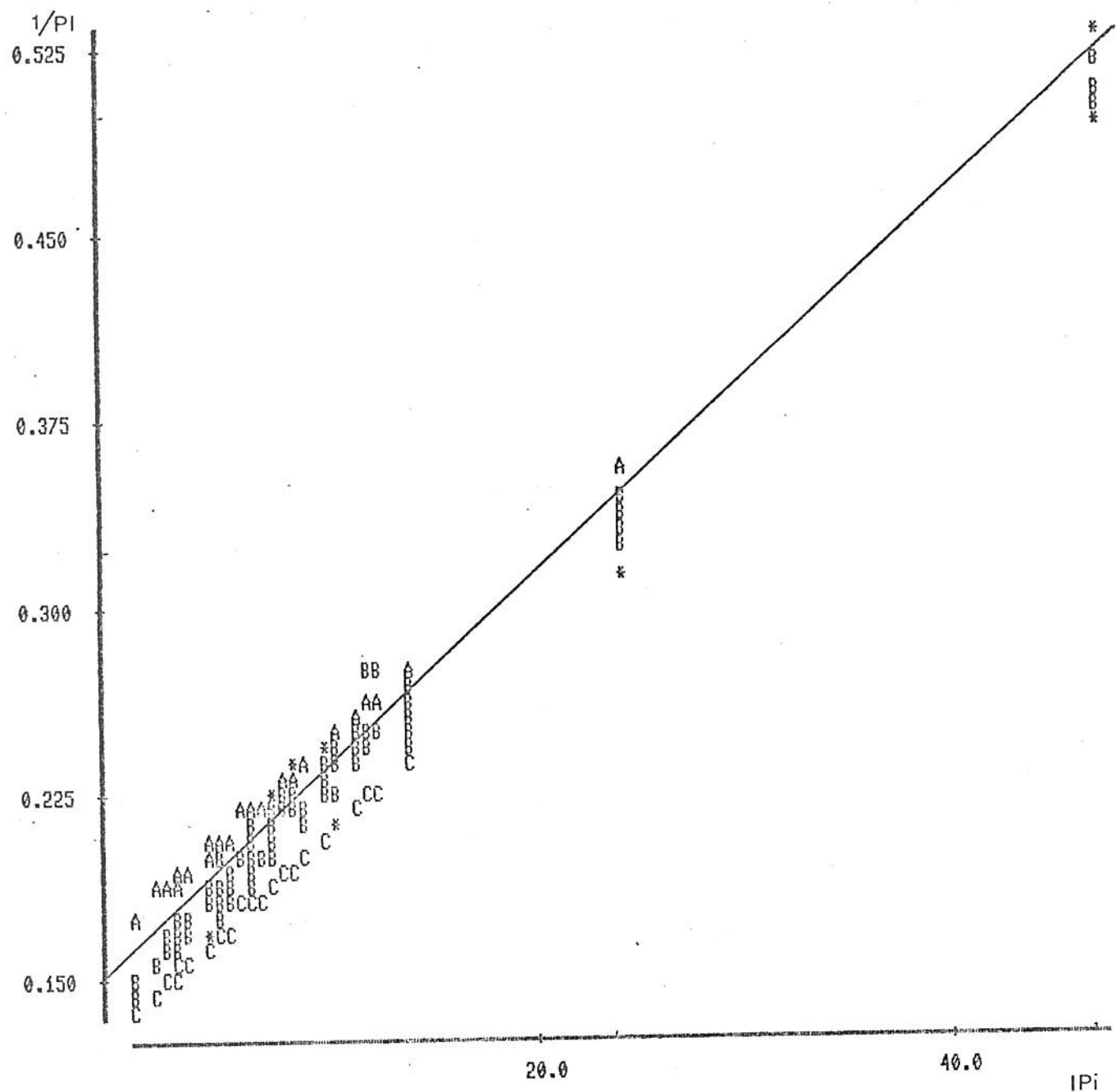


FIGURA 44 – Valores ajustados de inverso do período de indução ($1/PI$) versus índice de peróxido inicial (IPI) de óleo de soja para 95 % de banda de confiança.

A-Limite a +95%.

B- $1/PI$.

C-Limite a -95%.

correlação.

Como observado anteriormente, o aparelho Rancimat é de resposta relativamente rápida e fornece resultados mais precisos que aqueles obtidos com outros testes físicos e químicos. Então o uso da equação de regressão linear não deve, a priori, diminuir a qualidade comprovada do aparelho. Ela poderia substituí-lo quando da impossibilidade de seu uso para uma previsão rápida do período de indução de óleos e também seria bastante útil para o planejamento de experimentos. No Brasil, onde o número de aparelhos Rancimat é reduzido e onde cada vez mais se torna necessário um controle de qualidade mais eficiente de óleos e gorduras, equações deste tipo poderiam ser de grande utilidade industrial ou cientificamente.

4.6. Análise Sensorial de Oleo de Soja: determinação da rejeição da amostra pela nota sensorial e pelo método Rancimat.

As filas de estabilidade (ordenação) determinadas através do teste de Tukey (GOMES, 1973) para odor, gosto e sabor residual de óleo de soja, são mostradas na Tabela 28. Pode-se observar o posicionamento da amostra incubada em temperatura ambiente (numero 7) em relação às outras tratadas termicamente no Rancimat. A partir do terceiro mês de análise esta amostra passa para o último lugar na ordenação, para os tres atributos sensoriais considerados.

De acordo com a ficha utilizada durante o teste organoléptico (Figura 12), a rejeição de amostras de óleo de soja ocorria para médias iguais ou abaixo de 5,0. No caso da amostra 7, a rejeição seria após 153 dias de incubação para odor,

Tabela 28 - Filas de estabilidade (ordenação) determinadas para odor, gosto e sabor residual (SR) de óleo de soja durante testes de análise sensorial.

	Odor		Gosto		SR	
	Ordem	Médias	Ordem	Médias	Ordem	Médias
mes 1 (0 dias)	7	8,476	2	8,286	2	8,417
	2	8,095	7	8,190	6	8,147
	3	8,047	1	7,952	3	8,250
	6	7,952	3	7,952	1	8,167
	1	7,905	6	7,762	7	8,000
	4	7,571	5	7,254	5	7,444
	5	7,143	4	7,000	4	7,417
mes 2 (28 dias)	2	8,228	2	8,229	2	8,278
	1	8,000	1	8,019	1	8,078
	7	7,787	7	7,401	6	7,617
	6	7,611	3	7,257	3	7,577
	3	7,587	6	7,133	7	7,383
	4	6,889	4	7,000	4	7,311
	5	6,241	5	6,200	5	6,700
mes 3 (91 dias)	6	8,208	2	8,167	3	8,254
	3	8,042	3	8,042	2	8,048
	2	7,958	6	8,000	6	7,929
	1	7,875	1	7,917	1	7,905
	4	6,750	5	7,042	5	7,143
	5	6,750	4	6,952	4	7,048
	7	5,625	7	4,625	7	5,238

Tabela 28 - Filas de estabilidade ... (continuação)

	Odor		Gosto		SR	
	Ordem	Médias	Ordem	Médias	Ordem	Médias
mes 4 (119 dias)	6	8,248	1	7,905	1	7,944
	1	7,857	2	7,809	2	7,900
	2	7,666	6	7,743	3	7,767
	3	7,590	4	7,409	6	7,750
	4	7,295	3	7,352	5	5,811
	5	5,676	5	5,587	4	5,083
	7	5,143	7	4,476	7	4,666
mes 5 (153 dias)	3	7,893	1	7,905	2	7,821
	1	7,810	2	7,760	1	7,786
	2	7,428	3	7,190	3	7,238
	6	7,285	6	7,095	4	7,140
	4	7,048	4	6,953	6	6,824
	5	6,167	5	6,244	5	6,302
	7	4,333	7	3,857	7	3,730
mes 6 (189 dias)	1	7,476	1	7,333	2	7,262
	3	7,353	2	7,143	1	7,214
	6	6,667	3	7,095	3	7,055
	2	6,667	6	6,762	6	6,889
	4	6,333	4	6,143	4	6,089
	5	5,762	5	5,429	5	5,667
	7	4,333	7	3,381	7	3,199

91 dias para gosto e 119 dias para sabor residual.

Uma nota sensorial global ou "flavor score", também foi estimada através do cálculo das médias dos valores médios dos atributos sensoriais. A Tabela 29 mostra as médias calculadas para a amostra 7 e também a variação de seu índice de peróxido, durante o período de incubação. A Figura 45 representa graficamente os resultados da Tabela 29. Nessa figura, tomando-se o valor 5,0 como nota sensorial global (correspondente ao início da rejeição pela ficha utilizada) e interpolando-se no gráfico, encontra-se o valor aproximado de 102,5 dias que equivale a rejeição da amostra incubada. Este valor está bem próximo do PI encontrado pela curva de índice de peróxido, que é de 107 dias. Considerando-se que após o PI (normalmente coincidente com o ponto de inflexão da curva) mudanças organolépticas começam a ser percebidas nas amostras (Hamilton, 1983), tem-se que a rejeição pela curva de índice de peróxido coincide com o PI, ou seja, seria a 107 dias. Assim a diferença entre a determinação do ponto de rejeição de óleo de soja por testes sensoriais e curvas de índice de peróxido é de aproximadamente 5 dias (5%).

A estabilidade oxidativa desse óleo também pode ser determinada aplicando o valor de seu índice de peróxido inicial na equação de regressão linear discutida anteriormente. Assim, para um índice de peróxido inicial de 0,78 meq/kg, obteve-se um PI no Rancimat de aproximadamente 6,10 hs.

Com todos esses resultados pode-se concluir que existe uma correspondência entre os valores que determinam a rejeição para óleo de soja. O PI de 6,10 hs previsto pela equação de regressão obtida através do Rancimat, corresponde a uma vida de

de 107 dias se determinada pela variação do índice de peróxido.

A relação entre os testes que determinam a resistência de um óleo ou gordura à oxidação e sua vida de prateleira, ainda não foi estabelecida, mas os resultados obtidos neste trabalho representam uma primeira tentativa nesse sentido, já que observou-se que é possível relacionar o período de indução determinado através do Rancimat com a vida de prateleira de óleos e gorduras.

Em relação aos tratamentos térmicos do óleo de soja no Rancimat e observando novamente a Tabela 28 com as médias para cada atributo sensorial, tem-se que diferenças significativas relativas ao controle (amostra 6) começam a ser percebidas após 5 hs de tratamento no aparelho para odor, gosto e sabor residual. Esse tempo de aquecimento corresponderia ao início da rejeição da amostra detectada pelos testes sensoriais, ou seja, os 102,5 dias que equivalem à rejeição pela nota sensorial global, corresponderiam a um tratamento térmico no Rancimat, a 110C, por no mínimo 5 hs. Isto comprova mais uma vez a correspondência de valores para a rejeição.

Tabela 29 - Variação da nota sensorial e do índice de peróxido (meq/kg) apresentada pela amostra de óleo de soja incubada em temperatura ambiente.

Dias de Incubação	0	28	91	119	153	189
Nota Sensorial	8,222	7,524	5,163	4,761	3,973	3,638
Índice de Peróxido	0,780	2,000	5,740	8,660	17,67	27,45

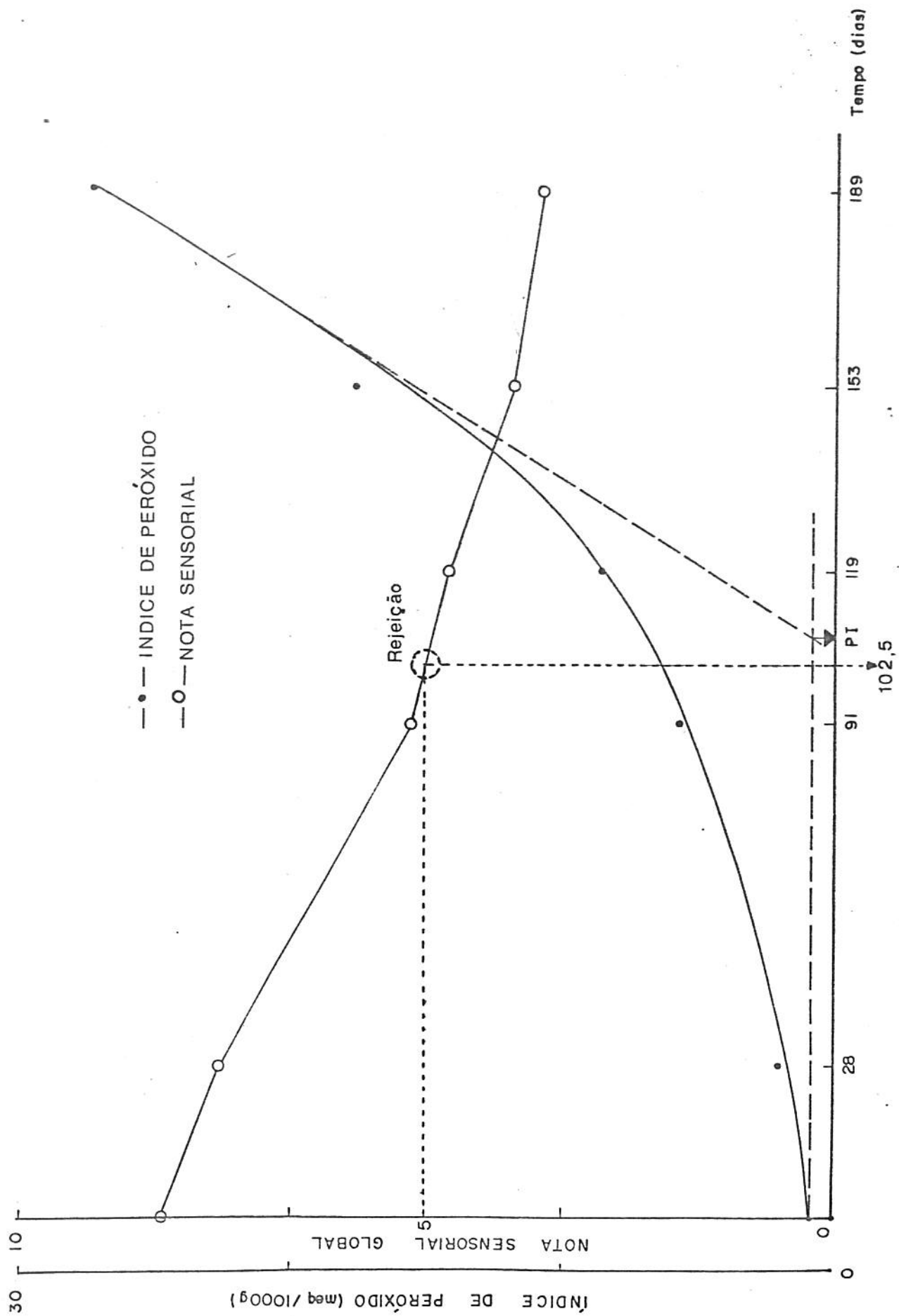


FIGURA 45- Variação da nota sensorial global e do índice de peróxido para óleo de soja incubado em temperatura ambiente (PI= período de indução).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFIN - SLATER, R.B.; AUERBACH, S.; AFTERGOOD, L. - Nutritional evaluation of some heated oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 36(12):638-640, 1959.
- ANTUNES, A.J. - Efeito dos Ácidos Graxos Livres sobre a Estabilidade, Paladar e Ponto de Fumaça de Óleos e Gorduras Comestíveis. Campinas. FEA, 1971. 45p. Tese (Mest.) - Univ. Est. de Campinas.
- AOCS - Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists Society. 3ed. Chicago, 1986, v.1.
- ARUMUGHAN, C.; BHAT, K.K.; SEN, D.P. - Evaluation of some chemical methods for the measurement of the progress of oxidative deterioration in edible oils. J. Food Sci. Technol. 21(11/12):395-399, 1984.
- 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.
- ASTM - American Society for Testing and Materials - Guidelines for the selection and training of sensory panel members. Philadelphia, 1981. p.4-31 (STP 758 PCN 04 - 758000 - 36)
- AURAND, L.W. & WOODS, A.E. - Food chemistry. Westport, AVI, 1973, p.104-142.
- ROONE, N.H.; GIDDING, G.G. - Superoxide and

363-369, 1967.

BARTHEL, G. & GROSCH, W. - Peroxide value determination: comparison of some methods. J. Am. Oil Chem. Soc. 51(12):540-544, 1974.

BELL, E.E.; RALEY, J.H.; RUST, F.F.; SENBOLD, F.H.; VAUGHAN, W.E. - Reaction of free radical associated with low temperature oxidation of paraffins. Discussions Faraday Soc. 10:242, 1951.

BENDER, F.E.; KRAMER, A; KAHAN, G. - Systems analysis for the food industry. Westport, AVI, 1976. 468p.

BILLEK, G.; GURH, G.; WAIBEL, J. - Quality assessment of used frying fats: a comparison of four methods. J. Am. Oil Chem. Soc. 55(10):728-733, 1978.

BLACK, J.F - Metal catalyzed autoxidation. The unrecognized consequences of metal - hydroperoxide complex formation. J. Am. Chem. Soc. 100(2):527, 1978.

BLAIR, G.T. & ZIENTY, M.F. - Citric acid :properties and reactions. Elkhart Miles Lab., 1979. 85p.

BOLLAND, J. L. - Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials. I. The thermal oxidation of ethyl linoleate. Proc. Royal Soc. of London 186A:218-236, 1946.

----- & GEE, G. - Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Trans. Faraday Soc. 42:236-243, 1946a.

rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. Trans. Faraday Soc. 42:244-252, 1946b.

BRADDOCK, R.J. & DUGAN JR., L.R. - Reaction of autoxidizing linoleate with coho salmon myosin. J. Am. Oil Chem. Soc. 50(9):343-347, 1973.

BROWN, P. & MORTON, I.D. - Fats and fatty foods. In: WOOLLEN, A. - Food industries manual. 20ed. New York, Chemical Publishing Co., 1970. p. 185-212.

BUCK, D.F. - Antioxidants in soya oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 58(3):275-278, 1981.

CHAN, H.W.S.; COXON, D.T.; PEERS, K.E.; PRICE, K.R. - Oxidative reactions of unsaturated lipids. Food Chem. 9(1-2):21-34, 1982.

CNNPA - Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução 22/77. In: ABIA - Compêndio da Legislação de Alimentos. 1985. v.1/A p.7.10.

COCHRAN, W.G. & COX, G.M. Experimental designs. 2ed. New York, John Wiley, 1957. 612p.

CONTRERAS-GUZMAN, E.S. & STRONG III, F.C. - Determination of tocopherols (vitamin E) by reduction of cupric ion. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65(5):1215-1221, 1982.

CRAMM, D. J. & HAMMOND, G.S. - Organic chemistry. Mac Graw-Hill Book. 1964. p.412, 742-743.

CROSS, C.K. - Oil stability : a DSC alternative for the active

DAHLE, L.K.; HILL, E.G.; HOLMAN, R.T. - The thiobarbituric acid reaction and the autoxidation of polyunsaturated fatty acid methyl esters. Arch. Bioch. Biophys. 98(2):253, 1962.

DEATHERAGE, F.E. & MATTILL, H.A. Autoxidation of oleic acid, methyl oleate, oleyl alcohol and cis-9-octadecene. Ind. Eng. Chem. 31(11):1425-1431, 1939.

DE MAN, J.M. & DE MAN, L. - Automated AOM test for fat stability. J. Am. Oil Chem. Soc. 61(3):534-536, 1984.

-----; TIE, F.; DE MAN, L. - Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. J. Am. Oil Chem. Soc. 64(7):993-996, 1987.

DGF - Deutsche Einheitsmethoden, Stuttgart, 1986. v.1.

DUGAN JR., L.R. - Stability and rancidity. J. Am. Oil Chem. Soc. 32(11):605-608, 1955.

----- - Lipidos. In: FENNEMA, O.R. Introduccion a la ciencia de los alimentos. Ed. Reverté, 1982. p.192-218.

DUPUY, H.P.; FORE, S.P.; GOLDBLATT, L.A. - Direct gas chromatographic examination of volatile in salad oils and shortenings. J. Am. Oil Chem. Soc. 50(9):340-342, 1973.

-----; RAYNER, E.T.; WADSWORTH, J.I. - Correlations of flavor score with volatiles of vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 53(10):628-631, 1976.

DZIEZAC, J.D. - Antioxidants : the ultimate answer to oxidation. Food Technol. 40(9):94-102, 1986.

Fat. Oil & Soap 23(2):38-40, 1946.

ERICKSSON, C.E. - Lipid oxidation catalyst and inhibitors in raw materials and processed foods. Food Chem. 9(1-2):3-19, 1982.

EVANS, C.D. - Flavor evaluation of fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 32(11):596-604, 1955.

-----; LIST, G.R.; HOFFMAN, R.L.; MOSER, H.A. - Edible oil quality as measured by thermal release of pentane. J. Am. Oil Chem. Soc. 46(9):501-504, 1969.

FARMER, E.H. - Alfa - methylenic reactivity in olefinic and polyolefinic systems. Trans. Faraday Soc. 38:340, 1942.

-----; 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.

-----; KOCH, H.P.; SUTTON, D.A. - The course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. Part VII. Rearrangement of double bonds during autoxidation. J. Chem. Soc. (11):541, 1943.

----- & 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.

----- & SUTTON, D.A. - The course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. XI. Double bond

FIORITI, J.A.; KANUK, M.J.; SIMS, R.J. - Chemical and organoleptic properties of oxidized fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 51(5):219-223, 1974.

FISHWICK, M.J. & SWOBODA, P.A.T. - Measurement of oxidation of polyunsaturated fatty acids by spectrophotometric assay of conjugated derivatives. J. Sci. Food Agric. 28(4):387-393, 1977.

FLIDER, F.J. & ORTHOEFER, F.T. - Metals in soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 58(3):270-272, 1981.

FORMO, M.W. - Physical properties of fats and fatty Acids. In: -----; JUNGEMANN, E.; NORRIS, F.A.; SONNTAG, N.O. Baileys industrial oil and fat products. 4ed. New York, Wiley Interscience Publ. 1979. v.1 p.177-226.

FRANK, J.; GEIL, J.V.; FREASO, R. - Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. Food Technol. 36(6):71-76, 1982.

FRANKEL, E.N. - Lipid oxidation. Prog. Lip. Res. 19(1):1-22, 1980.

----- - Volatile lipid oxidation products. Prog. Lip. Res. 22(1):1-33, 1983.

----- - Lipid oxidation : mechanism, products and biological significance. J. Am. Oil Chem. Soc. 61(12):1908-1917, 1984.

----- Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. Prog. Lip. Res. 23(4):197-221, 1985.

COWAN, J.C. - Analysis of lipids and oxidation products by partition chromatography. Dimeric and polymeric products. J. Am. Oil Chem. Soc. 38(3):130-133, 1961.

-----; NEFF, W.E.; ROHWEDDER, W.K.; KHAMBAY, B.P.S.; GARWOOD, R.F.; WEEDON, B.C.L. - Analysis of autoxidized fats by gas chromatography - mass spectrometry. I: methyl oleate. Lipids 12(11):901-907, 1977a.

-----; -----; -----; -----; -----; -----
- Analysis of autoxidized fats by gas chromatography - mass spectrometry. II: methyl linoleate. Lipids 12(11):908-913, 1977b.

-----; -----; -----; -----; -----; -----
- Analysis of autoxidized fats by gas chromatography - mass spectrometry. II: methyl linolenate. Lipids 12(12):1055-1061, 1977c.

FRITSCH, C.W.; EGBERG, D.C.; MAGNUSON, J.S. - Changes in dielectric constant as a measure of frying oil deterioration. J. Am. Oil Chem. Soc. 56(8):746-750, 1979.

FURIA, T.E. - Sequestrants in food. In: ----- ed. Handbook of food additives. Boca Raton, CRC Press, 1968. p.271-294.

GEARHART, W.M.; STUCKEY, B.N.; AUSTIN, J.J. - Comparison of methods for testing the stability of fats and oils and of foods containing them. J. Am. Oil Chem. Soc. 34(9):427-430, 1957.

GOMES, F.P. - Curso de estatística experimental. 5ed.

Queiróz". 1973. 430p.

GRAY, J.I. - Measurement of lipid oxidation: a review. J. Am. Oil Chem. Soc. 55(6):539-546, 1978.

GUNSTONE, F.D. - Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. J. Am. Oil Chem. Soc. 61(2):441-447, 1984.

----- & NORRIS, F.A. - Oxidation. In: Lipids in foods - chemistry, biochemistry and technology. Oxford, Pergamon Press. 1983a. Chap.7 p.58-69.

----- & NORRIS, F.A. - Flavor stability and antioxidants. In: Lipids in foods - chemistry, biochemistry and technology. Oxford, Pergamon Press. 1983b. Chap.19 p.156-165.

GUTFINGER, T.; PELED, M.; LETAN, A. - Iodometric determination of the peroxide value of edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 59(1):148-152, 1976.

HAMILTON, R.J. - The chemistry of rancidity in foods. In: ----- & ALLEN, J.C. Rancidity in foods. London, Applied Sci. Publ. 1983. p.1-20.

HARTMAN, L.; ANTUNES, A.J.; GARRUTI, R.S.; CHAIB, M.A. - The effect of free fatty acids on the taste, induction periods and smoke points of edible oils and fats. Lebensm.-Wiss.u-Tech. 8(3):144-118, 1975.

----- & ESTEVES, W. - Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. São Paulo, Coordenadoria da Indústria e Comércio. 1983. 169p. (Série Tecnologia Agroindustrial, número 13).

----- & LAGO,R.C.A. - Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Lab. Pract. 22(8):475-476, 1973.

HASSEL, R.L. - Thermal analysis: an alternative method of measuring oil stability. J. Am. Oil Chem. Soc. 53(5): 179-181, 1976.

HOLM,G.E. & GREENBANK,G.L. - Quantitative aspects of the Kreis test. Ind. Eng. Chem. 15(10):1051-1053, 1923.

HOLM,U. & EKBOM,K. - INTERNATIONAL SOCIETY FOR FAT RESEARCH CONGRESS, Gothenburg. 1972. Abstract II. p.100.

-----; -----; WODE,G. - Determination of the extent of oxidation of fats. J. Am. oil Chem. Soc. 34(12):606-609, 1957.

HOLMAN,R.T. - Autoxidation of fats and related substances. In: -----; LUNDBERG,W.O.; MALKIN,T. Progress in the chemistry of fats and other lipids. London, Pergamon Press. 1954. v.2 p.51-98.

HUDSON,B.J.F. - Evaluation of oxidative rancidity techniques. In: HAMILTON,R.J.; ALLEN,J.C. Rancidity in foods. London, Applied Sci. Publ. 1983. 199p.

INGOLD,K.U. - Metal catalysis. In: SCHULTZ,H.W.; DAY,E.A.; SINNHUBER,R.O. Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, AVI. 1962. p.93-121.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - Normas de qualidade para alimentos. 3ed., São Paulo. 1976. v.1. p.245-266.

Products - Animal and Vegetable Fats and a Oils. London, 1988. (Draft Proposal ISO/DP 6886).

JACKSON, H.W. - Techniques for flavor and odor evaluation of soy oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 58(3):227-231, 1981.

----- Oil flavor quality assessment. In: CHRYSAM, M.M.; ERICKSON, D.R.; JACKSON, H.W.; LEO, D.A.; LIST, G.R.; NORRIS, F.A.; SLEETER, R.T.; THOMAS III, A.E. Baileys industrial oil and fat products. New York, Wiley Interscience Publ. 1985. v.3. p.243-262.

----- & GIACHERIO, D.J. - Volatiles and oil quality. J. Am. Oil Chem. Soc. 54(10):458, 1977.

JANICEK, K.G. & POKORNY, J. - Variation of refractive index as a rapid method for measuring fat oxidation. J. Am. Oil Chem. Soc. 40(7):28, 1963. Abstract.

JARVI, P.K.; LEE, G.D.; ERICKSON, D.R.; BUTKUS, E.A. - Determination of the extent of rancidity of soybean oil by gas chromatography compared with peroxide value. J. Am. Oil Chem. Soc. 48(3):121-124, 1971.

KAUNITZ, H. - Biological effects of autoxidized lipids. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.; SINNHUBER, R.O. Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, AVI, 1962. p.269-293.

KHARTA, A.R.S. - The Iodine value decreasing reaction in fat autoxidation. J. Scient. Ind. Res. 19B (6):199205, 1960.

KNIGHT, H.B.; SWERN, D.E.; EDDY, C.R. - Reactions of fatty

during autoxidation of methyl oleate. J. Am. Oil Chem. Soc. 28(5):188-192, 1951a.

-----; COLEMAN, J.E.; SWERN, D. - Reactions of fatty materials with oxygen. IX. Analytical study of the autoxidation of methyl oleate. J. Am. Oil Chem. Soc. 28(12):498-501, 1951b.

KORYCKA-DAHL, M.B. & RICHARDSON, T. - Activated oxygen species and oxidation of food products. CRC Critical Rev. Food Sci. Nut. 10(2):209, 1978.

KRISHNAMURTHY, R.G. - Cooking oils, salad oils and salad dressings. In: ALLEN, R.R.; FORMO, M.W.; NORRIS, F.A.; KRISHNAMURTHY, R.G.; Mc DERMOTT, G.N.; SONNTAG, N.O.V. Baileys industrial oil and fat products. 4 ed., New York, Wiley Interscience Publ. 1982. v.2 p.315-337.

KUMMEROW, F.A. - Toxicity of heated fats. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.; SINNHUBER, R.O. Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, AVI, 1962. p.294-320.

LABUZA, T.P. - Kinetics of lipid oxidation in foods. CRC Critical Rev. Food Techol. 2(3):355, 1971.

LANDERS, R.E. & RATHMANN, D.M. - Vegetable oils: effects of processing, storage and use on nutritional values. J. Am. Oil Chem. Soc. 58(3):255-259, 1981.

LAUBLI, M.W. & BRUTTEL, P.A. - Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. J. Am. Oil Chem. Soc. 63(6):792-795, 1986.

- Proc. Royal Soc. of London. 108B (8):175-189, 1931.
- - The Oxidative deterioration of food lipids. In:
SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.; SINNHUBER, R.O. Symposium on
foods: lipids and their oxidation. Westport, AVI, 1962.
p.3-28.
- - Chemical and nutritional aspects of oxidized and
heated fats. Chem. and Ind. (2):244-248, 1965.
- LEVIN, O. - Characterization of test materials. In: - AOCS.
1986. Chap. 4, p.61-67.
- LILLARD, D.A. - Effect of processing on chemical and
nutritional changes in food lipids. J. Food Protect.
46(1):61-67, 1983.
- LIPS, A.; CHAPMAN, R.A.; Mc FARLANE, W.D. - The application of
the ferric thiocyanate method to the determination of
incipient rancidity in fats and oils. Oil & Soap. 20
(11):240-243, 1943.
- LIST, G.R.; EVANS, C.D.; KWOLEK, W.F.; WARNER, K.; BOUNDY, B.K.;
COWAN, J.C. - Oxidation and quality of soybean oil: a
preliminary study of the anisidine test. J. Am. Oil Chem.
Soc. 51(2):17-21, 1974.
- LOLIGER, J. - Natural antioxidants. In: HAMILTON, R.J.;
ALLEN, J.C. Rancidity in foods. London, Applied Sci.
Publ., 1983. p.89-107.
- LOURY, M. - Possible mechanisms of autoxidative rancidity.
Lipids 7(10):671-675, 1972.
- LUNDBERG, W.O. - Mechanisms. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.;

- oxidation. Westport, AVI, 1962. p.31-50.
- MARTIN, S.L. - Selection and training of sensory judges. Food
Techol. 27(11):22-26, 1973.
- MASSON, L. - Relative nutritional value of various dietary
fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 58(3):249-254,
1981.
- MEARA, M.L. & WEIR, G.S.D. - The effect of beta-carotene on
the stability of palm oil. Riv. It. Sost. Grasse. 53(7):
178-180, 1976.
- MEHLENBACHER, V.C. - A study of methods of accelerating the
Swift stability test. Oil & Soap. 19(8):137-139, 1942.
- - The analysis of fats and oils. Champaign,
Garrard Press Publ., 1960. 616p.
- MIN, D.B. - Correlation of sensory evaluation and
instrumental gas chromatographic analysis of fats and
oils. J. Food Sci. 46(5):1453-1456, 1981.
- - Analysis of flavor qualities of vegetables oils
by gas chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc. 60(3):544-
545, 1983.
- MIYASHITA, K. & TAKAGI, T. - Study on the oxidative rate and
prooxidant activity of free fatty acids. J. Am. Oil Chem.
Soc. 63(10):1380-1384, 1986.
- MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. - Organic Chemistry. 3ed.
Boston, Allyn & Bacon Inc. 1973. 1258p.
- MOSER, H.A.; CAROL, M.J.; COWAN, J.C.; DUTTON, H.J. - The flavor

Am. Oil Chem. Soc. 24(9):291-296, 1947.

MOUNTS, T.L. & WARNER, K. - Evaluation of finished oil quality. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; -----; FALB, R.A. Handbook of soy oil processing and utilization. Champaign, AOCS and American Soybean Association ed., 1980. p.245-266.

NAGY, J.J.; VIBRANS, F.C.; KRAYBILL, H.R. - An application of the Barcroft-Warburg apparatus to the study of antioxidants in fats. Oil & Soap 21(12):349-352, 1944.

ODUMOSU, O.T.; SINHA, J.; HUDSON, B.J.F. - Comparison of chemical and sensory methods of evaluating thermally oxidized groundnut oil. J. Sci. Food Agric. 30(5):515-520, 1979.

OGANI, M.K.L. & DAVIES, R.E. - Lipid oxidation - biological effects and antioxidants - a review. Lipids. 15(6):485-495, 1980.

OLCOTT, H.S. - The role of free fatty acids on antioxidant effectiveness in unsaturated oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 35(11):597-599, 1958.

PAQUETTE, G.; KUPRANYCZ, D.B.; VAN DE VOORT, F.R. - The mechanisms of lipid autoxidation. I. primary oxidation products. Can. Inst. Food Sci. Technol. J. 18(2):112-118, 1985.

PARR, L.J. & SWOBODA, P.A.T. - The assay of conjugable oxidation products applied to lipids deterioration in stored foods. J. Food Techol. 11(1):1-12, 1976.

Kreis color reaction with particular reference to oxidized milk fat. J. Am. Oil Chem. Soc. 28(9):391-393, 1951.

PERKINS, E.G. - Nutritional and chemical changes occurring in heated fats: a review. Food Technol. 14(10):508-514, 1960.

POWICK, W.C. - Compounds developed in rancid fats with observations on the mechanism of their formation. J. Agric. Res. 26(8):323-363, 1923.

RAWLS, H.L. & VAN SANTEN, P.J. - A possible role for singlet oxygen in the initiation of fatty acid autoxidation. J. Am. Oil Chem. Soc. 47(4):121-125, 1970.

RICHARDSON, T. & KORYCKA-DAHL, M. - Lipid Oxidation. In: ----- . 1983. Chap. 7 , 122p. (não publicado).

ROESSLER, E.B. & ALDER, H.L. - Introduction to probability and statistics. 5ed. San Francisco, W.C. Freeman & Co. 1972. p.195-220.

ROSSELL, J.B. - Measurement of rancidity. In: HAMILTON, R.J.; ALLEN, J.C. Rancidity in foods. London, Applied Sci. Publ., 1983. p.21-45.

----- - Classical analysis of oils and fats. In: HAMILTON, R.J. & ----- Analysis of oils and fats. London, Elsevier Applied Science Publ., 1986. pl-90.

ROWE, C.J. - Food analysis by atomic absorption spectroscopy. Springvale, Varian Techtron PTY, 1973. p.12-13.

of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. J. Am. Chem. Soc. 79(13):3871-3877, 1957.

SANDERS, T.A.B. - Nutritional significance of rancidity. In: HAMILTON, R.J.; ALLEN, J.C. Rancidity in foods. London, Applied Sci. Publ., 1983. p.59-66.

SCHOLTZ, R.G. & PTAK, R.L. - A gas chromatographic method for measuring rancidity in vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 43(10):596-599, 1966.

SCLULER, P. - Autoxidation of fats and its prevention with antioxidants. Basel, F. HOFFMANN. La Roche & Co. 1980. 6p.

SEHER, A. - Changes in lipids and their analysis. In: EUROPEAN CONFERENCE ON FOOD CHEMISTRY, 2.; EURO FOOD CHEM. II, March 15-18, 1983. Proceedings. Rome, Federation of European Chemical Societies, 1983. p. 57-70. (Fecs event n.45).

SHERWIN, E.R. - Antioxidants for vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 53(6):430-436, 1976.

----- Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. J. Am. Oil Chem. Soc. 55(11):809-814, 1978.

SIMS, R.J.; FIORITI, J.A.; KANUK, M.J. - Sterols additives polymerization inhibitors for frying oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 49(5):298-301. 1972.

SINNHUBER, R.O. & YU, T.C. - Characterization of the red pigment formed in the 2-thiobarbituric acid determination

- SNEDECOR, G.W. & COCHRAN, W.G. - Statistical methods. Iowa State University Press. 1967. p.258-380.
- ST. ANGELO, A.J.; ORY, R.L.; BROWN, L.E. - Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole products. J. Am. Oil Chem. Soc. 52(2):34-35, 1975.
- STUCKEY, B.N. - Antioxidants. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A.; SINNHUBER, R.O. eds. Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, AVI, 1962. p.139-158.
- STUCKEY, B.N. - Antioxidants as food stabilizers. In: FURIA, T.E. ed. Handbook of food additives. Boca Raton, CRC Press, 1968. v.1 p.185-223.
- SULLY, B.D. - DGF Einheitsmethoden C Vla, Wissenschaftliches Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1961.
- 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. 3ed. New York, Wiley Interscience Publ. 1964a. v.1 p.165-247.
- Reactions of fats and fatty acids. In: MATTIL, K.F.; NORRIS, F.A.; STIRTON, A.J.; ----- Baileys industrial oil and fat products. 3ed. London, Interscience Publ., 1964b. v.1 p.55-95.
- SYBRON BRINKMANN - Brinkmann Instruments Inc., New York, 1983. (catalog).
- SWOBODA, P.A.T. & LEA, C.H. - Determination of the peroxide
fats by colorimetric iodometric

- THOMPSON, R.B. & SYMON, T. - Some derivatives of hydroxyhydroquinone as antioxidants. J. Am. Oil Chem. Soc. 33(9):414-416, 1956.
- VAN OOSTEN, C.W.; POOT, C.; HENSEN, A.C. - The precision of the Swift stability test. Fette Seifen Anst. 83(4):133-135, 1981.
- WALTKING, A.E. - Progress report of the AOCS: Flavor nomenclature and standards committee. J. Am. Oil Chem. Soc. 59(2):116A-120A, 1982.
- & ZMACHINSKI, H. - Fatty acid methodology for heated oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 47(12):530-534, 1970.
- WARNER, K.; EVANS, C.D.; LIST, G.R.; BOUNDY, B.K.; KWOLEK, W.F. - Pentane formation and rancidity in vegetable oils and in potato chips. J. Food Sci. 39(4):761-765, 1974.
- ; FRANKEL, E.N. - Flavor stability of soybean oil based on induction periods for the formation of volatile compounds by gas chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc. 62(1):100-102, 1985.
- WATTS, B.M. & MAJOR, R. - Comparison of a simplified, quantitative Kreis test with peroxide values of oxidizing fats. Oil & Soap 23(7):222-225, 1946.
- WHEELER, D.H. - Peroxide formation as a measure of autoxidative deterioration. Oil & Soap 9:89, 1932.
- WILSON, R.B. - Lipid peroxidation and atherosclerosis. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 7(4):325-337, 1976.
- WOESTENBURG, W.J. & ZAALBERG, J. - Determination of the

oxidative stability of edible oils - interlaboratory test with the automated Rancimat method. Fette Seifen Anst. 88(2):53-56, 1986.

WU, P. & NAWAR, W.W. - A technique for monitoring the quality of used frying oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 63(10):1363-1367, 1986.

WYATT, C.J. & DAY, E.A. - A simplified precise flavor evaluation procedure for determining oxidative rancidity in vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 42(8):734-738, 1965.

YOON, S.H.; KIM, S.K.; SHIN, M.G.; KIM, K.H. - Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 62(10):1487-1489, 1985.

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Valores Obtidos nos Testes Analíticos para os óleos Vegetais Usados na Construção das Curvas das Figuras 19 a 46. (IP = Índice de Peróxido em meq/kg ; IA = Índice de Anisidina; IR = Índice de Refracção; II = Índice de Iodo em g I/100g; IAc = Índice de Acidez em %; uS = microsims).

	óleo de Algodão a 110 C						
IP	13,62	24,60	39,86	64,90	212,55	296,70	475,80
IA	5,70	5,48	7,90	9,77	30,32	55,20	89,17
TOTOX	32,94	54,84	87,62	139,57	455,42	648,60	1040,77
IR	1,4712	1,4707	1,4713	1,4712	1,4716	1,4714	1,4730
II	107,2	106,8	106,3	104,0	101,4	95,7	90,9
IAc	0,063	0,069	0,078	0,117	0,208	0,330	0,605
uS	0,0	4,5	12,0	22,5	60,0	132,0	235,5

	óleo de Algodão a 120 C						
IP	13,49	17,65	31,26	60,44	142,65	33,53	398,40
IA	5,99	7,60	7,45	12,19	25,48	14,31	47,09
TOTOX	32,97	42,90	69,97	133,07	310,78	81,37	843,89
IR	1,4704	1,4705	1,4706	1,4708	1,4711	1,4707	1,4728
II	109,4	107,4	106,9	104,7	103,0	98,6	94,6
IAc	0,080	0,080	0,095	0,120	0,166	0,300	0,540
uS	0,0	3,0	7,5	18,0	45,0	120,0	249,0

	óleo de Algodão a 130 C						
IP	14,05	45,00	113,64	156,07	235,35	38,46	344,18
IA	6,63	12,00	25,18	43,32	52,81	40,80	47,16
TOTOX	34,73	102,00	252,46	355,46	523,51	117,72	735,52
IR	1,4705	1,4706	1,4710	1,4713	1,4717	1,4708	1,4735
II	107,2	106,8	106,3	104,9	104,6	98,7	96,2
IAC	0,089	0,085	0,085	0,122	0,137	0,354	0,468
uS	0,0	1,5	4,5	18,0	49,5	252,0	300

	óleo de Algodão a 140 C						
IP	14,26	14,18	16,79	36,72	88,10	166,56	201,92
IA	6,10	6,68	6,15	12,93	42,92	42,20	45,33
TOTOX	34,62	35,04	39,73	86,37	219,12	375,32	449,17
IR	1,4710	1,4711	1,4711	1,4711	1,4711	1,4716	1,4725
II	102,7	103,2	101,7	100,8	100,1	96,5	92,4
IAC	0,102	0,109	0,112	0,115	0,152	0,235	0,448
uS	0,0	0,0	0,0	10,5	39,0	126,0	253,5

	óleo de Amendoim a 110 C						
IP	8,43	17,68	31,91	55,37	162,41	330,70	467,35
IA	9,59	9,67	9,80	13,65	24,43	43,98	47,47
TOTOX	26,45	45,60	73,62	124,39	349,25	705,38	982,17
IR	1,4690	1,4691	1,4693	1,4695	1,4698	1,4704	1,4709
II	92,9	92,3	90,6	86,5	86,4	82,6	82,1
IAC	0,110	0,120	0,120	0,120	0,180	0,260	0,370
uS	0,0	4,5	7,5	12,0	37,5	99,0	192,0

	óleo de Amendoim a 120 c						
IP	7,72	12,80	25,08	42,82	87,67	178,11	430,80
IA	10,68	11,56	13,78	13,42	17,81	32,85	46,07
TOTOX	26,12	37,16	63,94	99,06	193,15	309,07	907,67
IR	1,4693	1,4694	1,4695	1,4697	1,4700	1,4703	1,4713
II	98,5	98,1	97,6	96,6	95,8	93,5	85,8
IAC	0,121	0,123	0,132	0,135	0,178	0,301	0,730
uS	0,0	6,0	12,0	18,0	46,5	111,0	300,0

	óleo de Amendoim a 130 C						
IP	7,15	9,80	20,72	39,47	106,70	254,10	349,00
IA	11,52	10,89	11,59	13,86	25,74	53,87	50,24
TOTOX	25,82	30,49	53,03	92,80	239,14	562,07	748,24
IR	1,4699	1,4696	1,4697	1,4699	1,4700	1,4707	1,4713
II	97,6	97,2	96,3	95,7	95,0	91,0	83,1
IAC	0,131	0,137	0,145	0,152	0,180	0,323	0,538
uS	0,0	0,0	3,0	9,0	27,0	153,0	285,0

	óleo de Amendoim a 140 C						
IP	6,63	6,75	13,06	33,66	192,82	224,61	272,62
IA	10,60	9,68	12,42	13,50	23,44	49,49	42,16
TOTOX	23,86	23,18	38,54	80,82	409,08	498,71	587,40
IR	1,4692	1,4693	1,4692	1,4693	1,4697	1,4700	1,4708
II	94,3	94,0	93,6	92,7	90,6	89,8	86,1
IAC	0,144	0,149	0,172	0,186	0,229	0,427	0,695
uS	0,0	0,0	3,0	9,0	27,0	153,0	285,0

óleo de Soja a 110 C							
IP	0,47	1,88	26,20	93,60	283,40	391,50	397,60
IA	6,32	7,29	9,92	24,70	44,60	47,50	44,70
TOTOX	7,26	11,05	62,32	211,90	611,40	830,50	839,90
IR	1,4726	1,4731	1,4731	1,4734	1,4741	1,4745	1,4748
II	132,3	131,7	129,8	130,5	126,6	123,7	121,1
IAC	0,055	0,061	0,101	0,108	0,166	0,203	0,254
uS	0,0	10,5	15,0	33,0	81,0	120,0	186,0

óleo de Soja a 120 C							
IP	0,55	1,62	14,90	59,31	138,30	259,70	394,80
IA	5,90	6,70	8,26	16,44	33,50	45,50	-47,94
TOTOX	7,80	9,14	38,06	135,06	310,10	564,90	837,54
IR	1,4727	1,4728	1,4731	1,4732	1,4736	1,4743	1,4747
II	133,8	132,1	128,8	127,6	125,6	123,9	120,3
IAC	0,061	0,073	0,081	0,088	0,131	0,256	0,391
uS	0,0	4,5	12,0	24,0	54,0	120,0	225,0

óleo de Soja a 130 C							
IP	0,50	0,82	28,83	41,88	97,67	239,27	319,46
IA	5,96	5,72	6,86	15,47	32,33	50,90	49,86
TOTOX	6,96	7,36	64,52	99,23	227,67	529,44	688,78
IR	1,4732	1,4733	1,4735	1,4736	1,4740	1,4742	1,4749
II	128,5	127,2	127,1	125,3	125,3	121,3	116,2
IAC	0,099	0,102	0,116	0,117	0,136	0,255	0,547
uS	0,0	4,5	9,0	19,5	42,0	145,5	302,0

	óleo de Soja a 140 C						
IP	0,32	0,40	1,29	19,60	124,40	192,60	221,70
IA	5,04	5,63	7,22	10,11	42,60	40,33	63,14
TOTOX	5,68	6,43	9,80	49,31	291,40	425,50	506,50
IR	1,4729	1,4731	1,4728	1,4731	1,4736	1,4744	1,4747
II	125,9	125,6	125,4	123,2	122,8	117,4	110,4
IAC	0,115	0,121	0,129	0,136	0,186	0,419	0,819
uS	0,0	0,0	3,0	12,0	57,0	145,5	196,5

	óleo de Milho a 110 C						
IP	1,28	5,07	34,54	82,25	356,83	277,62	491,90
IA	1,51	4,53	6,21	11,57	41,70	35,37	45,26
TOTOX	4,07	14,67	75,29	176,07	755,36	590,61	1029,06
IR	1,4711	1,4715	1,4716	1,4720	1,4728	1,4723	1,4734
II	107,4	106,4	106,3	105,5	104,6	102,3	99,3
IAC	0,050	0,060	0,064	0,083	0,105	0,156	0,278
uS	0,0	12,0	16,5	37,5	66,0	87,0	163,5

	óleo de Milho a 120 C						
IP	1,45	2,49	21,94	62,96	217,89	298,37	376,49
IA	1,12	2,62	2,97	8,91	34,02	46,50	39,13
TOTOX	5,52	6,10	46,85	134,83	469,80	643,24	792,11
IR	1,4711	1,4713	1,4715	1,4711	1,4724	1,4724	1,4733
II	111,5	111,3	110,2	109,2	108,5	103,6	98,7
IAC	0,083	0,083	0,097	0,099	0,123	0,259	0,550
uS	0,0	3,0	13,5	28,5	66,0	150,0	282,0

	óleo de Milho a 130 C						
IP	1,19	2,03	15,00	51,76	114,50	258,70	338,00
IA	2,89	2,09	4,65	6,61	20,94	50,24	46,61
TOTOX	5,27	6,15	34,65	110,13	249,94	567,64	722,61
IR	1,4710	1,4714	1,4715	1,4718	1,4718	1,4726	1,4732
II'	109,6	109,1	108,1	107,4	107,2	105,5	93,9
IAc	0,124	0,127	0,136	0,137	0,155	0,418	0,693
uS	0,0	4,5	12,0	22,5	63,0	243,0	300,0

	óleo de Milho a 140 C						
IP	1,16	0,99	3,90	32,36	87,91	220,80	266,20
IA	4,94	4,64	5,15	9,37	22,01	37,70	50,38
TOTOX	7,26	6,62	12,95	74,09	197,83	479,30	582,84
IR	1,4711	1,4713	1,4711	1,4716	1,4717	1,4725	1,4728
II	111,4	111,6	111,1	110,5	110,0	105,3	101,0
IAc	0,127	0,134	0,149	0,154	3,162	0,441	1,011
uS	0,0	0,0	1,5	9,0	33,0	144,0	270,0