

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ÓLEO DE SOJA
ACONDICIONADO EM LATAS E
NA EMBALAGEM TETRA BRIK**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Maria Antonieta Santiago Hilst, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de novembro de 1999.

Maria Antonieta Santiago Hilst
Engenheira de Alimentos

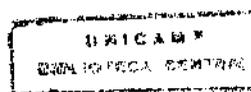
Campinas, 26 de novembro de 1999.

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador


Prof. Dr. José de Assis F. Faria
Presidente da Banca

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de
Mestre em Tecnologia de Alimentos.**

**CAMPINAS - SP
1999**



UNIVERSIDADE	BC
INSCRIÇÃO	
DATA	
VALOR	39840
VALOR	278100
VALOR	841100
DATA	08/01/00
N.º CFD	

CM-00130635-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

H562a Hilst, Maria Antonieta Santiago
Avaliação da estabilidade de óleo de soja acondicionado em latas e na embalagem tetra brik / Maria Antonieta Santiago Hilst. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: José de Assis Fonseca Faria
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

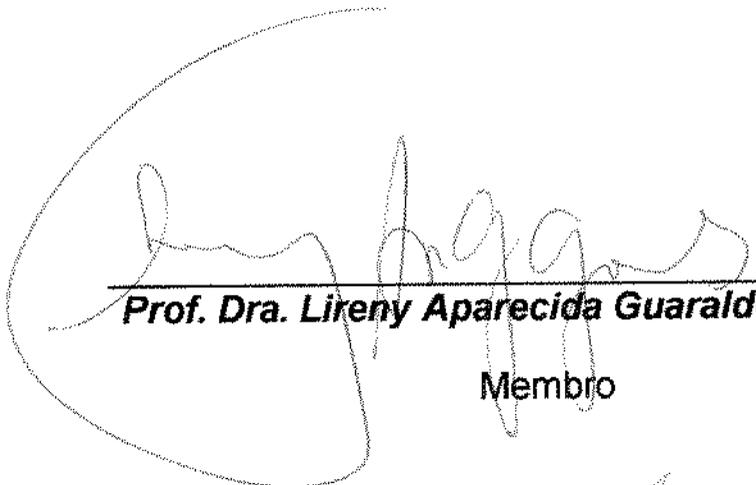
1. Óleo de soja. 2. Estabilidade. 3. Embalagem.
4. Estocagem. I. Faria, José de Assis Fonseca.
II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

BANCA EXAMINADORA



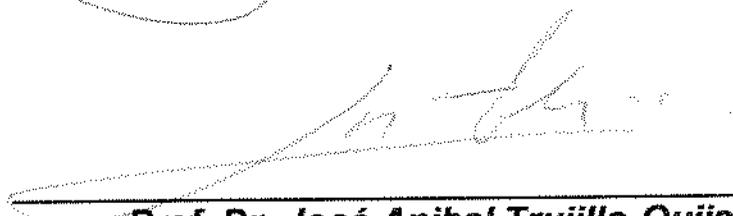
Prof. Dr. José Assis Fonseca Faria

Orientador



Prof. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Membro



Prof. Dr. José Anibal Trujillo-Quijano

Membro

Prof. Dr. Walter Esteves

Membro

Campinas, outubro de 1999

Ao Senhor Deus,
agradeço a força e orientação para a
realização desse trabalho.

Ao meu marido, Luiz Carlos,
pela compreensão e apoio.

À minha mãe, pelo exemplo,
suporte e incentivo nos
primeiros passos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

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

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Geral, pelo apoio e orientação, Ana Lourdes, Nelson, e especial agradecimento para Ana Maria e Alice.

Aos amigos do Laboratório de Óleos e Gorduras, pelo suporte e apoio no uso dos aparelhos e reagentes.

Aos colaboradores de avaliação sensorial, Professora Doutora Maria Aparecida A. P. da Silva e Ana Paula, pela ajuda e permissão da utilização do Laboratório e a todos os colegas que, com muita vontade, fizeram parte da equipe sensorial.

Aos Professores Doutores Lireny A.G. Gonçalves, Walter Esteves e José A. Trujillo Quijano pelas orientações e correções realizadas neste trabalho de tese.

Aos funcionários do DTA, com carinho especial à Marlene.

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

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

Aos amigos Marise, Guilherme, Ana Lúcia, Cláudia, Maria e ... pelo apoio e amizade.

A todos os colegas de pós-graduação.

E a todos que de uma forma ou de outra, contribuíram e incentivaram para a conclusão deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE ANEXOS	v
RESUMO	vi
SUMMARY	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ÓLEOS COMESTÍVEIS	5
2.1.1. Características do óleo de soja	5
2.2. PROBLEMAS DE ESTABILIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS	7
2.2.1. Rancidez	7
2.2.1.1. Rancidez Hidrolítica	8
2.2.1.2. Rancidez Oxidativa	10
2.2.1.2.1. Fase de Iniciação	12
2.2.1.2.2. Fase de Propagação	16
2.2.1.2.3. Fase de Terminação	19
2.2.1.2.4. Efeito de antioxidantes	24
2.3. METODOLOGIAS PARA DETERMINAR O ESTADO OXIDATIVO DE ÓLEOS E GORDURAS	28
2.3.1. Aspectos gerais	28
2.3.2. Métodos Químicos	28
2.3.2.1. Índice de Peróxido (IP)	28
2.3.2.2. Índice de Anisidina (I.AN.)	30
2.3.2.3. Valor TOTOX	31
2.3.2.4. Teste do Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA)	31
2.3.2.5. Teste de Kreis	32
2.3.3. Métodos Físicos	32
2.3.3.1. Determinação de Dienos e Trienos Conjugados	32
2.3.3.2. Cromatografia Gasosa	33
2.3.3.3. Índice de Refração	35
2.3.4. Métodos Sensoriais	35
2.3.5. Índices de Estabilidade ou Resistência à Oxidação	39
2.3.5.1. Método de Oxigênio Ativo (AOM)	40

2.3.5.2. Rancimat	40
2.3.5.2.1. Método OSI	41
2.3.5.3. Método de Absorção de Oxigênio	42
2.3.5.4. Método de Schaal ou Método de Estufa	42
2.3.5.5. Outros Testes Acelerados	43
2.4. EMBALAGEM	45
2.4.1. Efeito da Luz	45
2.4.2. Efeito do Oxigênio	46
2.4.3. Efeito da Umidade Relativa	50
2.4.4. Características Físico-Mecânicas	51
2.4.5. Embalagens para Óleos Vegetais: Latas Metálicas	51
2.4.5.1. Características Gerais das Embalagens Metálicas	52
2.4.6. Embalagens para Óleos Vegetais: Sistema Tetra Brik	53
3. MATERIAL E MÉTODOS	59
3.1. MATERIAL	59
3.1.1. Matéria-Prima	59
3.1.2. Embalagem e Acondicionamento	59
3.1.3. Reagentes	60
3.1.4. Aparelhos e Equipamentos	60
3.2. MÉTODOS	60
3.2.1. Caracterização do Óleo de Soja	60
3.2.2. Caracterização das Embalagens	61
3.2.3. Avaliação da Estabilidade do Óleo de Soja	62
3.2.3.1. Análises Físico-Químicas	63
3.2.3.2. Análise Sensorial	64
3.2.3.3. Análise Estatística dos Resultados	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	68
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS	69
4.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ÓLEO DE SOJA	71
4.3.1. Resultados das Análises Físico-Químicas	71
4.3.1.1. Índice de Peróxido	71
4.3.1.2. Valor de Anisidina	74
4.3.1.3. Valor TOTOX	76
4.3.1.4. Porcentagem de Dienos Conjugados	78
4.3.2. Resultados das Análises Sensoriais	80

4.3.3. Correlação Linear entre Parâmetros Físico-Químicos e Sensoriais	82
5. CONCLUSÃO	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Características de óleo de soja refinado	6
TABELA 2. Composição de ácidos graxos de óleo de soja	6
TABELA 3. Características físico-químicas de óleo de soja refinado, branqueado e desodorizado (valores máximos)	7
TABELA 4. Distribuição dos hidroperóxidos isômeros (em %)	19
TABELA 5. Possíveis origens de aldeídos a partir dos hidroperóxidos	22
TABELA 6. Taxa de permeabilidade de garrafas e potes plásticos ao oxigênio	49
TABELA 7. Valores médios de temperatura e umidade relativa mensal obtidos no Posto Meteorológico da Faculdade de Engenharia Agrícola / UNICAMP	63
TABELA 8. Caracterização do óleo de soja refinado desodorizado	68
TABELA 9. Composição dos ácidos graxos do óleo de soja refinado desodorizado (%)	69
TABELA 10. Caracterização da lata de folha não revestida e da embalagem Tetra Brik	70
TABELA 11. Matriz de coeficientes de correlação linear (r) entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais da estabilidade de óleo de soja em lata inertizada	82
TABELA 12. Matriz de coeficientes de correlação linear (r) entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais da estabilidade de óleo de soja em lata sem inertização	83

TABELA 13. Matriz de coeficientes de correlação linear (r) entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais da estabilidade de óleo de soja no sistema Tetra Brik

83

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Andamento do processo de oxidação	11
FIGURA 2. Mecanismo de autoxidação do oleato	17
FIGURA 3. Mecanismo de autoxidação do linoleato	17
FIGURA 4. Mecanismo de autoxidação do linolenato	18
FIGURA 5. Visão global do processo de oxidação	26
FIGURA 6. Corte transversal esquemático de uma FL eletrolítica	53
FIGURA 7. Formação da embalagem Tetra Brik	55
FIGURA 8. Esquema da selagem longitudinal do sistema Tetra Brik	54
FIGURA 9. Composição básica do material de embalagem Tetra Brik para óleos vegetais	56
FIGURA 10. Evolução do índice de peróxido do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik	73
FIGURA 11. Evolução do índice de anisidina do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik	75
FIGURA 12. Evolução do valor TOTOX do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik	77
FIGURA 13. Evolução da Porcentagem de Dienos Conjugados do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik	79

FIGURA 14. Evolução da média da magnitude da diferença de cada amostra de óleo de soja acondicionada nos sistemas de embalagem estudados em relação ao padrão

81

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Ficha de seleção dos provadores	100
ANEXO 2. Ficha de Análise Sensorial	101

RESUMO

Objetivou-se nesta pesquisa avaliar o comportamento do óleo de soja acondicionado em embalagem Tetra Brik (sem inertização), em comparação com as tradicionais latas inertizadas e não inertizadas, com relação à rancidez oxidativa, sob condições ambiente de armazenamento, durante o período de 12 meses. Uma determinação adicional foi realizada após 18 meses de estocagem. Neste período de avaliação, a temperatura e umidade relativa média do local de estocagem das amostras foram de 22.7°C e 60.7%, respectivamente.

As amostras foram abertas mensalmente para acompanhamento da estabilidade do produto através de determinações de índice de peróxido, índice de anisidina, índice TOTOX e porcentagem de dienos conjugados. Os testes sensoriais foram conduzidos após 6, 8, 10, 12 e 18 meses de estocagem. O método sensorial aplicado consistiu em avaliar o óleo de soja acondicionado nas embalagens de estudo em relação à uma amostra em lata inertizada que foi estocada a -20°C para ser utilizada como padrão.

O fator que determinou a vida-de-prateleira do produto, em qualquer sistema de embalagem utilizado, foi a avaliação sensorial. Após 8 meses de estocagem, a equipe de provadores identificou alteração significativa ($p=0.05$) no óleo de soja em relação à amostra de referência (-20°C).

Tanto nas determinações físico-químicas como sensoriais, as latas sob atmosfera de nitrogênio apresentaram resultados mais baixos quando comparados com o sistema Tetra Brik e lata sem inertização, proporcionando uma melhor proteção ao produto.

Dentre os parâmetros físico-químicos avaliados, o índice de peróxido e o índice TOTOX foram os mais adequados para a determinação da estabilidade do óleo de soja no período do processo oxidativo em que se encontrava. Altas correlações lineares foram obtidas entre esses parâmetros e as médias sensoriais.

SUMMARY

The aim of this research was to evaluate the behavior of the soybean oil packed in Tetra Brik (without nitrogen atmosphere), compared to traditional cans (with or without nitrogen atmosphere), regarding their oxidative rancidity under ambient storage conditions during a period of 12 months. The additional determination was done after 18 months of storage. In this period of evaluation the average temperature and relative humidity at the storage room were 22.7°C and 60.7% respectively.

The samples were open monthly for a product stability follow-up through determination of peroxide index, anisidine value, as well as TOTOX value and percentage of conjugated diene. The sensorial tests were conducted after 6, 8, 10, 12 and 18 months of storage. The sensorial method applied consisted of assessing the packed soybean oil in the packages under study against a sample in can with nitrogen atmosphere that was stored at -20°C to be used as standard.

The sensorial method has determined of the shelf-life of the product in any of the packaging systems used. After 8 months of storage, the sensorial panel identified a significant alteration ($p=0.05$) in three packed soybean oil in relation to reference sample.

Both in the physical-chemical and sensorial determinations, the cans under nitrogen atmosphere presented lower results when compared to the Tetra Brik system and the can without nitrogen atmosphere, providing, thus, a better protection to the product.

Among the physical-chemical parameters evaluated, the index of peroxide and TOTOX value were the most suitable for the stability of the soybean oil. High linear correlations were obtained between these parameters and the sensorial results.

1. INTRODUÇÃO

O alimento é produzido, processado e consumido para suprir as nossas necessidades diárias de nutrientes. Vários graus de deterioração da qualidade dos alimentos, estão na maioria das vezes, acompanhados pela degradação do seu valor nutricional. O processamento é estabelecido para retardar estas perdas e tornar os produtos alimentícios mais aceitáveis ou disponíveis ao consumo. Por serem sistemas biológicos extremamente complexos, depois do processamento, sofrem um desequilíbrio com seu meio externo, ou são susceptíveis à degradação, se expostos às condições ambientais. É função da embalagem, portanto, controlar as interações entre o alimento e seu ambiente, de forma que aumente, ou no mínimo previna a redução da qualidade dos produtos até esses chegarem ao consumidor. Desta forma, a embalagem é parte integral da maioria dos processos alimentícios (HEIDELBAUGH & KAREL, 1975).

Na seleção de um sistema de acondicionamento apropriado, existem vários fatores que devem ser considerados, segundo GIANCIN & GRAY (1980):

- a estabilidade do alimento, que está relacionada com a sua natureza química, bioquímica e física, sendo influenciada pela permeabilidade ou propriedades de barreira da embalagem;
- as condições ambientais (umidade relativa e temperatura) que o alimento é submetido durante distribuição e estocagem;
- a compatibilidade da embalagem com o método de preservação selecionado.

A estabilidade de óleo vegetal e sua conseqüente vida útil estão relacionadas com o retardamento ou inibição da reação de oxidação e depende dos seguintes fatores:

- qualidade da matéria-prima;
- presença de substâncias de ocorrência natural, catalisadores positivos ou negativos;
- emprego de antioxidantes;
- temperatura de estocagem;
- incidência de luz;
- disponibilidade de oxigênio.

De todos os fatores mencionados acima, apenas o efeito da luz e a disponibilidade de oxigênio podem ser controlados pela embalagem e por técnicas de acondicionamento adequadas (FARIA, 1994).

Entre os óleos vegetais comestíveis, o óleo de soja destaca-se como um dos mais susceptíveis ao processo de oxidação, devido sua natureza e proporção de ácidos graxos insaturados constituintes de seus triglicerídios (QUINTEIRO & VIANNI, 1995).

O óleo de soja, no setor de óleos comestíveis, conquistou uma participação muito representativa no mercado brasileiro, sendo que a cada dez latas de óleo consumidas, nove são de soja (ROHR, 1994).

Por ser um produto de primeira necessidade e fazer parte da cesta básica, o óleo de soja no Brasil, possui pouca diferenciação de marca e qualidade (com algumas exceções). Nesse caso, o diferencial na competição por espaços junto ao mercado consumidor, tem no preço uma das principais referências (CANZIANI, 1995).

A indústria de óleos é uma das mais estáveis em tecnologia de processo e uma das mais susceptíveis às inovações em embalagens. Isto ocorre porque durante muito tempo as latas metálicas representaram no Brasil, talvez a única opção de envase para este produto, enquanto na Europa, Estados Unidos e Japão, novos materiais e equipamentos eram desenvolvidos. O primeiro movimento importante observado foi a substituição das folhas-de-flandres pelas cromadas e não-revestidas envernizadas, com otimização dos custos e sem qualquer perda na qualidade do produto. O passo seguinte foi a redução da espessura das folhas de 0.19 mm para 0.15 mm, havendo expectativa para diminuir ainda mais. O afinamento requereu um reforço extra nas embalagens metálicas para garantir sua resistência: a frisagem do corpo tanto na parte superior quanto na inferior em latas costuradas lateralmente pelo sistema deagrafagem ou eletrossoldagem (EVOLUÇÃO..., 1998).

O problema do colapso, que ocorre em latas devido à contração de volume do óleo e ao consumo de oxigênio do espaço livre, é minimizado pela manutenção da temperatura de enchimento abaixo de 20°C e pela inertização da atmosfera interna. O crescente consumo dos materiais plásticos como PVC (policloreto de vinila) e o PET (polietileno tereftalato) assim como os testes com materiais laminados alternativos são outros exemplos das possibilidades de evolução nas embalagens para óleos vegetais e gorduras comestíveis (DINAMISMO..., 1994).

Desde 1983, LEO considerava importante testar o óleo de soja em diferentes materiais de embalagens, para se determinar sua estabilidade, conveniência e custo. No mesmo enfoque MARSILI (1993), considerou relevante selecionar materiais de embalagem que ofereçam adequada proteção ao produto alimentício com baixo custo.

A introdução de novos tipos de embalagens de consumo tem sido impulsionada pela maior disponibilidade de materiais, que competem entre si com relação à proteção dos alimentos, e de sistemas de acondicionamento, que ofereçam vantagens econômicas e mercadológicas (ORTIZ et alii, 1991).

A busca de novas alternativas de embalagens é uma tendência cada vez mais notada em países industrializados, pelo crescimento na competição e mudança de estilos de vida. Novos desenvolvimentos que melhorem a qualidade, já são uma realidade nas embalagens, entre esses, sistemas de simples abertura, dispositivos de fechamento, mecanismos aplicadores e dosadores, enfim, maiores conveniências para as atividades dos consumidores (SPACO, 1994).

Entre as diferentes embalagens para acondicionamento de óleos vegetais, a Tetra Pak oferece a embalagem Tetra Brik como uma alternativa altamente competitiva. Essa embalagem é formada pela laminação da folha de alumínio com polietileno e cartão, podendo garantir que:

- não haja nenhuma alteração entre a embalagem e o produto;
- forme uma barreira à penetração de oxigênio e vapor d'água;
- completa proteção à ação da luz;
- ausência de espaço entre a superfície do óleo e o topo da embalagem, ou seja, sem *headspace*, devido ao sistema de selagem transversal realizada abaixo do nível de produto, permitindo portanto ausência de oxigênio, e evitando o processo de inertização.

Alguns autores conduziram um estudo comparativo no desenvolvimento de oxidação em óleo de soja envasado em Tetra Brik e lata de folha-de-flandres, concluindo que, a embalagem Tetra Brik obteve um desempenho similar ao da lata, quanto à proteção à luz e ao oxigênio (CAPELLA & FRANCIÀ, 1990).

Em determinados países (Filipinas, Bulgária, Espanha, Índia, Rússia e Suécia), com a finalidade de reduzir os custos do produto final, sem interferir na qualidade do

alimento, os governos adotaram a embalagem Tetra Brik para acondicionar óleos vegetais comestíveis (JENKINS & HARRINGTON, 1991).

No Brasil, o sistema de envase Tetra Pak para produtos líquidos e semi-viscosos tem mostrado grande aceitação pelo consumidor. Este fato pode ser comprovado através de pesquisa elaborada junto às donas-de-casa, que destacam a preferência de 72% pela embalagem Tetra Pak contra 28% para latas (SARFATTI & BERGALLO, 1994).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho visa avaliar o comportamento do óleo de soja acondicionado em embalagens Tetra Brik, em comparação com as tradicionais latas inertizadas e não inertizadas, com relação a rancidez oxidativa, sob condições ambientais de estocagem, durante o período de 12 meses após o envase.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS COMESTÍVEIS

Os óleos e gorduras diferem-se basicamente na sua aparência física. A Resolução Nº 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (BRASIL, 1977) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão se encontra abaixo de tal temperatura. Assim, as gorduras apresentam aspecto sólido a temperatura ambiente e os óleos, forma líquida.

2.1.1. CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DE SOJA

O grão de soja, *Glycine max*, é um dos mais antigos produtos agrícolas que o homem conhece. Na atualidade, a soja domina o mercado mundial de proteína vegetal e de óleo comestível. O conteúdo de óleo no grão de soja é de 18-20% (DUGAN, 1985).

O óleo de soja é usado para várias aplicações, tais como, óleo para salada, óleo para cozimento e fritura, *shortening* sólidos e líquidos, emulsificantes, etc. (GUPTA, 1993).

De acordo com a Resolução Nº 22/77, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), atualizada em 1998 e aprovada como proposta no Ministério da Saúde (BRASIL, 1998), o óleo de soja deve atender essencialmente às características indicadas a seguir:

1. Características sensoriais: cor, odor e sabor característicos e aspecto límpido e isento de impurezas a 25°C.
2. Características físico-químicas:
 - a) Densidade Relativa (20°C/20°C): 0.919 - 0.925;
 - b) Índice de Refração (n_D^{40}): 1.466 - 1.470;
 - c) Índice de Saponificação: 189 - 195;
 - d) Índice de Iodo (Wijs): 120 - 143;
 - e) Matéria insaponificável % m/m: máx. 1,5;
 - f) Acidez (em % expressas em ácido oléico): máx. 0.3
 - g) Índice de Peróxido (meq/kg): máx. 10

Paralelamente, segundo a Portaria Nº 795, estabelecida pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 1993), o óleo de soja refinado deve apresentar as características apresentadas na *Tabela 1*.

TABELA 1. Características de Óleo de Soja Refinado.

Qualificações	Tipo I	Tipo II
Ácidos graxos livres (em % expressos em ácido oléico)	0.03	0.06
Índice Peróxidos (meq/kg)	2.5	5.0
Teor sabões (ppm oleato)	1	10
Lecitina (%)	não consta	não consta
Ponto de Fumaça (°C)	mín. 230	mín. 218
Cor Lovibond (cubeta 5 1/4")	1.5 V; 15 A	2.5 V; 25 A
Odor e Sabor	Característicos, isento de ranço e odores e sabores estranhos	
Aspecto a 25°C	Límpido e isento de sedimentos	
Índice de Refração a 25°C	1.4700 a 1.4760	

Fonte: Portaria Nº795/93 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1993).

O CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (1989) recomenda a seguinte composição de ácidos graxos para óleos de soja, conforme *Tabela 2*.

TABELA 2. Composição de ácidos graxos de óleo de soja.

Ácido graxo	(%)
C < 14	< 0.1
C14:0	< 0.5
C16:0	7.0 - 14.0
C16:1	< 0.5
C18:0	1.4 - 5.5
C18:1	19.0 - 30.0
C18:2	44.0 - 62.0
C18:3	4.0 - 11.0
C20:0	< 1.0
C20:1	< 1.0
C22:0	< 0.5

Fonte: CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION(1989).

SMOUSE (1979) sugere as seguintes características para o óleo de soja refinado, branqueado e desodorizado, apresentadas na *Tabela 3* :

TABELA 3. Características físico-químicas de óleo de soja refinado, branqueado e desodorizado (valores máximos).

Sabor, odor	suave, agradável
Cor	2.0 V; 20 A
Método de oxigênio ativo(AOM)	+ 12 horas
Índice de peróxido (meq/kg)	0.5
Ácidos graxos livres (FFA)	0.05%
Índice de anisidina	2.0
Valor TOTOX	3.0
Ferro	0.1 ppm
Cobre	0.01 ppm

Fonte: SMOUSE (1979).

2.2. PROBLEMAS DE ESTABILIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS

2.2.1. RANCIDEZ

Os lipídios, como um dos principais grupos de substâncias orgânicas componentes dos alimentos, desempenham um papel importante em nosso organismo. Eles são fonte de energia, constituintes normais da estrutura das membranas celulares, veículos de carotenóides e esteróis, metabolicamente necessários para muitas funções como reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos e síntese de hormônios (SANDERS, 1983).

O valor nutricional dos lipídios não é somente energético e plástico, mas também regulador, referindo-se, em certos casos, na funcionalidade das vitaminas lipossolúveis bem como na essencialidade de determinados ácidos graxos (GÓMEZ PIÑOL & DE LA TORRE BORONAT, 1989).

Os lipídios, como alimento ou presente nos alimentos, podem servir como um meio de transferência de calor bem como oferecer textura ao produto ou palatabilidade e/ou propriedades nutricionais. Um produto com sabor agradável e suave é requerido na maioria de seus usos (JACKSON, 1985).

Por outro lado, os lipídios são relativamente instáveis, estando sujeitos a modificações que interferem na qualidade e no valor nutricional. A rancidez é uma dessas modificações que pode afetar tanto uma gordura isolada como o alimento que a contenha, isto porque gera produtos organolepticamente inaceitáveis para os consumidores. Segundo LABUZA (1971), a rancidez pode ser definida pelo desenvolvimento de odores e sabores desagradáveis, os quais tornam o consumo do alimento inaceitável.

As alterações nas propriedades organolépticas durante a degradação de óleos e gorduras vegetais e animais são devido aos processos enzimáticos e/ou químicos (FRANK et alii, 1982). Esses odores e sabores estranhos desenvolvidos em óleos e gorduras causam efeitos degradativos como a perda de cor, vitaminas e nutrientes, além da polimerização, devido à formação de produtos secundários de reações após cozimento ou processamento (FRANKEL, 1980).

Segundo ERICKSON & LIST (1985), existem basicamente duas reações que podem ocorrer e causar deterioração ou perda da qualidade em óleos e gorduras, devido ao efeito da água e oxigênio. Essas reações são descritas, respectivamente, como rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa.

Os processos bioquímicos são principalmente responsabilizados pelo conteúdo de água e atividade enzimática, enquanto os processos químicos são decorrentes, geralmente, do efeito do oxigênio atmosférico, mesmo em pequenas quantidades. Esse processo de oxidação, que pode ocorrer vagarosamente à temperatura ambiente, é conhecido como autooxidação (FRANK et alii, 1982).

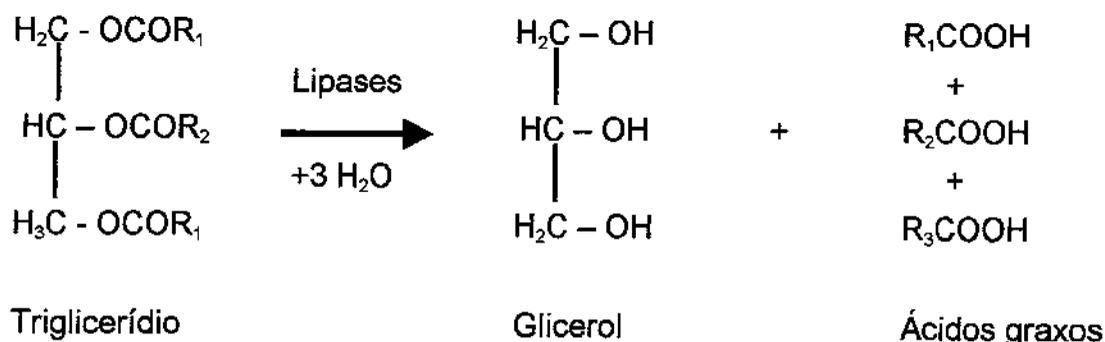
2.2.1.1. RANCIDEZ HIDROLÍTICA

Trata-se do processo de alteração dos lipídios por ação hidrolítica enzimática, que se traduz em um aumento progressivo da acidez livre, a partir dos ácidos graxos livres de triglicerídios (GÓMEZ PIÑOL & DE LA TORRE BORONAT, 1989).

Segundo GUNSTONE (1984), a reação enzimática é tanto regioespecífica quanto estereoespecífica, comparadas com as reações não enzimáticas. Seus produtos são sempre mais simples no número de componentes presentes, embora possuem estruturas mais complexas.

A enzima mais importante responsável pelo desenvolvimento de odores desagradáveis, através do processo hidrolítico é a lipase (MILLER, 1993). Essa enzima pode estar presente naturalmente nas matérias-primas usadas como ingredientes nos alimentos preparados, ou como resultado da contaminação microbiana (MEARA, 1980).

Segundo HAMILTON (1983), a reação se procede da seguinte forma:



O processo hidrolítico pode provocar uma modificação profunda da fração lipídica, gerando alterações sensoriais às vezes muito evidentes. Este tipo de reação é mais comum em óleos e gorduras com ácidos graxos de cadeia molecular menor que C16, entre eles, óleo de palmiste, coco e babaçu (pertencentes à família do ácido laúrico), provocando um odor característico de sabão (ERICKSON & LIST, 1985). Os óleos de soja, algodão e canola, embora possuam ácidos graxos de cadeias longas (C16 e C18), também podem ser hidrolisados sob determinadas condições, porém os odores provenientes não estão associados ao odor de sabão (MILLER, 1993). O sabor característico de determinados tipos de queijo, no entanto, exemplifica quando a rancidez hidrolítica é requerida.

Essa reação ocorre com maior facilidade em alimentos com certa proporção de água, condição que permite a hidrólise enzimática e a contaminação microbiana. Portanto, um parâmetro de qualidade que informa o estado de conservação desse alimento, é o grau de acidez ou índice de acidez (GÓMEZ PIÑOL & DE LA TORRE BORONAT, 1989).

2.2.1.2. RANCIDEZ OXIDATIVA

A rancidez oxidativa ou oxidação pode ocorrer por via enzimática, através das lipoxigenases, ou por via não enzimática (autooxidação ou fotooxidação) (HAMILTON, 1983; JACKSON, 1985).

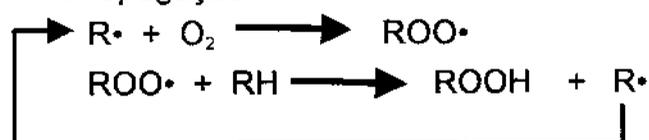
A rancidez oxidativa é a principal causa da deterioração de óleos e gorduras pois determina a vida útil destes tipos de produtos. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, produzindo peróxidos e hidroperóxidos (produtos primários), os quais, por uma série de reações em cadeia e subseqüentes reações secundárias, produzem compostos voláteis, como cetona e aldeídos, característicos de produtos oxidados (BARRERA-ARELLANO, 1994; FARIA, 1991).

O mecanismo da reação foi proposto por FARMER em 1942, sendo válido até hoje. Esse mecanismo menciona uma reação autocatalítica em cadeia, baseada na formação de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação (SHAHIDI, 1995 ; PAQUETE et alii, 1985), conforme esquema a seguir:

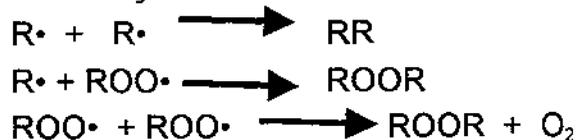
Iniciação



Propagação:



Terminação:



onde:

RH = ácido graxo;

R· = radical de ácido graxo;

ROO· = radical peróxido;

ROOH = hidroperóxido;

RR = polímero;

ROOR = peróxido.

O andamento do processo de oxidação pode ser representado graficamente através da *Figura 1* (LABUZA, 1971).

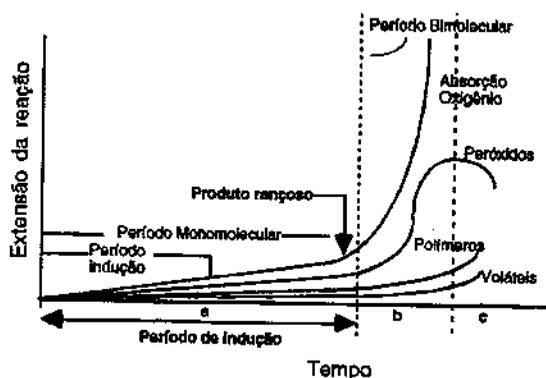


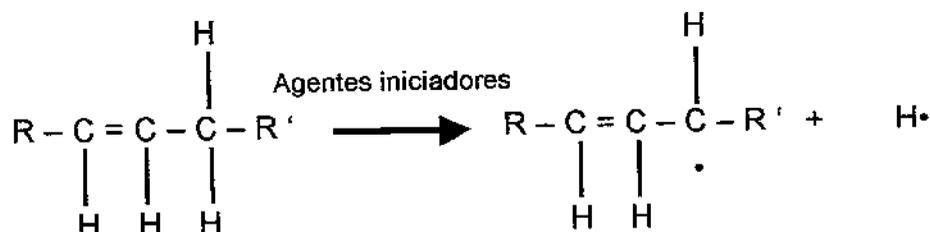
FIGURA 1. Andamento do processo de oxidação.

Através da *Figura 1*, observa-se pelo menos três fases distintas no curso do processo: a primeira (fase a), na qual a absorção de oxigênio e o aumento do índice de peróxido acontecem lentamente. A curva de absorção de oxigênio e a de índice de peróxido sofrem então uma grande elevação (fase b). Devido a esse fato, a determinação do índice de peróxido é uma medida analítica muitas vezes usada para avaliar o estado de oxidação de um óleo ou gordura. Enfim, enquanto a absorção de oxigênio continua a aumentar, o índice de peróxido começa a decrescer (fase c) (LABUZA, 1971; CAPELLA et alii, 1981).

Sobre o mesmo diagrama, nota-se as curvas relacionadas à formação de produtos poliméricos e compostos voláteis, estes responsáveis pelo odor e sabor característico do ranço. A seta assinala o ponto aproximado no qual o odor de ranço torna-se um ponto de advertência. Como pode-se verificar, a rancificação surge num estado relativamente precoce do fenômeno. Isso é explicado devido a baixa faixa de percepção de algumas das substâncias voláteis produzidas. (LABUZA, 1971; CAPELLA et alii, 1981).

2.2.1.2.1. FASE DE INICIAÇÃO

A sequência de reações inicia-se na formação de radicais livres e, a partir desses, formam-se peróxidos por ação do oxigênio molecular (GOMEZ-PIÑOL & DE LA TORRE, 1989). A formação de radicais livres é iniciada com a subtração de um átomo de hidrogênio do grupo metilênico vicinal (hidrogênio alílico) à dupla ligação do ácido graxo (LABUZA, 1971; SHAHIDI, 1995; HAMILTON, 1983):

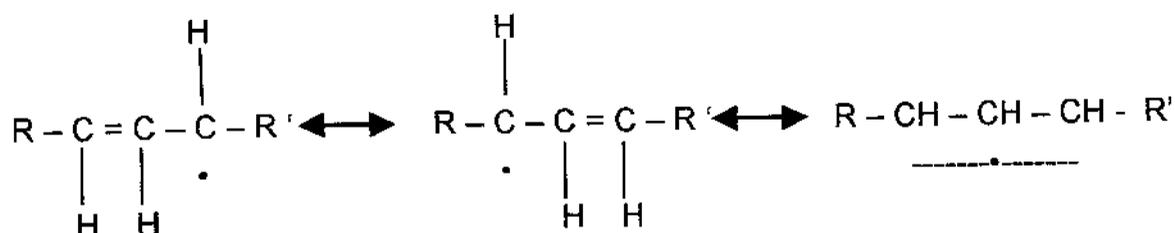


Os agentes iniciadores podem ser temperatura, efeito da luz, presença de metais pró-oxidantes, presença de substâncias sensíveis a ação da luz (sensibilizadores) como a clorofila e compostos heme (LABUZA, 1971; PAQUETE et alii, 1985).

Segundo GUNSTONE (1984) a interação do oxigênio com ácidos graxos insaturados é uma importante reação que ocorre sob diversas condições. A oxidação não enzimática, ocorrendo pela autooxidação ou fotoxidação, proporciona hidroperóxidos alílicos como produtos da reação primária.

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 (fotoxidação) (GUNSTONE, 1984).

Na formação de um radical estabilizado por ressonância, os elétrons estão distribuídos sobre os três átomos de carbono, que permite, a mistura de hidroperóxidos isômeros devido a estrutura de ressonância do sistema alílico (PAQUETE et alii, 1985):



A taxa de oxidação dos ácidos graxos aumenta proporcionalmente ao grau de insaturação. Em uma subtração de um átomo de hidrogênio para formar um radical do grupo metilênico do sistema pentadieno (ácidos linoléico, linolênico e araquidônico) necessita-se menos energia que para obter o radical de um grupo alílico isolado (oléico). As taxas relativas de autooxidação do oleato, linoleato e linolenato são na ordem 1: 40-50: 100, na fase de absorção de oxigênio (SHAHIDI, 1995).

Segundo ERICKSON & FREY (1994), a autooxidação é dirigida, primeiramente, pela quantidade de oxigênio disponível dissolvido no produto e/ou oxigênio atmosférico. A susceptibilidade de um produto à oxidação é influenciada pela presença de ácidos graxos linolênicos e linoléico na sua composição. O óleo de soja é uma excelente fonte de ácido linoléico, possui alto teor de ácido linolênico e também contém níveis significantes de tocoferóis. Esse óleo é portanto, mais susceptível a rancidez que os demais óleos tais como, arroz, amendoim, milho e gergelim (CHU, 1991). Assim, sua taxa de reatividade relativa com o oxigênio é 7.0, sendo a segunda maior taxa entre os óleos e gorduras mais comuns, e superada apenas pelo óleo de açafrão (7.6).

A configuração da dupla ligação também pode ter um efeito na reatividade dos grupos metilênicos adjacentes às essas ligações. As duplas ligações *trans* têm maior estabilidade oxidativa que as duplas *cis* (MILLER, 1993).

A presença de metais em óleos vegetais acelera consideravelmente o processo de oxidação. Os metais pesados (pró-oxidantes), que possuem dois ou mais estados de valência com um potencial de oxi-redução entre eles, diminui o período de indução e aumenta a taxa de oxidação de lipídios. Estes metais incluem o cobalto, ferro, cobre, níquel e magnésio, entre outros de menor importância. Através desse processo, pode ocorrer uma redução da energia de ativação da etapa de iniciação cerca de 15 a 25 kcal/mol. A maioria dos alimentos podem sofrer oxidação através da reação catalisada por metais, desde que estejam presentes em quantias tão pequenas quanto 1 ppb a 500 ppm. Os metais são normalmente mais ativos, se o seu estado de valência mudar de + 3 para +2, pois o estado oxidado +3 é mais ativo na redução da energia de ativação de decomposição do hidroperóxido (LABUZA, 1971).

A inativação do efeito catalítico desses metais pode ser alcançada pela adição de agentes sequestrantes ou complexadores de metais. Um dos agentes mais comuns utilizados na indústria de alimentos é o ácido cítrico (MILLER, 1993).

O efeito da adição de traços de metais (zinco, cobre, ferro, manganês e níquel) na taxa de oxidação de óleos de girassol, soja e algodão, acondicionados em garrafas de vidro transparente e âmbar, estocados à temperatura ambiente (26-28°C) foram estudadas por ABDEL-AAL & ABDEL-RAHMAN (1986). Segundo os autores, o efeito dos íons adicionados sobre o desenvolvimento do índice de peróxido, foi mais pronunciado pelo cobre, seguido pelo ferro, zinco, manganês e níquel, e a taxa de oxidação aumenta com o aumento da concentração dos metais.

De acordo com MILLER (1993), a reação de iniciação na oxidação requer energia, seja através do efeito da temperatura ou da luz. Quanto mais alta a temperatura de estocagem, mais rápida será a taxa de oxidação. A luz, e particularmente, a faixa do ultravioleta, tem um pronunciado efeito na taxa de oxidação, porque sua energia pode acelerar a reação de iniciação pela produção de radicais livres ou oxigênio no estado singlete. A oxidação induzida pela luz é denominada por fotoxidação.

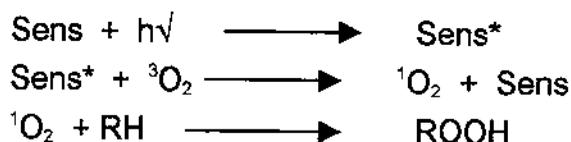
As fontes de luz podem ser de diferentes origens: artificial (incandescente ou fluorescente) ou natural, como a luz solar. As diferentes fontes de luz têm efeitos diversos na fotoxidação, sendo a luz solar, o mais eficiente pró-oxidante seguida pela luz ultravioleta, luz fluorescente e por último, a luz incandescente (SATTAR *et alii*, 1976b). A taxa de oxidação diminui à medida que os óleos vegetais são expostos a comprimentos de onda maiores. As regiões dentro do espectro de luz de importância na oxidação de lipídios, são a ultravioleta até 390 nm e na região visível de violeta a azul nos comprimentos de onda de 390 a 490 nm (LEO, 1983 e 1985).

SATTAR *et alii* (1976b) estudaram a estabilidade de manteiga e óleos de milho, soja e colza expostos em diferentes condições de tempos e temperaturas sob a luz fluorescente. Na presença de luz, a taxa de oxidação aumenta consideravelmente com o correspondente decréscimo do conteúdo de vitamina A e β - caroteno na manteiga. Isto mostra que o β - caroteno serve como um forte inibidor natural da fotoxidação (SATTAR *et alii*, 1976b; FRANKEL, 1984).

Segundo LABUZA (1971), a ação direta da luz em condições normais é improvável que ocorra, pois necessita-se de uma energia de ativação de 35-65 kcal/mol. Portanto, para explicar o efeito fotoquímico da luz, sugere-se a participação de sensibilizadores ativados pela luz que transferem o oxigênio em estado fundamental (triplete) para oxigênio singlete, e este mais reativo, pode reagir diretamente com o ácido graxo insaturado formando peróxidos (LABUZA, 1971; ROONEY, 1983; GÓMEZ-

PIÑOL & DE LA TORRE, 1989) . Segundo esses autores, o oxigênio singlete, 1500 vezes mais reativo do que o oxigênio comum (triplete), é formado pelo efeito direto da radiação ultravioleta ou através do efeito dos sensibilizadores.

As clorofilas, feofitinas, riboflavinas são sensibilizadores, ou seja substâncias cromóforas presentes no óleo, cujo mecanismo de ação é o seguinte:



onde:

Sens = substâncias cromóforas presentes no óleo;

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

Sens* = substâncias cromóforas no seu estado excitado;

${}^3\text{O}_2$ = oxigênio no estado triplete;

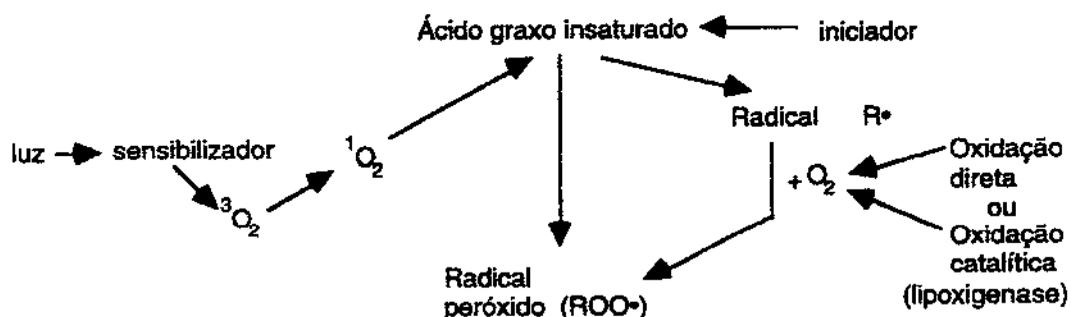
${}^1\text{O}_2$ = oxigênio no estado singlete excitado.

Oxigênio singlete irá reagir diretamente com a dupla ligação, ocorrendo conseqüentemente, migração desta dupla e mudança da configuração de *cis* para *trans* (GUNSTONE, 1984).

A fotoxidação, segundo JACKSON (1985), é uma reação muito mais rápida que a autoxidação. Existem especulações, no entanto, que compostos oxigenados podem produzir oxigênio singlete, sem ser catalisado pela ação da luz . Esses compostos oxigenados podem ser formados por ação enzimática ou térmica durante o processamento do produto.

A fase de iniciação é pouco esclarecida até hoje. A energia requerida para a separação do átomo de hidrogênio do grupo metilênico vicinal à dupla ligação (hidrogênio alílico) é muito maior àquela requerida para o ataque direto na dupla ligação. Entretanto, os subprodutos da oxidação normal dos óleos e gorduras suportam a rotina da autoxidação, através do ataque ao hidrogênio alílico (JACKSON, 1985).

Segundo GÓMEZ PIÑOL & DE LA TORRE BORONAT (1989), a formação do radical peróxido ($\text{ROO}\cdot$) pode ocorrer por autooxidação, fotooxidação ou por ação das lipoxigenases, como descreve o esquema seguinte:



Seja qual for o mecanismo e os catalisadores do início da rancificação, este período é caracterizado por uma fraca absorção de oxigênio e pouca alteração organoléptica.

2.2.1.2.2. FASE DE PROPAGAÇÃO

O radical livre alquil ($\text{R}\cdot$) resultante da primeira fase, reage com o oxigênio atmosférico para formar um radical peróxido livre ($\text{ROO}\cdot$) que pode subtrair um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo insaturado, formando um hidroperóxido (ROOH) e um novo radical livre alquil ($\text{R}\cdot$). Este novo radical livre alquil contribui para a cadeia de reações. A cadeia de reação, ou propagação, pode ser finalizada pela formação de produtos não radicais (SHAHIDI, 1995).

Nesta segunda fase, há um rápido aumento no consumo de oxigênio e as alterações organolépticas começam a ser perceptíveis, devido aumento na concentração de hidroperóxidos, permitindo sua decomposição em aldeídos, cetonas, álcoois, os principais responsáveis pelo odor de ranço (BOBBIO, 1984).

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

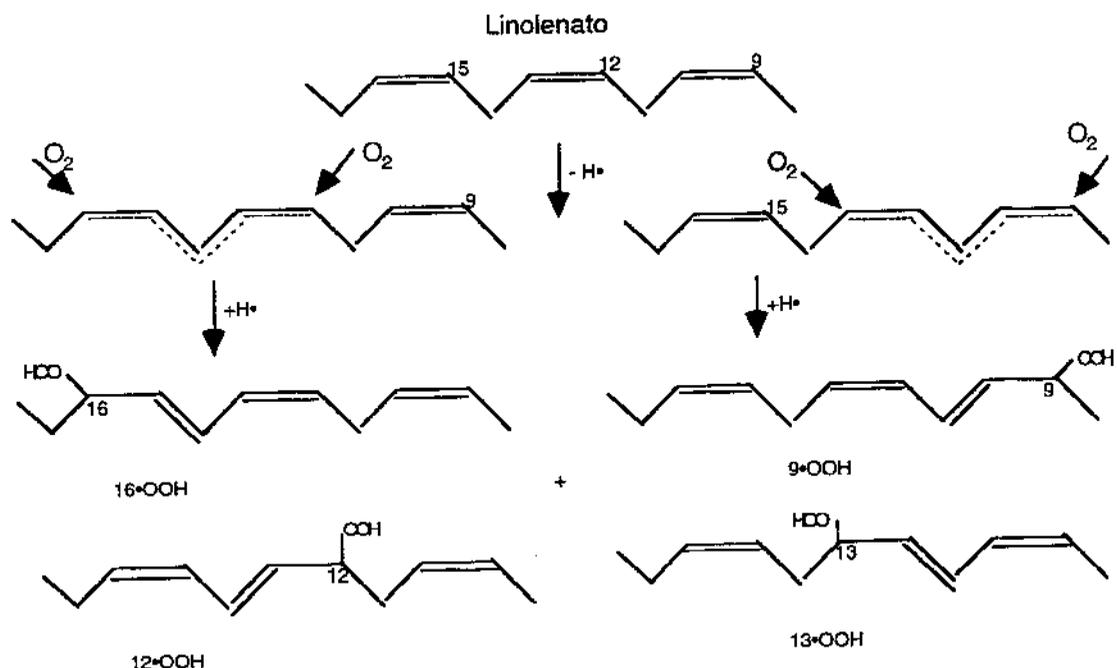


FIGURA 4. Mecanismo de autoxidação do linolenato.

Na fotoxidação, existe a reação direta do oxigênio singlete com a dupla ligação (carbono - carbono) de acordo com a adição "ene", e os hidroperóxidos são formados em cada carbono insaturado. O oleato produz dois isômeros: os hidroperóxidos 9- e 10- com duplas ligações *trans* alílicas. O linoleato produz 4 isômeros: sendo dois deles conjugados (os hidroperóxidos dienos 9- e 13-) como na autoxidação, e os outros dois não conjugados (os hidroperóxidos dienos 10- e 12-), diferentes da autoxidação. Da mesma forma, o linolenato produz seis isômeros: os hidroperóxidos 9-, 12-, 13- e 16- idênticos aos produzidos na autoxidação, e mais dois hidroperóxidos diferentes 10- e 15- (FRANKEL, 1984).

Observa-se, portanto, que hidroperóxidos conjugados podem ser identificados como produtos das reações primárias de qualquer processo de oxidação, mas quando envolve-se o oxigênio singlete, hidroperóxidos *trans* não conjugados também são formados (CORT, 1974).

As diferentes distribuições dos isômeros dos hidroperóxidos produzidos pela autoxidação e fotoxidação são resumidos na *Tabela 4*.

TABELA 4. Distribuição dos hidroperóxidos isômeros (em %).

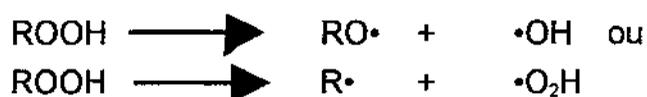
Ácidos graxos	Hidroperóxidos	Autooxidação	Fotooxidação
Oleato	8-OOH	27	-
	9-OOH	23	50
	10-OOH	23	50
	11-OOH	27	-
Linoleato	9-OOH	50	31
	10-OOH	-	18
	12-OOH	-	18
	13-OOH	50	33
Linolenato	9-OOH	30	21
	10-OOH	-	13
	12-OOH	12	13
	13-OOH	13	14
	15-OOH	-	13
	16-OOH	46	25

Fonte: FRANKEL, 1984.

Os valores médios expressos na *Tabela 4* foram obtidos de análises de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa, a partir de amostras oxidadas de diferentes índices de peróxido e em diversas temperaturas de exposição. É importante notar que os isômeros internos da autooxidação e fotooxidação são formados em concentrações inferiores a dos isômeros externos pois os isômeros internos têm uma estrutura homoalílica que permite 1,3- ciclização formando peróxidos cíclicos (FRANKEL, 1984).

2.2.1.2.3. FASE DE TERMINAÇÃO

Os radicais e os hidroperóxidos são incolores e insípidos. A evolução negativa do processo se delata quando inicia a liberação de produtos voláteis secundários. Esses produtos, cetonas, álcoois, éteres e aldeídos, possuem propriedades sensoriais muito características e níveis de detecção muito baixos, ou seja a nível ppm ou ppb (GÓMEZ PIÑOL & DE LA TORRE BORONAT, 1989; SHAHIDI, 1995; FRANKEL, 1984; PAQUETE et alii, 1985), a saber:



Quando a reação é catalisada por metais:



Este esquema mostra que o metal no estado oxidado pode ser regenerado continuamente (CAPELLA et alii, 1981).

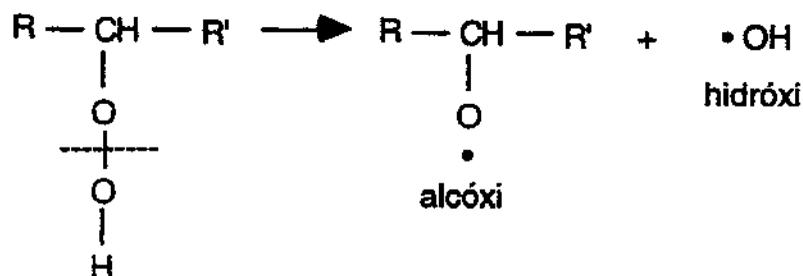
De acordo com LABUZA (1971), acredita-se que a remoção de traços de metais de um lipídio é praticamente impossível, portanto, as reações catalisadas por metais também ocorrem. Isto é explicado pelo fato que a energia de ativação na iniciação para um sistema lipídico puro é aproximadamente 30-40 kcal/mol, ao passo que, na presença de metais, a energia de ativação diminui para 20kcal/mol.

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

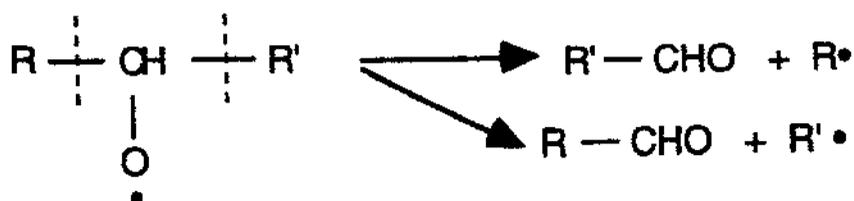


Os radicais livres $\text{RO}\cdot$ e $\text{ROO}\cdot$ formados participam da etapa de propagação da reação.

FRANKEL (1983) propôs um mecanismo de degradação que num primeiro passo envolve a quebra homolítica da ligação oxigênio-oxigênio e a geração de radicais livres alcóxi ($\text{RO}\cdot$) e hidróxi ($\cdot\text{OH}$):



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



Na Tabela 5, MEARA (1980) associou alguns hidroperóxidos identificados entre os produtos da autoxidação com alguns aldeídos formados durante sua degradação.

TABELA 5. Possíveis origens de aldeídos a partir dos hidroperóxidos.

Ácido insaturado	Hidroperóxido	Aldeído
Oléico	C-8	2- decenal
	C-9	2- decenal
	C-10	<i>n</i> - nonanal
	C-11	<i>n</i> - octanal
Linoléico	C-9	2,5 - decadienal
	C-11	2 - octanal
	C -13	<i>n</i> - hexanal
Linolênico	C - 9	2,4,7 - decatrienal
	C-11	2,5 - octadienal
	C-12	2,4 - heptadienal
	C-17	3 - hexanal
	C-14	2 - pentenal
	C-16	<i>n</i> - propanal

Fonte: MEARA, 1980.

Os aldeídos formados podem ser de cadeia curta ou podem juntar-se à parte glicéridica da molécula dando origem a produtos não voláteis de peso molecular maior. O radical alcóxi pode combinar-se com outros substratos ou com outros radicais ou ainda com outro alcóxi, originando álcoois, cetonas e outros compostos (PAQUETTE et alii, 1985).

Hidrocarbonetos (etano, pentano e 2-penteno) foram alguns voláteis identificados em óleo de soja oxidado à temperatura ambiente que encontrava-se com um índice de

peróxido de 0,8. Vários outros hidrocarbonetos e aldeídos foram os principais voláteis isolados em óleo de soja com índices de peróxido entre 1 e 11 (FRANKEL, 1983).

Os hidroperóxidos e alguns de seus sub-produtos bi-funcionais podem interagir com proteínas e enzimas. Essas reações com componentes biológicos são importantes no campo bioquímico pois afetam as funções vitais das células. Complexos de alto peso molecular são formados durante processamento e cozimento dos alimentos (FRANKEL, 1984).

Cabe mencionar os fenômenos de polimerização, que explicam o aumento da viscosidade que os óleos oxidados vão adquirindo com o tempo (GÓMEZ PIÑOL & DE LA TORRE BORONAT, 1989; SHAHIDI, 1995; FRANKEL, 1984; PAQUETTE et alii, 1985). Tais 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 dando origem a polímeros. Normalmente ligações carbono-carbono ou ligações com o oxigênio estão envolvidas. As reações podem ocorrer entre ácidos graxos livres, entre ácidos graxos do mesmo triglicerídeo ou entre ácidos graxos de diferentes triglicerídios (LANDERS & RATHMANN, 1981).

A Figura 5 apresenta uma visão global da sequência das reações descritas por SHAHIDI (1995):

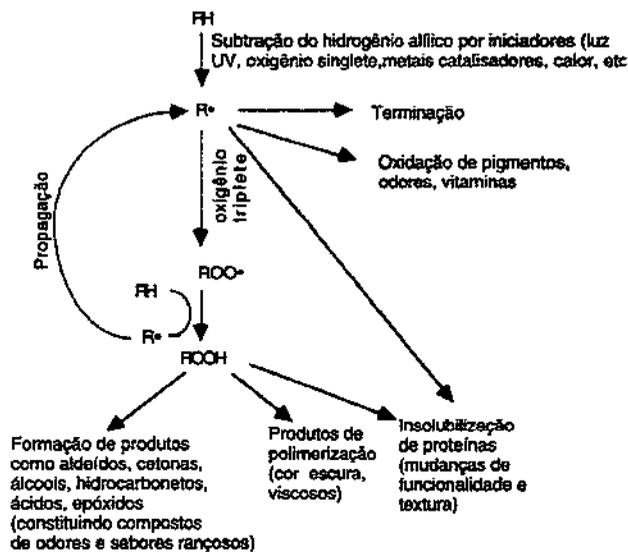


FIGURA 5. Visão global do processo de oxidação.

Em relação aos efeitos biológicos provocados pela ingestão de óleos oxidados, existem muitas divergências nos trabalhos publicados nesta área. No entanto em carácter geral, pode-se concluir que somente as gorduras submetidas a condições de termoxidação drásticas podem ser tóxicas para animais experimentais, sob as seguintes circunstâncias (MARQUÉZ-RUIZ et alii, 1990):

- gorduras ricas em ácidos graxos poliinsaturados e mais especificamente em ácido linolênico;
- temperatura acima de 200°C e condições de oxigenação favorecida;
- animais experimentais muito jovens ou submetido a dietas deficientes de nutrientes.

Os compostos de toxicidade mais elevada são ácidos cíclicos obtidos em condições de alteração puramente térmica a partir de gorduras muito insaturadas. Tais compostos, de elevada taxa de absorção, não se encontram, todavia, em grandes quantidades em óleos utilizados na fritura de alimentos (MARQUÉZ-RUIZ et alii, 1990)

2.2.1.2.4. EFEITO DE ANTIOXIDANTES

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras depende da combinação de vários fatores, incluindo o grau de insaturação (número de duplas ligações), natureza das insaturações (posição das duplas ligações), , conteúdo de pró-oxidantes (traços de metais, enzimas), condições de estocagem (exposição a luz, calor oxigênio e umidade) e conteúdo de antioxidantes (naturais e sintéticos) (MILLER, 1993).

A reação de autooxidação é impossível de ser evitada, porém, é possível retardá-la. Portanto, a eliminação ou redução dos metais por agentes quelantes, como ácido cítrico, e a produção e armazenamento a baixas temperaturas, e /ou protegidos pela luz, retardariam o aparecimento da rancidez, aumentando a estabilidade ou vida-de-prateleira do produto (BARRERA-ARELLANO, 1994).

Sob o ponto de vista de proteção, o período de indução está diretamente relacionado com a estabilidade do óleo, que por sua vez, correlaciona-se com a qualidade do sistema de embalagem utilizado. Como o processo é oxidativo, a barreira da embalagem ao oxigênio e ao efeito catalisador da luz é o mais importante fator de proteção do alimento. Do mesmo modo, evidencia-se a função dos antioxidantes como

coadjuvantes da estabilidade de óleos, aumentando-se o período de indução na fase inicial do processo oxidativo (FARIA, 1994).

A autoxidação pode ser inibida por antioxidantes naturais ou sintéticos que aumenta sua eficiência através do sinergismo com determinados agentes, tais como, ácido cítrico e ascórbico. Os antioxidantes não melhoram a qualidade do produto mas pode mantê-la através da prevenção da oxidação dos lipídios (FRANK et alii, 1982).

Os antioxidantes podem ser classificados em três tipos, a saber:

Antioxidantes TIPO I:

Compostos fenólicos que podem doar um hidrogênio a um radical, entre eles: BHA (2, 3-t-butil-4-hidroxianisol), BHT (2,6 di-t-butil-4-metoxifenol), PG (propil galato), TBHQ (t-butil-hidroquinona), etc.. A habilidade desses antioxidantes é baseada principalmente na sua estrutura fenólica (LABUZA, 1971).

Esses antioxidantes podem quebrar a cadeia de reação, pois reagem com os radicais peróxidos ($ROO\cdot$) para formar radicais estáveis ($A\cdot$), os quais, ou não são reativos ou formam produtos não radicais quando reagem (FRANKEL, 1984):



Considerações cinéticas demonstram que o efeito de proteção do antioxidante é proporcional ao valor da relação entre $ROOH(I)$ e $ROOH(0)$, onde (I) representa o valor da concentração de hidroperóxidos no processo de oxidação e (0) é o seu valor no ato da adição do antioxidante. É evidente que quanto mais se retardar a adição, tanto menor será sua eficácia de intervenção no processo de oxidação (CAPELLA et alii, 1981).

Muitos óleos contêm antioxidantes naturais, sendo que os mais importante deles são os tocoferóis. Os tocoferóis podem interferir no mecanismo de radicais livres e, particularmente, podem sequestrar o oxigênio singlete, que é importante no processo

de fotoxidação. A concentração deste antioxidante natural varia nos diferentes óleos vegetais. O óleo de soja bruto, por exemplo, pode apresentar cerca de 1.700 ppm de tocoferóis totais (MILLER, 1993).

Os efeitos do α - tocoferol, β - caroteno e β - sitosterol na estabilidade do óleo de soja foram estudados (MEARA 1980). O α - tocoferol promoveu a estabilidade do sabor e odor, havendo pequena indicação de que inibiu a formação de peróxidos e retardou a sua decomposição em produtos sensorialmente desagradáveis. O β - caroteno protegeu as características sensoriais do óleo, apenas nos primeiros estágios da oxidação. O efeito do esterol foi insignificante.

O BHA e BHT ainda são muito utilizados na indústria alimentícia, devido a sua alta estabilidade, baixo custo e outras vantagens práticas. Entretanto, nos últimos anos, a utilização desses produtos sintéticos vem diminuindo porque suspeitam-se de efeitos promotores no processo de carcinogenesis, assim como, devido a rejeição geral dos consumidores por esses aditivos. O mais importante antioxidante natural explorado comercialmente é o tocoferol (CHEN et alii, 1992).

Segundo DORKO et alii (1995), o TBHQ é cerca de 9 a 15 vezes mais efetivo que BHT para alcançar o mesmo aumento na estabilidade de óleos vegetais. Para óleo de soja, por exemplo, requer mais de 100 ppm de BHT para aumentar a estabilidade oxidativa em uma hora, ao passo que, apenas 3 ppm de TBHQ alcançaria a mesma diferença.

Nos últimos anos, vários trabalhos têm mencionados estudos no uso de extratos de alecrim para retardar a oxidação de lipídios. As folhas de alecrim são comumente utilizadas como condimentos e agentes que intensificam o sabor do alimento. Vários compostos fenólicos com atividades antioxidantes mais fortes que BHA e BHT foram isolados dessas folhas, entre eles, carnosol e ácido carnósico (CHEN et alii, 1992). O carnosol representa cerca de 90% da atividade antioxidante do extrato (FRANKEL, 1993).

Antioxidantes TIPO II:

São compostos que previnem a formação de radicais livres, pois atuam como sequestrantes de metais, tais como: ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido fosfórico e o etileno-diamino-tetra-acetato (EDTA). Traços de metais presentes nos alimentos ou nos sistemas lipídicos, reduzem a energia de ativação na etapa de iniciação, tendendo

a aumentar a taxa de oxidação, portanto, torna-se de grande importância a remoção ou inativação desses metais (LABUZA, 1971).

A separação de fosfolipídios e traços de metais existentes nos óleos vegetais é uma operação importante que afeta a qualidade e a conservação das propriedades do produto final. MOUNTS (1980), estudou a estabilidade oxidativa de óleo de soja na presença de ferro, frente ao ácido cítrico, verificando que o óleo não tratado com ácido cítrico apresentou um aumento significativo no índice de peróxido e redução linear na pontuação da escala sensorial, com o aumento de concentração de ferro.

Na etapa de desodorização de óleos vegetais, agentes sequestrantes, tais como, ácido cítrico ou fosfórico são frequentemente usados para remover os traços de metais pró-oxidantes (LANDERS & RATHMANN, 1981).

Antioxidantes TIPO III:

Segundo LABUZA (1971), os antioxidantes do grupo III são representados por fatores ambientais tais como a redução da pressão parcial de oxigênio na embalagem ou a manutenção do teor de umidade em produtos desidratados. Esses antioxidantes não estão associados à adição de compostos específicos em alimentos para retardar a reação de oxidação, mas como um controle dos fatores ambientais. Por exemplo, a própria presença natural de vitamina E em óleos vegetais, a redução do nível de oxigênio (pelo uso de sachês absorvedores de oxigênio em produtos sólidos) e a utilização de filtros UV têm um efeito antioxidante definido, como também, o controle da temperatura de estocagem e conteúdo da umidade que afetariam a taxa de oxidação (pelo emprego de embalagens com polímeros impermeáveis ao oxigênio e luz).

2.3. METODOLOGIAS PARA DETERMINAR O ESTADO OXIDATIVO DE ÓLEOS E GORDURAS

2.3.1. ASPECTOS GERAIS

Existem vários métodos disponíveis para medir a oxidação de lipídios em alimentos. Alterações químicas, físicas e sensoriais de um óleo durante a oxidação podem ser monitoradas a fim de se determinar o nível de oxidação. Entretanto, não existem métodos padrões ou uniformes para detectar todas as mudanças oxidativas nos alimentos. É aconselhável usar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras. Entretanto, os resultados devem ser comparados com a percepção sensorial e a aceitabilidade do produto (SHAHIDI, 1995).

2.3.2. MÉTODOS QUÍMICOS

2.3.2.1. ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP)

O método clássico para se determinar os hidroperóxidos é o índice de peróxido. O método iodométrico oficial da AOCS (Cd 8-53) é aplicável para todas as gorduras e óleos, mas é altamente empírico e qualquer variação no procedimento, pode afetar os resultados (SHAHIDI, 1995). O índice de peróxido é determinado em miliequivalentes (meq) de peróxido ou oxigênio por 1000 gramas de óleo ou gordura. Existe boa correlação entre o método oficial de peróxido e a avaliação sensorial em vários óleos comestíveis, como o óleo de soja hidrogenado (GRAY, 1978).

Muitos autores avaliaram o processo oxidativo de óleos vegetais e encontraram uma boa correlação entre o índice de peróxido e a nota sensorial (FULLER et alii, 1971; EVANS et alii, 1973; SATTAR et alii, 1976a; MOUNTS et alii, 1978; VIANNI, 1981). Entretanto, não existe um índice de peróxido mínimo que acima do qual o óleo esteja inaceitável sensorialmente. Segundo CABRAL et alii (1977), a razão disso reside no baixo limite de aceitação de aldeídos e cetonas voláteis formados na reação, além é claro, do fato de certas pessoas estarem habituadas a consumir alimentos com esse tipo de deterioração.

O melhor procedimento seria estipular o ponto em que provadores treinados detectassem a inaceitabilidade do produto, num delineamento estatístico correto

(CABRAL et alii, 1977) . Assim, segundo SATTAR et alii (1976a), o óleo de soja é considerado oxidado, quando o índice de peróxido atingir aproximadamente 2 meq/kg, enquanto que EVANS et alii (1973) observaram que o sabor rançoso em óleo de soja foi desenvolvido em índice de peróxido de 1.0 meq/kg. FRANKEL (1993) mencionou que o sabor inaceitável apresentado na rancidez de óleo de soja pode ser identificado em índices de peróxido menores que 10 meq/kg.

Segundo ROSSEL (1983), o índice de peróxido é uma boa referência da qualidade dos óleos e gorduras. Óleos, após o processo de refino, devem ter um índice de peróxido menor que 1 meq/kg e óleos refinados, que foram estocados por um período de tempo, podem ser encontrados com índice de peróxido menor ou igual a 10 meq/kg, no entanto, antes que isto aconteça, os problemas sensoriais são detectáveis.

Baseado nessas afirmações, a determinação do índice de peróxido não pode oferecer sozinho uma medida diretamente relacionada com o estado de oxidação de um óleo ou gordura. Segundo CAPELLA et alii (1981), a análise simultânea de três parâmetros físico-químicos deveria fornecer um quadro bastante satisfatório do estado de oxidação do produto, sendo o índice de peróxido um desses parâmetros.

Mais recentemente, QUINTEIRO & VIANNI (1995), estudando as características e estabilidades oxidativas de óleo de soja bruto, degomado, refinado e reclarificado, concluíram que a combinação do índice de peróxido e dienos conjugados no monitoramento da estabilidade, proporciona informações mais precisas sobre o desenvolvimento do mecanismo autoxidativo, do que cada um isoladamente.

ORTIZ et alii (1991), estudando tipos de embalagens de maionese, utilizaram o índice de peróxido, índice de anisidina e valor TOTOX para diferenciar a proteção à permeabilidade ao oxigênio em relação à oxidação do produto. No entanto, o índice de peróxido combinado com a temperatura de conservação a 23°C, possibilitou uma diferenciação entre as embalagens em função da taxa de permeabilidade ao oxigênio. Portanto, segundo esses autores, o índice de peróxido pode ser substituído pela avaliação sensorial em casos específicos.

2.3.2.2. ÍNDICE DE ANISIDINA (I.AN.)

O índice de anisidina permite um nível estimativo de aldeídos formados no óleo durante a oxidação. Em combinação com o índice de anisidina, é possível oferecer uma visão mais completa da qualidade do óleo. (PODMORE, 1992).

Em 1957, HOLM et alii, determinaram que através da reação de acetato de benzidina em solução de isoctano absoluto, a quantidade de produtos secundários resultantes das reações de oxidação poderia ser determinada através da formação de uma coloração amarela medida a 350nm. Juntamente com o índice de peróxido, a determinação de benzidina permitiria uma boa visualização do estado de oxidação de produtos lipídicos. Devido às propriedades cancerígenas da benzidina, uma alternativa similar foi apresentada, baseando-se na anisidina (*p* - metoxyanilina) (LIST et alii, 1974).

O índice de anisidina mede α , β aldeídos insaturados, sendo esses, produtos secundários da reação de autooxidação de óleos e gorduras (GRAY, 1978; SLEETER, 1985). É definido como 100 vezes a absorvância de uma solução resultante da reação de 1 grama de óleo ou gordura em 100 mL da mistura do solvente e *p*-anisidina, medida a 350 nm sob as condições do teste (JACKSON, 1985).

Segundo HENDERSON et alii (1991), percebe-se que ocorre a decomposição dos hidroperóxidos para formar os compostos secundários da oxidação, com a queda do índice de peróxidos e simultâneo aumento no índice de anisidina.

O teste de anisidina foi aplicado a óleo de soja para salada, processado a partir de matéria-prima de qualidade superior e inferior. Uma correlação significativa (- 0,68) foi encontrada entre a avaliação sensorial e os índices de anisidina. Correlações múltiplas entre a avaliação sensorial, índice de anisidina e índice de peróxido atingiu 0,81. Neste caso, o método de anisidina mostrou-se eficiente na avaliação de pequenas alterações de sabor em óleo de soja, proveniente de matéria-prima de boa qualidade. Enquanto o óleo elaborado a partir da soja de qualidade ruim, obteve uma correlação mais baixa (- 0,65) (LIST et alii, 1974).

Por outro lado, SATTAR et alii (1976a) estudaram o desenvolvimento de sabor alterado, com relação aos métodos químicos de avaliação de oxidação em óleos de milho, soja, coco e gordura de leite oxidados, através de uma intensidade de luz

fluorescente em diferentes períodos de tempo a 25°C. Boa correlação foi encontrada entre a média da avaliação sensorial e os índices de peróxido (0,963 a 0,996) bem como os valores calculados de oxidação, TOTOX, (0,958 a 0,994). Os resultados dos índices de anisidina não foram satisfatórios.

ARUMUGHAN et alii (1984) avaliaram alguns dos métodos químicos e físicos para determinação do processo de deterioração oxidativa em óleos comestíveis. Amostras de óleos de amendoim, mostarda, gergelim, açafrão e coco estocadas à temperatura ambiente (20-27°C), 30°C e 37°C, foram analisados periodicamente durante 20 semanas através de medidas de índice de peróxido, índice de anisidina, valor de Kreis e porcentagem de dienos. Em óleo de amendoim foi encontrado altos índices de autooxidação, detectados mais precisamente através do índice de anisidina. Valores muito baixos para todos os métodos estudados foram detectados em óleos de mostarda e gergelim. O óleo de açafrão e óleo de coco não apresentaram correlação significativa entre os índices de avaliação e as temperaturas de estocagem.

2.3.2.3. VALOR TOTOX

O valor TOTOX oferece informação sobre o progresso de formação dos produtos primários e secundários da oxidação. TOTOX, significa "oxidação total", sendo calculado através do índice de peróxido (IP) e o índice de anisidina (I.AN.), ou seja, $TOTOX = 2 \times [IP] + [I.AN.]$ (WANASUNDARA et alii, 1995). Segundo GUPTA (1993), o valor TOTOX e o índice de peróxido juntos poderiam ser considerados a melhor medida da qualidade de óleos vegetais.

2.3.2.4. TESTE DO ÁCIDO 2-TIOBARBITÚRICO (TBA)

O teste TBA refere-se à reação do ácido 2-tioarbitúrico com os ácidos graxos insaturados de produtos oxidados, produzindo um pigmento vermelho, quantificado através de espectrofotômetro a 532 nm (TARLADGIS et alii, 1960). A coloração é formada a partir do cromóforo produzido na reação de duas moléculas de TBA com uma molécula de malonaldeído (um produto carbonílico secundário) que pode ser encontrado em óleo oxidado.

O teste TBA é mais sensível quando usados para ácidos graxos com mais de três duplas ligações, mas não é adequado para óleos que contêm principalmente ácidos graxos oléicos e linoléicos (FRANKEL, 1993).

2.3.2.5. TESTE DE KREIS

Trata-se de um dos primeiros testes usados na determinação da oxidação de lipídios, que envolve a produção de uma cor vermelha, medida por espectrofotometria a 540 nm, quando o floroglucinol reage com a gordura oxidada em solução ácida (GRAY, 1978). São detectados por este método, produtos secundários da reação (SLEETER, 1985).

Uma das desvantagens desse método, é que o desenvolvimento de coloração não é necessariamente paralelo ao desenvolvimento de rancidez (GRAY, 1978). Esta análise não é mais utilizada atualmente.

2.3.3. MÉTODOS FÍSICOS

2.3.3.1. DETERMINAÇÃO DE DIENOS E TRIENOS CONJUGADOS

Observa-se através de vários trabalhos (LOGANI & DAVIES, 1980), que os lipídios contendo dienos e polienos provenientes da oxidação, mostram uma alteração na posição da dupla ligação, permitindo a conjugação. O mecanismo envolve a subtração do hidrogênio alílico, seguida pela migração da dupla ligação, resultando em dienos conjugados, os quais demonstram uma absorção intensa a 233nm. Da mesma forma que os trienos, demonstram uma absorção a 288 nm.

A medida da porcentagem de ácidos dienóicos conjugados é um método alternativo para monitorar estudos sobre a oxidação de óleos. Seus resultados apresentam correlação satisfatória com os índices de peróxido (FARIA & ESPINOZA-ATENCIA, 1994). Durante as etapas iniciais de autooxidação de ácidos graxos polinsaturados, o aumento de peróxidos ocorre paralelo ao incremento na absorção de UV pelos dienos conjugados, sendo útil a medida do valor de dienos conjugados, na avaliação da oxidação lipídica (CHAN & COXON, 1987).

Segundo GRAY (1978), ST. ANGELO et alii (1975) estudaram a autooxidação de manteiga de amendoim através da medida do índice de peróxido e o aumento em absorção a 234 nm e concluíram que a determinação de dienos conjugados pode ser utilizada como indicadora progressiva da autooxidação de lipídios, sozinha ou em combinação com o índice de peróxido. A avaliação de dienos conjugados apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos pois é mais rápida, não requer

reagentes químicos, não depende de reações químicas ou desenvolvimento de cor e pode ser conduzida em pequenas amostras. Por outro lado, MEARA (1980), menciona que nenhuma correlação foi encontrada entre escala sensorial e o teor de dienos ou trienos conjugados em óleos vegetais.

Boa correlação (0,992-0,996) foi encontrada entre a absorção de oxigênio e a conjugação de dienos em diferentes níveis de pressão de oxigênio (KANCYN et alii, 1983). SHAHIDI (1995) comentou que a absorção de luz ultravioleta é diretamente proporcional à absorção de oxigênio e formação de peróxidos nos primeiros estágios da oxidação. Entretanto, óleos contendo carotenóides podem oferecer um alto valor de absorvância a 234 e 268 nm, devido à presença de duplas ligações em suas estruturas conjugadas, permitindo um erro analítico.

Em um estudo comparativo sobre a eficiência de métodos físicos na determinação da estabilidade oxidativa de óleo de farelo de arroz e oleína de palma duplamente fracionada, YOON et alii (1985) concluíram que entre os métodos utilizados, o conteúdo de dienos conjugados, índice de refração e teor de polímeros discriminam claramente os dois óleos avaliados após 10 horas de aquecimento. Dienos e trienos conjugados não são adequados na avaliação de óleos com alta porcentagem de ácidos graxos saturados, como a oleína de palma duplamente fracionada.

LIU & WHITE (1992) estudaram a estabilidade de óleo de canola e de seis óleos de soja de diferentes composições de ácidos graxos, sob o processo de aquecimento e fritura. Os métodos utilizados na determinação da qualidade dos óleos foram a avaliação sensorial, índice de peróxidos e valores de dienos conjugados. Os valores de dienos conjugados dos óleos aquecidos apresentaram alta correlação com o conteúdo inicial de ácidos graxos e também com a avaliação sensorial.

WANASUNDARA et alii (1995) encontraram correlações excelentes entre o índice de peróxido e o valor de dienos conjugados para óleos de soja ($r = 0.989$) e óleo de canola ($r = 0.997$) submetidos a estocagem a 65°C no escuro.

2.3.3.2. CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa tem sido extensivamente usada na separação e identificação de produtos da oxidação de lipídios a fim de elucidar os mecanismos das reações. Alguns autores, entretanto, desenvolveram procedimentos de cromatografia

gasosa para medir a rancidez em óleos vegetais, produtos cárneos e lácteos (GRAY, 1978).

Segundo JACKSON (1981), a medida de voláteis através da cromatografia gasosa permite especificidade e precisão na determinação de sabores e odores de vários alimentos, ingredientes e embalagens. Dentre os voláteis, a determinação de hexanal tem sido utilizada para avaliar o grau de oxidação. O hexanal é um aldeído resultante da decomposição de hidroperóxidos formados pela oxidação de ácido linoléico e a sua determinação pode ser indicadora da deterioração da qualidade em alimentos gordurosos.

Óleo de soja, óleo de soja hidrogenado e óleo de milho foram expostos a luz em vários períodos de tempo para se obter uma faixa ampla na escala de sabores. A qualidade dos sabores desenvolvidos foram analisados sensorialmente e através da cromatografia gasosa. Os resultados dos coeficientes de correlação entre a avaliação sensorial e a análise instrumental para o óleo de soja, óleo de soja hidrogenado e óleo de milho, foram de 0.99, 0.98 e 0.95 respectivamente. Portanto, segundo MIN (1981), a análise instrumental pode ser utilizada para determinar a qualidade de odores de diferentes óleos.

MISTRY & MIN (1987) estudaram o efeito dos ácidos graxos na estabilidade oxidativa de óleo de soja, através da determinação de índice de peróxido e medidas de compostos voláteis por cromatografia gasosa.

Segundo MARSILI (1984), o método de cromatografia gasosa com colunas capilares na determinação de voláteis induzidos pela luz em óleo de soja é um método rápido, sensível e preciso, tanto com amostras em atmosfera de nitrogênio quanto na presença de ar.

A cromatografia gasosa pode ser usada também para quantificar o consumo de oxigênio durante a oxidação. Esta metodologia é bastante sensível para monitorar as fases iniciais do processo, possibilitando estudos com antioxidantes (FARIA, 1982) e efeitos fotoquímicos (FARIA & MUKAI, 1983).

2.3.3.3. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

ARYA et alii (1969) estudaram a alteração do índice de refração de óleos e gorduras comestíveis, com relação ao processo de oxidação. A partir dos dados coletados, foi verificado um aumento na ordem de 0.001 ± 0.0003 no estágio de desenvolvimento de odor rançoso perceptível. Os índices de refração indicam, segundo os autores, mais precisamente, o período de terminação de óleos autoxidados a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ do que seus respectivos índices de peróxido.

No período de indução, quando a formação de peróxidos é baixa, o índice de refração é constante. Durante a propagação, a formação de peróxidos aumenta, da mesma forma o índice de refração aumenta drasticamente até o valor de peróxido alcançar o nível máximo. O aumento no índice de refração foi atribuído à conjugação. Na fase de terminação, quando ocorre a decomposição dos peróxidos, o índice de refração continua aumentando, porém este acréscimo é menos drástico que no segundo estágio (GRAY, 1978).

2.3.4. MÉTODOS SENSORIAIS

A avaliação sensorial dos alimentos é uma função primária do homem que, desde sua infância, de forma consciente ou não, aceita ou rejeita os alimentos de acordo com a sensação que experimenta ao observá-lo ou ao ingeri-lo (AMERINE et alii, 1965)

Segundo esses autores, o sabor é uma sensação única causada pelo alimento, que quando este é levado à boca induz:

- sensação olfatórias: causada por substâncias voláteis-aromáticas que são liberadas do produto dentro da boca, entram pelo nariz, através dos orifícios na parte posterior da cavidade bucal;
- sensação gustativa : causadas por substâncias solúveis na boca (doce, amargo, salgado e ácido);
- sensações relacionadas com as terminações nervosas localizadas na membrana bucal e nasal (dor, temperatura, pressão).

O aroma e o odor de um produto é detectado quando seus voláteis entram na cavidade nasal e são percebidos pelo sistema olfatório. Os sabores percebidos em

óleos comestíveis e gorduras são detectados mais abundantemente pelo sistema olfatório que pelos receptores bucais (JACKSON, 1985).

A avaliação sensorial sempre será necessária e provavelmente permanecerá como a mais importante técnica na determinação da oxidação de lipídios. É desejável eliminar os erros e os resultados subjetivos por métodos físico-químicos, mas a última decisão na qualidade dos sabores e odores deve ser dada por esses atributos sensoriais e, portanto, serão sempre subjetivos (JACKSON, 1981).

Os métodos sensoriais para medir os sabores característicos da rancidez oxidativa são muito simples, podendo ser feitos através do gosto ou odor do produto, porém, a fim de minimizar o erro humano, um grupo de provadores deve ser avaliado quanto à sensibilidade de odor e sabor (GRAY, 1978). As desvantagens deste tipo de avaliação são o longo tempo requerido pelos testes bem como a baixa reprodutibilidade (GRAY, 1978; WYATT & DAY, 1965).

Os provadores devem ser treinados a fim de reduzir a variabilidade em seus julgamentos individuais. O número de treinamentos dependerá do grau de precisão requerido pelo painel sensorial. O treinamento familiariza os provadores com os procedimentos durante os testes e, através da exposição aos testes, aumentará a habilidade dos provadores para reconhecer e identificar os parâmetros sensoriais. A disponibilidade individual do provador é de grande importância para a sua participação nos testes sensoriais (MARTIN, 1973).

Segundo MOSER et alii (1947), a seleção de provadores deve-se iniciar com um número grande de pessoas (35). Após o primeiro teste sensorial, onde determina-se a precisão na percepção de pequenas diferenças na concentração de substâncias, o número inicialmente levantado é reduzido, permanecendo cerca de 14 provadores. Desde que os resultados de painéis sensoriais sejam avaliados estatisticamente, estes painéis devem ser compostos por no mínimo 10 membros (EVANS, 1955).

O odor em óleos, como em outros alimentos, pode ser detectado mais facilmente quando o óleo está morno. O procedimento usual em análise sensorial destes produtos é oferecê-los, primeiramente, para sentir seu odor e, então, provar a amostra. O desenvolvimento do odor adequado é alcançado através do aquecimento da amostra a 45°C, para servi-la aos provadores. O aquecimento pode ser feito em bloco de alumínio eletricamente aquecido. Neste bloco, o encaixe dos recipientes onde as

amostras serão colocadas, está pré-determinado, permitindo um aquecimento homogêneo do produto em alguns minutos. O tamanho adequado de cada amostra a ser servida deve ser no mínimo 7.5 a 10 mL. Béqueres de vidro cobertos com vidro de relógio são utilizados nos testes sensoriais (MOSER et alii, 1947 ; EVANS, 1955).

Os testes sensoriais devem ser conduzidos em um ambiente bem ventilado, iluminado e com ar condicionado. Cada membro deve ser separado dos demais, através de cabines sensoriais individuais, onde podem sentar-se confortavelmente e livre de interferências externas, tendo fácil acesso às amostras. O silêncio, ordem e regularidade contribuem para uma maior precisão das avaliações. As amostras devem ser apresentadas aos provadores, de preferência, sob luz vermelha e aos pares, mas algumas equipes sensoriais são capazes de analisar até 4 amostras em cada sessão (JACKSON,1985).

Os métodos sensoriais, normalmente utilizados são: de preferência-aceitação, discriminativos e descritivos (JACKSON,1985). Nos métodos baseados na preferência do mercado consumidor, os provadores são escolhidos por acaso, e as decisões de aceitação e / ou preferência são obtidas sem o uso de um modelo padrão (MOSER et alii, 1947).

Os métodos discriminativos servem para determinar se as amostras que sofreram diferentes tratamentos, diferem sensorialmente entre si. São também chamados de testes de diferenças, incluindo o teste triangular, duo-trio, comparação pareada ou teste de comparação múltipla. Esses testes sempre são utilizados para selecionar membros do papel sensorial, determinando suas habilidades em discriminar amostras conhecidas (JACKSON,1985).

O teste de comparação múltipla consiste em apresentar aos provadores uma amostra de referência conhecida entre as amostras codificadas. É solicitado ao provador, comparar cada amostra codificada com a amostra padrão em relação a alguma característica especificada. O teste é eficiente para a avaliação de quatro a cinco amostras e pode dar informações sobre a tendência e magnitude de uma diferença em particular, através da ficha de avaliação apresentada. Em testes mais complexos, como os métodos descritivos, são requeridos provadores altamente treinados. A análise descritiva é usualmente apresentada como um modelo multidimensional, envolvendo tanto as diferenças de sabor quanto suas intensidades. Estes modelos são bastante úteis em desenvolvimento de novos produtos,

particularmente quando atributos específicos são requeridos. Os atributos normalmente usados para descrever o sabor e odor de óleos e gorduras são: brando (*bland*), amanteigado (*buttery*), característico de soja (*beany*), verde (*grassy, metallic*), oxidado (*rancid*), tinta (*painty*) e peixe (*fishy*) (JACKSON,1985).

Na classificação de controles para óleos de soja, EVANS (1955) determinou que o produto pode ser estocado por aproximadamente dois anos em recipientes livres de oxigênio a temperaturas menores que 0°C, sem qualquer alteração na qualidade do produto.

Os testes de diferença usados na determinação da vida útil de produtos alimentícios, têm como propósito determinar se existe uma diferença detectável entre o controle e o produto estocado em condições normais ou de abuso (LABUZA & SCHMIDI, 1988).

O período entre os testes sensoriais quando se deseja determinar a vida útil de um alimento, deve ser estimado, de acordo com as alterações que acontecem com o mesmo. Um produto que apresenta-se mais alterado principalmente durante a última metade de sua vida, deve ser avaliado no tempo zero, depois de 50, 65, 80, 100 e 110% do seu período de estocagem, segundo AMERICAN,1993.

Os dados obtidos sensorialmente, devem ser estatisticamente analisados. O número de amostras e o teste aplicado influenciam no método estatístico a ser empregado, mas em geral, os resultados são processados através de técnicas de análise de variância e correlação (JACKSON,1981). O desempenho dos provadores que compõem a equipe sensorial, também deverá ser analisado estatisticamente, a fim de garantir a confiabilidade dos resultados.

Segundo EVANS (1955), o índice de peróxido, que é uma das medidas químicas mais usadas para avaliação da qualidade do óleo, apresenta boa correlação com os valores sensoriais de óleo de soja. Em trabalhos sensoriais de óleos e gorduras, quando o coeficiente de determinação é de 0.85 a 1.00, a correlação é excelente; 0.70 a 0.84, a correlação é boa; 0.60 a 0.69, a correlação é regular e menor que 0.60, a correlação é ruim.

Os sabores no início do processo oxidativo são identificados como amanteigado, mas à medida que os óleos envelhecem, os sabores de grama e característico de soja

são desenvolvidos. Quando os óleos tornam-se oxidados, os sabores são descritos pelo painel sensorial como rançoso, tinta e melão. O sabor rançoso em óleo de soja corresponde ao índice de peróxido de 1,0 meq/kg, e maiores índices de peróxido correspondem aos sabores de tinta e melão. Em óleo de soja hidrogenado, o sabor de tinta corresponde ao índice de peróxido de 6 meq/kg, mas em óleo comum, o mesmo sabor corresponde a índices de peróxidos tão baixo quanto 1.5 meq/kg (EVANS et alii, 1973).

CABRAL (1979) seguiu a metodologia desenvolvida por FRITSCH & GALE (1977) para quantificar o hexanal em batata frita tipo *chips*. As concentrações de hexanal foram comparadas aos atributos numéricos de avaliação sensorial e índice de peróxido, sendo obtidos coeficientes de correlação iguais a 0.89 e 0.86 respectivamente. Na avaliação sensorial do produto durante a estocagem, amostras foram apreciadas por uma equipe sensorial de provadores treinados, objetivando detectar diferenças de sabor e aroma quando comparadas com um padrão mantido a -20°C. Para isso, foi utilizada uma escala estruturada de 9 pontos, em que 1, 3, 5, 7, e 9 significaram, quando comparados ao padrão, como: *não há diferença*, *ligeira diferença*, *diferença moderada*, *diferença grande* e *extrema diferença*, respectivamente.

O mesmo método sensorial havia sido utilizado por CHAN et alii (1978) para avaliar as alterações de sabor e odor em batatas tipo *chips* submetidas à luz, comparando-se com amostras de referência, armazenadas no escuro. Neste estudo, a escala sensorial foi composta de 4 pontos, onde o nível zero significava nenhuma diferença e o nível quatro, extrema diferença do padrão.

FULLER et alii (1971) determinaram a estabilidade oxidativa de batatas tipo *chips* fritas em diferentes óleos vegetais. As amostras de batatas foram avaliadas por um painel sensorial de 20 a 26 provadores que determinaram que o odor do produto seria a melhor medida para avaliar a deterioração progressiva de sua qualidade.

2.3.5. ÍNDICES DE ESTABILIDADE OU RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

Embora os testes de avaliação da estabilidade de óleos e gorduras sob condições ambiente poderiam se aproximar da realidade, são muito lentos para se obter um valor prático, e mais, sob oxidação lenta, a reprodutibilidade é comprometida por muitas variáveis que dificultam o controle em períodos de estocagem longos (FRANKEL, 1993).

Todos os métodos para verificar a estabilidade de óleos basicamente seguem os mesmos princípios, onde a taxa de oxidação é lenta no início do processo, acelerando-se rapidamente. Este período inicial lento é referido como período de indução. A extensão do período de indução é uma medida da estabilidade do óleo e reflete sua habilidade a resistir à oxidação, relacionando-se com sua vida-de-prateleira (SLEETER, 1985).

2.3.5.1. MÉTODO DE OXIGÊNIO ATIVO (AOM)

Historicamente, o método de oxigênio ativo (AOM, método AOCS Cd 12-57), conhecido também como *Swift Test*, é o teste mais usado para a obtenção de dados sobre a estabilidade oxidativa de óleos. Neste teste, ar purificado é bombeado através da amostra de gordura colocada em um banho de óleo a 97.8°C, de onde são tomadas alíquotas em intervalos de tempo para determinação do índice de peróxido (UMA comparação..., 1995). O ponto final pode variar entre 20 a 100 meq/kg, respectivamente para gorduras animais e vegetais (DUGAN JR., 1955; MILLER, 1993). Segundo HASSEL (1976), quanto maior o tempo para atingir o ponto final, maior a resistência à rancificação do lipídio e este método apresenta algumas desvantagens como por exemplo, uma baixa reprodutibilidade dos resultados.

SHAHIDI (1995) apresentou outras desvantagens desse método: (1) como o ponto final é determinado pelo índice de peróxido, este método não oferece boa correlação com os produtos secundários da oxidação, pois os peróxidos são instáveis e decompostos rapidamente; (2) a reação é susceptível às variações no fornecimento de oxigênio.

A escolha de um alto índice de peróxido (50 -100) como ponto final de métodos acelerados é questionável, pois a deterioração oxidativa de óleo de soja, por exemplo, pode ser detectada em valores de peróxido tão baixos quanto 10 meq/kg (FRANKEL, 1993).

2.3.5.2. RANCIMAT

O método de Rancimat tem sido utilizado para medir a atividade antioxidante de compostos sintéticos e naturais (FRANKEL, 1993). Este método é mais simples e mais fácil, quando comparado com o método tradicional de oxigênio ativo (AOM). O

Rancimat mede as mudanças de condutividade causadas pela formação de pequenas moléculas de radicais livres, quando os óleos e gorduras são oxidados a elevadas temperaturas e aeração acelerada (CHEN et alii, 1992). Os produtos formados são ácidos dicarboxílicos voláteis, os quais contribuem para a mudança da condutividade elétrica (GORDON & MURSI, 1994).

O *Metrohm Rancimat 617* é o instrumento comercialmente utilizado para determinar o período de indução de óleos através da medida da condutividade. A reação pode ser realizada a temperaturas de 100 - 150 °C e a taxa de fluxo de ar através das amostras pode ser ajustada individualmente entre 3 a 30 litros por hora. Segundo FRANK et alii, (1982) o período de indução do óleo de soja refinado é cerca de 3,5 horas a 120°C.

O período de indução da estabilidade oxidativa obtido pelo método de Rancimat foi comparado com o desenvolvimento de peróxido durante a estocagem a 20°C em seis diferentes óleos vegetais, com e sem adição de íons metálicos e antioxidantes. O método de Rancimat correlacionou bem ($R=0.966$) com estabilidade dos óleos medida através do índice de peróxido, exceto para os óleos nos quais foram adicionados antioxidantes (GORDON & MURSI, 1994).

O Método Rancimat tem sido substituído pelo Método OSI com as vantagens de realizar maior número de amostras, usar dois blocos de temperaturas diferentes e utilizar temperaturas inferiores a 100°C.

2.3.5.2.1. MÉTODO OSI

O teste de estabilidade oxidativa através do método AOM automático, conhecido como índice de estabilidade do óleo (OSI), diferencia-se do método tradicional, pois o ponto final relaciona-se com a produção de ácidos voláteis borbulhada em uma solução aquosa na saída dos gases, que altera a condutividade da água. Os ácidos voláteis produzidos por vários óleos são compostos principalmente de ácido fórmico e ácido acético. Além desses, são detectados ácidos propiônicos, butíricos e caprícos. Segundo DEMAN et alii (1987), existe um relação estreita dos resultados obtidos pelo AOM automático e o método tradicional, sugerindo que o método automático pode ser usado como uma alternativa válida na medida da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras.

Ainda segundo MATTÄUS (1996), os períodos de indução determinado pelo Rancimat e o método de quimiluminescência apresentaram uma correlação linear bastante significativa nos óleos de colza, açafão e girassol.

GORDON et alii (1994) determinaram que o método que expõe o lipídio à uma película de luz ultravioleta pode ser útil para estudos do efeito de aditivos na estabilidade oxidativa de óleos vegetais. Uma boa correlação linear (0.99) entre este método e o Rancimat foi obtida durante o estudo da estabilidade oxidativa de amostras de óleo colza com adição antioxidantes, íons metálicos e fosfolipídios.

Um outro método para avaliar a deterioração oxidativa em óleos comestíveis é Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Os produtos resultantes do primeiro e segundo estágio do processo de oxidação podem ser monitorados através desse método (WANASUNDARA et alii, 1995).

2.4. EMBALAGEM

O tipo de embalagem utilizada tem um efeito ativo na vida útil de óleos vegetais. Um óleo é cuidadosamente processado para maximizar a sua palatibilidade, e seria danoso se a escolha da embalagem é imprópria para a proteção do produto. O objetivo é manter o nível ótimo de qualidade do alimento por um longo período de tempo (LEO, 1983). A vida-de-prateleira desejada para óleo vegetais, segundo RICHARDSON (1976), é de 12 meses .

Obviamente, a extensão da vida de útil na embalagem, o seu custo, o nível e o tipo de antioxidantes adicionados, e a atmosfera dentro da embalagem afetarão na decisão sobre o material de embalagem a ser utilizado, a fim de se obter uma boa relação de custo/ benefício (LEO,1983). FARIA (1991) e (1994) comenta sobre as funções da embalagem e a importância de se avaliar o sistema de embalagem, o qual apresenta uma somatória de efeitos combinados sobre a proteção e o aumento da estabilidade dos óleos vegetais.

A embalagem para óleos vegetais deve, portanto, apresentar baixa permeabilidade ao oxigênio, boa hermeticidade e oferecer proteção contra a incidência de luz, principalmente a luz ultravioleta. Além disso deve apresentar desempenho mecânico compatível ao sistema de distribuição requerido e ser também compatível ao produto, ou seja, não absorver óleo e não contaminar organolepticamente o alimento (CABRAL & FERNANDEZ, 1980; GARCIA et alii, 1986; ALBUQUERQUE & ANJOS, 1991). Embora a ação da temperatura tenha um efeito deteriorativo sobre óleos e gorduras, segundo LEO (1983), as embalagens comerciais não diferem significativamente em relação ao calor e, esta parece ser a característica menos preocupante.

2.4.1. EFEITO DA LUZ

Quando os óleos são envasados em embalagens transparentes, esses ficam expostos à luz, e a fotoxidação torna-se a principal reação, causando conseqüentemente, uma curta vida-de-prateleira. Assim, apenas o uso de absorvedores de ultravioleta (UV) não resolverá o problema. A alternativa nesses casos, será um melhor branqueamento do óleo e/ou a redução da transparência da embalagem (FARIA, 1991).

A taxa de fotoxidação depende portanto, das características de transmissão, absorção e refletância da embalagem e do produto. Além disso, o efeito de radiação, a intensidade da luz, a área da embalagem e o tempo de exposição são fatores importantes a serem considerados (FARIA & ESPINOZA-ATENCIA, 1994).

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

- Transparente: vidros e plásticos;
- Opaco: latas metálicas, folha de alumínio e laminados;
- Translúcido: papel, cartão e plásticos.

Os materiais plásticos poderão conter absorvedores de UV, agindo como filtros, absorvendo comprimentos de onda abaixo de 400nm. Os absorvedores mais importantes são as benzofenonas e benzotriazoles. Estes compostos absorvem energia UV e logo dissipam em forma de calor, deixando passar a radiação visível (SIGNORE, 1968). A transmissão da luz UV é bastante intensa nos filmes de polietileno (PE), polipropileno (PP) e cloreto de polivinila (PVC), na ordem de 80%, entretanto, os filmes de polietileno tereftalato (PET) absorvem os raios UV abaixo de 300nm. A laminação de vários filmes com papel, alumínio ou cartão evita a transmissão de luz, ou causa grande grau de opacidade (FARIA & ESPINOZA-ATENCIA, 1994).

2.4.2. EFEITO DO OXIGÊNIO

Evidentemente, a exclusão absoluta de oxigênio, eliminaria o problema de oxidação de óleos vegetais pela raiz. Sua presença no estado singlete ou triplete é, sem dúvida, a condição necessária e suficiente para que o fenômeno de oxidação aconteça. A eliminação completa do oxigênio de um óleo ou gordura ou em lipídios que fazem parte de uma formulação alimentar ou industrial, é no entanto, um objetivo tecnologicamente difícil de se atingir (CAPELLA et alii, 1981).

Considera-se que a quantidade de oxigênio necessária para alterar as características de um óleo vegetal é relativamente baixa (< 100 ppm) (FARIA, 1994). Se a embalagem for impermeável, o residual de oxigênio (*headspace* + solubilizado) será o limitador da reação. Neste caso, a velocidade da reação não é tão importante, pois a reação terminará após ser consumido todo o oxigênio disponível (FARIA, 1991);

LEO, 1983). Portanto, as embalagens sem o espaço vazio (*headspace*) apresentarão maior proteção, em relação as demais (FARIA, 1993).

A exclusão do oxigênio poderá ser obtida através da inertização do óleo com nitrogênio ou com outro gás inerte. A opção do uso do vácuo não é viável em garrafas plásticas e nem em latas, devido a fragilidade destas embalagens que são afetadas pelo problema da colapsagem (FARIA, 1994).

MOUNTS (1980) encontrou uma melhor pontuação na escala sensorial para óleo de soja envasado sob atmosfera de nitrogênio, durante o armazenamento em duas temperaturas diferentes. Se o envase é feito na presença de ar, a perda sensorial é bem mais rápida nas duas temperaturas estudadas (37,8°C e 25.6°C). Estes dados demonstram que a conservação de óleos vegetais mais eficiente é obtida acondicionando este produto em frascos escuros e com nitrogênio no espaço livre.

DANTAS et alii (1995) confirma que o uso de dispersão de nitrogênio gasoso no óleo antes do enlatamento tem sido uma prática usual, o que resulta na eliminação quase que total do oxigênio, conferindo portanto maior proteção contra a oxidação.

Segundo KAREL (1974), a embalagem pode controlar duas variáveis com relação ao oxigênio, e essas apresentam diferentes efeitos nas taxas de oxidação dos alimentos:

1) Quantidade total de oxigênio disponível:

Se uma embalagem é hermeticamente fechada e composta por um material impermeável ao gás, considera-se que a quantidade total de oxigênio disponível para reagir com o produto é finita. Neste caso, a reação de oxidação tem extensão limitada e a taxa de reação é irrelevante em consideração à vida-de-prateleira do produto. No entanto, situações como essa, não são verdadeiras, ou porque a quantidade de oxigênio dentro da embalagem é realmente significativa com relação à deterioração do produto, ou porque a embalagem permite alguma permeabilidade a esse gás.

2) Concentração de oxigênio no alimento:

Neste caso, é estabelecida uma relação entre a taxa de oxidação do alimento e a pressão de oxigênio na sua superfície, desconsiderando o efeito de difusão no produto. Isto acontece quando uma determinada quantia de oxigênio pode estar dissolvida no

produto, ou pode estar presente no espaço vazio da embalagem, ou pode ser proveniente da permeabilidade do material de embalagem.

A relação entre a taxa de oxidação e a pressão de oxigênio varia com o tipo de reação, tipo de produto e temperatura. Esta relação não é linear e, acima de algum nível de pressão de oxigênio não tem efeito na taxa de oxidação. Este comportamento é típico na oxidação de óleos e gorduras quando a relação entre a área de exposição e volume da embalagem é grande, além de pequena resistência à difusão interna do oxigênio. Quando essa relação diminui (no caso de embalagens de 900 a 1000 mL), a oxidação pode aproximar-se de uma dependência linear da pressão de oxigênio (KAREL, 1974 e 1975).

A proteção dos alimentos com relação aos gases e vapor d'água dependerá da integridade das embalagens, incluindo as selagens e aberturas, além da permeabilidade de seus materiais. Gases e vapores podem permear através de seus materiais, por poros macroscópicos e microscópicos, ou furos, ou podem-se difundir pelo mecanismo molecular, conhecido como difusão ativa (KAREL, 1974 e 1975).

É importante considerar que apenas a permeabilidade do material de embalagem não é suficiente para se estabelecer seu grau de proteção. As dobras e vincos feitos no material laminado para dar-lhe o seu formato final podem reduzir até 50 vezes a sua barreira ao oxigênio (BONIS, 1989). Por esse motivo, torna-se relevante determinar a permeabilidade da embalagem já no seu formato final pois, caso contrário, não se obterá boa correlação entre as estimativas de vida-de-prateleira com base apenas na permeabilidade do material de embalagem (FARIA, 1993).

Um dos métodos utilizados para determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) dos filmes simples e laminados é o método de aumento de concentração, onde usa-se gás seco nas condições ambientais de temperatura e pressão. Neste ensaio, ambos os lados (interno e externo) encontram-se sob a mesma pressão total mas a diferença de pressão parcial é mantida pelo fluxo contínuo do gás a ser testado de um lado, e pela manutenção de um gás inerte, no outro lado, no qual o gás teste é difundido (KAREL, 1975). À medida que o oxigênio permeia pela embalagem, alíquotas do gás do interior desta são amostradas através de um septo e analisadas por cromatografia gasosa (OLIVEIRA et alii, 1996).

Um outro método usado (OXTRAN) constitui-se em um equipamento com sensor coulométrico. A embalagem é fixada no equipamento, e no seu interior aplica-se um fluxo contínuo de nitrogênio (gás de arraste), enquanto externamente a embalagem está exposta ao oxigênio. À medida que o oxigênio permeia pela embalagem, este é carregado pelo gás de arraste para o detector coulométrico, onde produz uma corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à quantidade de oxigênio que chega ao detector por unidade de tempo (OLIVEIRA et alii, 1996). Na *Tabela 6*, encontram-se exemplos de permeabilidade ao oxigênio para garrafas e potes plásticos expostas ao ar a 25°C e 50% UR.

TABELA 6 . Taxa de permeabilidade de garrafas e potes plásticos ao oxigênio.

	Volume (ml)	Peso (g)	Taxa (cm ³ /dia)
Pote de PVC	1008	50	0.085
Pote PVC Orientado	1008	46	0.080
Pote de PET	1008	55	0.055
Frasco de PET	336	40	0.022
Frasco de PET revestido com PVDC	336	40	0.012
Garrafa de PET	672	27	0.088
Garrafa de PET/MXD6	672	27	0.008
Garrafa tubular de PE/EVOH/PE	448	20	0.009
Garrafa tipo <i>squeeze</i> de PE/EVOH/PP	420	34	0.004

Fonte: SALAME, 1989.

GARCIA et alii (1986), estudando a influência da taxa de permeabilidade de oxigênio (TPO₂) em filmes de PET (poliéster) e PPBO (polipropileno biorentado) metalizado e não metalizado, determinaram que a metalização chegou a reduzir a TPO₂ em cerca de seis vezes para o PET e de doze a quarenta vezes para o PPBO. De maneira geral, os materiais laminados com alumínio ou metalizados, apresentam desempenho, em termos de barreira, superior à dos filmes simples e dos laminados sem alumínio, desde que o alumínio não apresente elevado número de microfuros.

Os metais e vidros na espessura que são utilizados como embalagem, têm permeabilidades insignificantes, mas nos materiais polímeros, a taxa de permeabilidade de oxigênio deve ser considerada (KAREL, 1975).

O polietileno é uma boa barreira ao vapor d'água, mas uma pobre barreira ao oxigênio, devendo ser usado em combinação com outros materiais, quando a exclusão do oxigênio é necessária para prolongar a vida útil do produto. O polietileno é comumente usado em laminados combinados com folha de alumínio e papel, permitindo uma baixa taxa de transmissão de vapor d'água e oxigênio (JOHANSSON & LEUFVÉN, 1994).

Estes mesmos autores estudaram o efeito combinado da absorção de óleo e diferente umidades relativas na transmissão de oxigênio através dos materiais de embalagem a fim de se verificar o efeito de sinergismo ou antagonismo na alteração do desempenho da barreira. A taxa de transmissão de oxigênio através do polietileno de alta densidade (HDPE) foi muito afetada pelo tempo de estocagem em contato com o óleo vegetal. O aumento na taxa de transmissão de oxigênio depois de 40 dias em contato com o óleo vegetal foi de 36 a 44% dependendo da umidade relativa, quando comparado com a taxa de transmissão de oxigênio no mesmo polímero sem contato com o óleo.

2.4.3. EFEITO DA UMIDADE RELATIVA

Tanto a rancidez oxidativa quanto a hidrolítica dependerão da atividade de água do alimento. Baixa atividade de água predispõe à oxidação e alta atividade de água favorece o crescimento microbiano e as reações hidrolíticas. Maior umidade relativa do ar, conseqüentemente, induzirá a uma maior atividade de água nos lipídios, se a embalagem for permeável aos vapores d'água (FARIA, 1991).

Além de estar presente no óleo antes do acondicionamento, a umidade poderá vir da difusão de vapor d'água através das paredes da embalagem. As embalagens destinadas ao acondicionamento de óleos e gorduras devem ser secas e relativamente impermeáveis ao vapor d'água (FARIA, 1990).

Segundo KAREL (1975), a taxa de permeabilidade do vapor d'água de laminações plásticas com alumínio e latas metálicas são insignificantes em relação aos outros materiais de embalagem disponíveis para alimentos.

2.4.4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÂNICAS

Uma das funções da embalagem é proteger o produto de vários distúrbios ou deformações mecânicas, tais como, queda, choques, tensão, abrasão, quebra, compressão, dobramento, rasgamento, etc. Em geral, as embalagens diferem bastante nas suas características de empilhamento/ colapsagem não somente devido ao material de embalagem em questão mas também o formato da mesma pode influenciar nos efeitos da pressão-depressão (KAREL, 1975).

2.4.5. EMBALAGENS PARA ÓLEOS VEGETAIS: LATAS METÁLICAS

Há anos no Brasil, a embalagem padronizada para o acondicionamento de óleos vegetais era a lata de folha-de-flandres (eletrossoldadas ou com resina termoplástica) na capacidade de 900 mL (SOLER et alii, 1986). Essa embalagem pode ser substituída por latas cromadas ou latas não revestidas envernizadas, reduzindo os custos sem alterar na qualidade do produto (DINAMISMO..., 1994).

Segundo dados da DATAMARK (1996), as latas representam 94.3 % do mercado brasileiro de embalagens para óleos vegetais. Cerca de 5.38% do total de embalagens metálicas vendidas são representadas pelas latas retangulares. A embalagem padrão é a lata cilíndrica de três peças de 900 mL, sendo que mais de 80% são feitas em folhas não revestidas. O restante do mercado é representado pelas latas compostas (1.3%) e embalagens de PET (4.4%).

Observa-se também a diminuição da espessura das folhas para 0.15 mm com a tendência de se atingir números até menores. A principal razão está relacionada à redução de custo da embalagem, pela minimização do consumo de material, o que contribui para tornar a embalagem metálica mais competitiva frente às embalagens alternativas. Uma outra alternativa que vem sendo introduzida para possibilitar o uso de folhas de menores espessuras é a injeção de nitrogênio líquido na embalagem, imediatamente antes do seu fechamento. O nitrogênio evaporado produz uma pressão interna positiva, que confere maior resistência à lata quanto às deformações (colapsagem) advindas do resfriamento, manuseio e estocagem (DANTAS et alii, 1990).

A aplicação do nitrogênio um pouco antes do envase, permite a saturação do produto com o gás inerte e substituição do ar no espaço vazio (*headspace*), prolongando a vida-de-prateleira de óleos vegetais (GOMES, 1995).

Óleos de soja (parcialmente hidrogenados-fracionados) e algodão comercialmente preparados e embalados foram avaliados periodicamente durante 12 meses de estocagem por EVANS et alii (1973). Os óleos foram acondicionados em garrafas e latas a 37°C e amostras-controle foram armazenadas durante todo o estudo a -17°C. Alguns lotes, nas duas embalagens em estudo, foram inertizados com nitrogênio para melhorar a estabilidade de estocagem. Depois de 26 semanas de estocagem a 37°C, as características sensoriais dos óleos parcialmente hidrogenados-fracionados embalados sob nitrogênio, apresentaram perdas insignificantes. O óleo de soja não protegido por nitrogênio apresentou deterioração sensorial (valores de escala abaixo de 5) e índice de peróxido (acima de 3 meq/kg) após 10 semanas de estocagem a 37°C, enquanto que foram necessárias 52 semanas para o óleo de soja sob nitrogênio atingir o mesmo nível. A estocagem em latas de metal é considerada a mais adequada para manter a estabilidade da qualidade, se os óleos são inertizados com nitrogênio.

2.4.5.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS EMBALAGENS METÁLICAS

A folha-de-flandres (FL) pode ser definida como sendo uma chapa de aço fina, com baixo teor de carbono, revestida em ambos os lados de estanho comercialmente puro, aplicado pelo processo eletrolítico ou por imersão. Os principais componentes da FL estão representados na *Figura 6* (SOLER et alii, 1991; MADI, 1976).

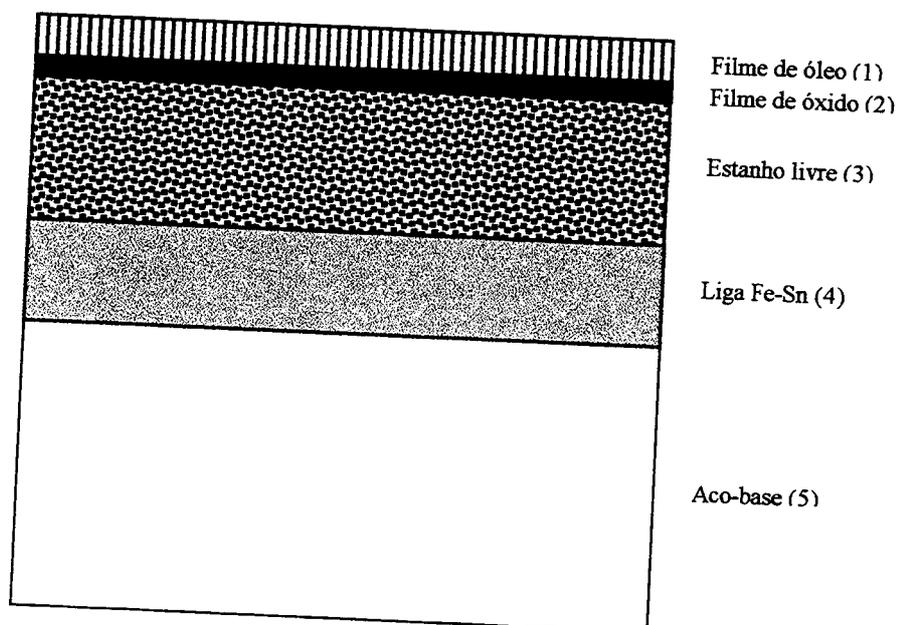


FIGURA 6. Corte transversal esquemático de uma FL eletrolítica.

Segundo SOLER et alii (1991), devido a flutuação de preços do estanho e a escassez de sua oferta, grandes produtores de FL no Japão investiram na fabricação da folha cromada (FC), que é obtida pela deposição eletrolítica de uma fina camada de cromo metálico na base de aço, a qual é coberta por uma camada passiva de óxido de cromo.

As folhas não revestidas (FNR) são constituídas de uma chapa sem revestimento, a qual é feita um oleamento superficial, compatível a vernizes ou tintas, os quais serão aplicados ao material posteriormente. A aplicação de vernizes internos nos recipientes para alimentos, permite equilibrar com segurança as características de rigidez e de resistência à corrosão do material (SOLER et alii, 1991).

2.4.6. EMBALAGENS PARA ÓLEOS VEGETAIS: SISTEMA TETRA BRIK

O sistema de embalagem Tetra Pak é particularmente adequado para aumentar a estabilidade de produtos alimentícios nas condições ambiente de estocagem e distribuição. O material de embalagem é distribuído em rolos protegidos para assegurar alto padrões de higiene. A máquina de envase permite que a partir de um rolo de material de embalagem, forma-se um tubo cilíndrico, e as embalagens são enchidas e seladas abaixo do nível de produto, impedindo a formação de espaço livre de ar. Esta forma de enchimento evita a inertização da embalagem pois todo o seu

conteúdo é ocupado pelo produto. Os cartões Tetra Brik estão disponíveis em vários volumes, sendo os mais utilizados para óleos vegetais de 500 e 1000 mL (NIGRO & TELLES, 1994).

A fabricação de uma embalagem Tetra Brik, conforme exposto na *Figura 7* na página seguinte, envolve basicamente cinco operações distintas:

- 1) A fita longitudinal é aplicada em uma das extremidades do material de embalagem;
- 2) O material de embalagem toma o formato de um tubo e é selado longitudinalmente;
- 3) O enchimento é efetuado;
- 4) As selagens do topo e do fundo são realizadas;
- 5) É feito o acabamento final, através da selagem das abas.

A fita longitudinal é formada por três diferentes polímeros como poliéster e polietileno. Sua função é impedir que o material de embalagem absorva o alimento e fortalecer a selagem, evitando vazamentos. A *Figura 8* mostra o detalhe da selagem longitudinal realizada pela sobreposição das extremidades interna e externa soldadas através da fita plástica (ALVES & ARDITO, 1996).

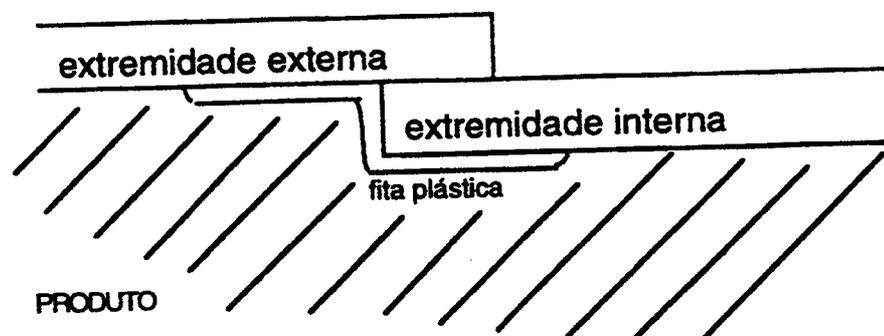


FIGURA 8. Esquema da selagem longitudinal do sistema Tetra Brik .

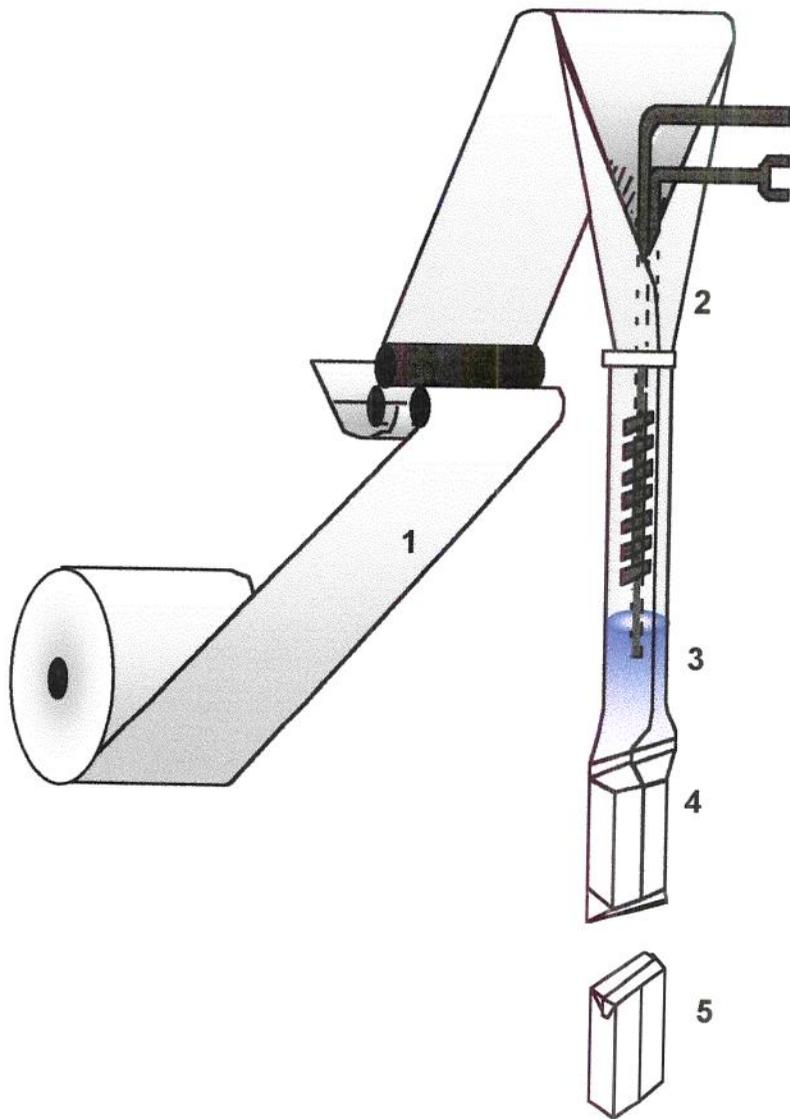


FIGURA 7. Formação da embalagem Tetra Brik.

O material de embalagem é especialmente designado para o produto alimentício em questão. Através da laminação de polietileno, cartão e alumínio, é possível excluir a luz, a umidade e diminuir a permeabilidade de oxigênio, evitando os fatores do meio externo adversos ao alimento. A *Figura 9* apresenta as diferentes camadas de materiais utilizadas na composição da embalagem Tetra Brik para óleos vegetais:

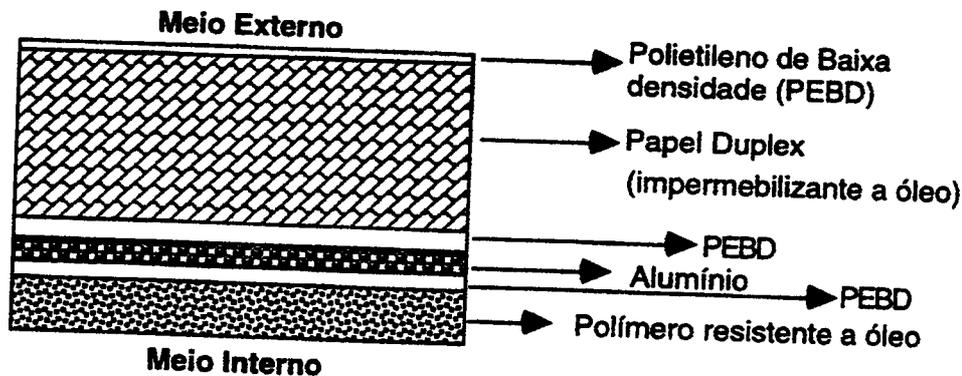


FIGURA 9. Composição básica do material de embalagem Tetra Brik para óleos vegetais.

Em embalagens cartonadas a manutenção da qualidade do fechamento depende da integridade e da resistência mecânica da termossoldagem. Os principais testes realizados são: inspeção visual para avaliação da selagens transversais e longitudinal; ensaio eletrolítico e de solução colorida para determinação da presença de microfuros (ALVES & ARDITO, 1996).

CAPELLA & FRANCIA (1990) estudaram a estabilidade de óleo de soja em embalagem Tetra Brik e latas estocadas a temperatura ambiente durante o período de 12 meses. Parte das amostras foram submetidas ao transporte em caminhões à temperatura ambiente. Amostras de referência foram mantidas em vidro âmbar. Os seguintes parâmetros foram analisados: índice de peróxido, dienos conjugados, e índice de anisidina.

Neste estudo, o índice de peróxido nos primeiros meses de avaliação foram praticamente inalterados. Porém, depois de 4 meses de estocagem, nota-se que as amostras acondicionadas em Tetra Brik, apresentaram índices significativamente menores que as amostras acondicionadas em latas, embora superiores ao controle.

Esta tendência foi confirmada nos meses seguintes de estocagem. Com relação ao valor de dienos conjugados, não houve diferença significativa entre as diversas condições de acondicionamento e estocagem. O resultado do índice de anisidina após 5 meses de estocagem confirma que o processo de oxidação em qualquer embalagem ou tratamento, durante 12 meses de estocagem, encontra-se em seu primeiro estágio de evolução, pois neste período somente houve um acréscimo de hidroperóxidos que correspondem a etapa de iniciação do processo oxidativo. Segundo CAPELLA & FRANCA (1990), este trabalho determinou que a embalagem Tetra Brik permite positivamente o acondicionamento de óleo de soja, quando comparadas com latas.

Índice de peróxido, índice de acidez, cor e análise sensorial de óleo de soja acondicionado em garrafas de polietileno (PE) e Tetra Brik (TB), estocado em temperaturas de 20, 40 e 60°C por 33 dias foram monitorados por KOH et alii, 1988. O índice de peróxido aumentou rapidamente a mais alta temperatura de estocagem. A curva de degradação do produto em relação ao índice de peróxidos foi determinada. Os resultados sensoriais foram razoavelmente estáveis em PE e TB a temperaturas de 20 a 40°C. O mesmo aconteceu para o óleo em TB a 60°C, mas um valor crítico foi alcançado depois de 30 dias no óleo acondicionado em PE a 60°C. A vida útil desse produto foi estimada em 14.1 e 7.8 meses para embalagens de polietileno estocadas respectivamente em 15 e 25°C; correspondendo a 32.6 e 22.5 meses para embalagens Tetra Brik estocadas respectivamente em 15 e 25°C.

SOLER et alii (1986) estudaram o comportamento de várias embalagens no acondicionamento de óleo de soja. As embalagens estudadas foram: dois tipos de garrafas de PVC, uma garrafa de vidro, dois tipos de latas compostas, dois tipos de embalagens cartonadas, dois tipos de sacos plásticos e uma lata de folha-de-flandres não revestida, empregada como amostra de referência. Esse estudo foi desenvolvido na ausência de luz para todas as embalagens e as amostras foram mantidas a 23 e 35°C durante 360 dias. O índice de peróxido e avaliação sensorial foram os métodos utilizados para detectar a deterioração oxidativa dos produtos.

O teste sensorial consistiu em avaliar o óleo de uma embalagem alternativa em relação à amostra de referência, empregando-se uma equipe de 12 provadores treinados. As amostras eram colocadas em béqueres de 50 mL, cobertos com folha de alumínio e aquecidos em banho-maria até atingirem a temperatura de 50 a 60°C. Através da avaliação sensorial foi possível concluir que as latas compostas atingiram 270 dias, a embalagem cartonada (II) alcançou 180 dias, comparadas com 135 dias

para embalagem de PVC e cartonada (I) e 60 a 90 dias para sacos plásticos a 35°C, enquanto que para a lata e o vidro em 360 dias não houve alteração. Nas embalagens mantidas a 23 °C, foi possível atingir 360 dias no óleo acondicionado em todas as embalagens, com exceção dos sacos plásticos que tiveram vida-de-prateleira entre 60-90 dias, e na embalagem cartonada (I) que alcançou 135 dias.

O fator limitante na qualidade dos óleos de soja neste estudo foi a avaliação sensorial, pois o produto foi rejeitado antes de atingir o valor de peróxido limite de 10 meq/ kg, conforme determinado pela legislação brasileira (SOLER et alii, 1986).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. MATÉRIA-PRIMA

As amostras de óleo de soja refinado desodorizado foram fornecidas pela SANTISTA ALIMENTOS, acondicionadas em latas de folha não revestida de 900 mL inertizadas (72 unidades) e não inertizadas (36 unidades). Parte das amostras acondicionadas em latas sob atmosfera de nitrogênio foi estocada a -20°C para serem utilizadas posteriormente como amostra-padrão na avaliação sensorial.

A inertização do óleo é feita após o refino, no entanto, este procedimento não é monitorado. Injeta-se o nitrogênio na linha e mantêm-se a pressão positiva do tanque pulmão que alimenta a máquina de envase com o gás inerte.

3.1.2. EMBALAGEM E ACONDICIONAMENTO

O material de embalagem utilizado para o envase de embalagens Tetra Brik foi fornecido pela Tetra Pak Ltda, sob a forma de bobina. A estrutura do material de embalagem foi produzida especificamente para acondicionar óleo vegetal, cuja especificação é apresentada na *Figura 9* do item 2.4.6.

A partir das latas de óleo de soja acondicionado sob atmosfera inerte, foram obtidos 30 unidades do produto em embalagens Tetra Brik, utilizando uma máquina de envase TBA /3, nas dependências da fábrica Tetra Pak Ltda em Monte Mor (SP).

O sistema de envase está representado na *Figura 7* do item 2.4.6, onde a partir da bobina do material de embalagem, forma-se um tubo cilíndrico através da aplicação de uma fita longitudinal. Em seguida, as embalagens são envasadas e seladas transversalmente abaixo do nível de produto. Esta forma de enchimento evita a inertização da embalagem pois todo o seu conteúdo é ocupado pelo produto. Sua forma definitiva é atingida após a selagem das abas. Como o óleo de soja é um produto estável microbiologicamente, não houve necessidade de utilizar o sistema de esterilização do material de embalagem existente no equipamento de envase.

3.1.3. REAGENTES

Os reagentes químicos usados foram de qualidade analítica procedentes da Merck-Schuchardt e Quimibrás Indústrias Químicas S.A. .

3.1.4. APARELHOS E EQUIPAMENTOS

Para a realização de determinadas análises físico-químicas, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Espectrofotômetro, Beckman Mod. 70-DU, UV / Vis, Fullerton C.A.;
- Refratômetro, ABBE 3L, com banho termostaticado, MGW Lauda;
- Cromatógrafo gasoso, Perkin Elmer Mod. Sigma 3B, equipado com detector de ionização de chama;
- Colorímetro Lovibond Tintometer, modelo E;
- MOCON modular system 2.20® com umidade relativa (50%) e temperatura controlada (23°C) na célula de teste para determinação da taxa de permeabilidade ao oxigênio da embalagem Tetra Brik;
- OXTRAN, da Modern Controls Inc., modelo HS751.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

- a) Índice de peróxidos: AOCS Official Meth. Cd 8-53, 1986;
- b) Índice de acidez: AOCS Official Meth. Ca 5a-40, 1986;
- c) Índice de iodo (Wijs): AOCS Official Meth. Cd 1-25, 1986;
- d) Índice de refração: AOCS Official Meth. Cc 7-25, 1986;

- e) Índice de saponificação: AOCS Official Meth. Cd 3-25, 1986;
- f) Matéria insaponificável: AOCS Official Meth. Ca 6a-40, 1986;
- g) Determinação de cor (Método Lovibond): AOCS Official Meth. Cc 13b-45, 1986;
- h) Índice de Anisidina: DGF (1986), utilizando todos os reagentes purificados (*p*-anisidina, ácido acético glacial e isoctano) conforme sugerido por MIGUEL, 1989.
- i) Determinação da composição de ácidos graxos, através de cromatografia gasosa segundo AOCS Official Meth. Ce 1-62 (1986):
- Coluna Silar 10 C (10% ciano propil siloxano em chromosorb W) com 4 metros X 1/8";
 - Condições cromatográficas:
 - Temperatura de coluna: 175°C;
 - Temperatura do detector: 225°C;
 - Temperatura do injetor: 225°C.
 - Fluxo de nitrogênio: 25 mL/min.
 - A preparação das amostras foram feitas de acordo com o método proposto por HARTMAN & LAGO (1973);
 - A porcentagem de cada ácido graxo foi determinada por normalização das áreas, através do integrador.

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS

Os testes realizados para caracterizar as embalagens estão descritos a seguir:

- Lata de folha não revestida: dimensões, quantificação de verniz e litografia, porcentagem de sobreposição de acordo com FARIA et alii (1990);
- Embalagem Tetra Brik: dimensões e testes de hermeticidade de acordo com TETRA PAK, 1994.

Em ambas embalagens, foram realizados testes de permeabilidade ao oxigênio. A taxa de permeabilidade ao oxigênio da embalagem Tetra Brik (1000 mL) foi determinada pela *Tetra Brik Packaging Systems*, Centro de Pesquisa da Tetra Pak

localizado em Modena, Itália. Para a lata de folha não revestida (900 mL), este teste foi realizado no laboratório do Centro de Tecnologia de Embalagem do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) em Campinas (SP). O método através de sensor coulométrico, conforme descrito por OLIVEIRA et alii (1996), foi utilizado nos dois ensaios. Os testes foram conduzidos a 23°C, tendo o oxigênio do ar, a 50%UR, como gás permeante, independente da embalagem. A área efetiva de permeação foi equivalente à área da embalagem.

3.2.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO ÓLEO DE SOJA

As amostras de óleo de soja acondicionadas em embalagem Tetra Brik, em lata sob atmosfera de nitrogênio e em lata sem inertização foram mantidas dentro de caixas de papelão ondulado em condições ambiente, ou seja não controladas, nas dependências do Laboratório de Embalagens da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP. Os valores médios de temperatura e umidade relativa mensal expostos na *Tabela 7*, foram fornecidos pelo Centro de Pesquisa em Agricultura (CEPAGRI, 1997).

TABELA 7. Valores médios de temperatura e umidade relativa mensal obtidos no Posto Meteorológico da Faculdade de Engenharia Agrícola / UNICAMP.

Período de estocagem	Temperatura média mensal (°C)	Umidade Relativa média mensal (%)
Setembro/1995	21.8	53.5
Outubro	22.0	59.5
Novembro	23.5	57.1
Dezembro	24.4	62.4
Janeiro/1996	25.3	64.3
Fevereiro	25.4	63.6
Março	24.5	62.9
Abril	23.1	58.5
Maio	19.8	61.1
Junho	18.6	58.5
Julho	17.4	55.4
Agosto	19.8	52.2
Setembro	20.3	61.5
Outubro	22.6	62.9
Novembro	23.3	67.3
Dezembro	24.8	66.7
Janeiro/1997	24.7	70.2
Fevereiro	25.4	61.2
Março	24.6	54.5
Média	22.7	60.7

Fonte: CEPAGRI (1997).

As amostras foram abertas mensalmente para o acompanhamento da estabilidade do produto, durante o período de 12 meses, sendo que uma determinação adicional foi realizada após 18 meses de estocagem.

3.2.3.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas utilizadas no acompanhamento da estabilidade do óleo de soja acondicionado nas latas e na embalagem Tetra Brik exposto à condição ambiente local estão descritas a seguir. Todas determinações foram realizadas em duplicata.

- a) Índice de peróxidos (AOCS Official Meth. Cd 8-53, 1986).
- b) Índice de Anisidina: DGF (1986), utilizando todos os reagentes purificados (*p* - anisidina, ácido acético glacial e isoctano) conforme sugerido por MIGUEL, 1989.
- c) Valor TOTOX: calculado a partir da expressão: $TOTOX = 2 \times (\text{Índice de peróxido}) + (\text{Índice de Anisidina})$ mencionada por WANASUNDARA et alii (1995).
- d) Porcentagem de dienos conjugados: DGF, 1986.

3.2.3.2. ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial foi realizada no Laboratório de Análise Sensorial da FEA/UNICAMP, dotado de cabines individuais, cuspideiras e luz vermelha para evitar interferência da cor nas análises sensoriais do produto, conforme recomendado por JACKSON 1981 e 1985, consistindo do seguinte:

Preparo e apresentação das amostras

As amostras de óleo de soja foram colocadas em béqueres de vidro codificados com números de três dígitos, em quantidades de 15-20 mL e cobertos com vidro de relógio. Antes de serem apresentadas aos provadores, as amostras foram aquecidas em blocos elétricos com bocas de alumínio a 45-50°C e mantidas nessa faixa de temperatura durante toda a prova sensorial (MOSER et alii, 1947 e EVANS, 1955).

Seleção de provadores

Cerca de 25 provadores foram escolhidos entre técnicos e pós-graduandos da FEA-UNICAMP, para participarem da etapa de seleção. A disponibilidade de tempo foi um fator importante considerado nos testes devido o prolongamento dos mesmos por 12 meses.

A acuidade do provador, na percepção de odores, foi determinada através do teste de diferença do controle ou comparação múltipla, onde o provador recebeu uma amostra de óleo de soja padrão (IP = 0.8 meq/kg), especificada pela letra P, e três

amostras codificadas (com diferentes graus de oxidação determinados pelo índice de peróxido que variou entre 0.8 a 3.0 meq/kg). O indivíduo foi solicitado para analisar o odor das amostras, comparando-as com o padrão e avaliando o grau de diferença entre a amostra codificada e o padrão, usando uma escala para este propósito. O modelo da ficha utilizada na seleção encontra-se no *Anexo 1*.

Entre as amostras codificadas, foi introduzida uma amostra igual ao padrão. Foram realizadas duas repetições e os provadores foram selecionados através da Análise de Variância (ANOVA) com um nível de significância (p) estabelecido menor ou igual a 5% ou $p = 0.05$.

Os provadores selecionados (15 ao todo) apresentaram, simultaneamente, variação devido às amostras menor ou igual a 0.30 e variação devido à repetição maior que 0.05.

Testes sensoriais durante o período de estocagem

- Equipe de provadores:

Foi constituída por 14 provadores, selecionados para detectar alterações de odor, dentro da faixa etária de 25 a 40 anos.

- Delineamento experimental:

As amostras foram apresentadas aos provadores após 6, 8, 10, 12 e 18 meses de estocagem que correspondem respectivamente a 50, 65, 80, 100 e 150% do período de vida útil estabelecido, conforme sugerido pela AMERICAN...(1993). Este delineamento foi baseado nos estudos realizados por EVANS et alii (1973), RICHARDSON (1976) e KOH et alii (1988) que determinaram pelo menos 12 meses de vida útil para o óleo de soja acondicionado na ausência de luz e oxigênio a temperatura ambiente.

- Método utilizado:

Teste de comparação múltipla ou diferença do controle foi utilizado, basendo-se em estudos de estabilidade oxidativa, realizados anteriormente por SOLER et alii (1986) em óleo de soja, CABRAL (1979) e CHAN et alii (1978) em batatas frita tipo *chips*.

O objetivo do teste foi detectar diferença no odor do produto, quando comparado com uma amostra de referência estocada a -20°C (EVANS, 1955), sendo no caso, o óleo de soja acondicionado em lata de folha não revestida sob atmosfera de nitrogênio. Para tanto, foi utilizada uma escala estruturada de 8 pontos, em que 0, 2, 4, 6 e 8 significam respectivamente, quando comparadas com o padrão, **exatamente igual**, **ligeiramente diferente**, **moderadamente diferente**, **muito diferente**, e **extremamente diferente**. A ficha de avaliação apresentada encontra-se no Anexo 2.

- Avaliação dos resultados:

Os resultados obtidos de testes de diferença do controle foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA) e teste de média de DUNNETT, comparando-se apenas o padrão com todas as outras amostras. A média da magnitude da diferença de cada amostra em relação ao padrão foi determinada pelo teste de Tukey.

3.2.3.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se de microcomputador, através do programa *Microsoft Excel*, versão 4.0. Para cada tipo de embalagem e tempo de estocagem, foram realizadas as seguintes análises:

- Análise de variância (ANOVA) para o estudo de cada parâmetro físico-químico (índice de peróxido, valor de anisidina, valor TOTOX e dienos conjugados). A significância estatística da diferença entre as médias foi determinada pelo Teste de Tukey;
- Estudo de correlação linear de cada parâmetro físico-químico e sensorial em relação ao tempo de estocagem;
- Estudo de correlação linear de cada parâmetro físico-químico em relação ao parâmetro sensorial para cada sistema de embalagem avaliado;
- Estudo de correlação linear entre os parâmetros físico-químicos para cada sistema de embalagem avaliado.

A forma empregada para medir a correlação linear foi o coeficiente de correlação linear (r) que indica o grau de intensidade da correlação entre duas variáveis. Se a

relação entre duas variáveis for linear, o r será próximo de 1. A fim de verificar, estatisticamente, se existiu correlação linear entre duas variáveis, comparou-se o resultado obtido com valores tabelados (PEARSON et alii, 1966), os quais, foram relacionados com o número de dados (n) e o nível de significância ($p = 0.05$).

Nos casos estudados, se existiu uma correlação linear significativa a $p = 0.05$, calculou-se o coeficiente de determinação (R^2) que permite saber o quão "boa" foi a correlação. Segundo EVANS (1955), quando o coeficiente R^2 é de 0.85 a 1.00, a correlação é excelente; 0.70 a 0.84, a correlação é boa; 0.60 a 0.69, a correlação é regular e menor que 0.60, a correlação é ruim.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

A caracterização do óleo de soja refinado e desodorizado, realizada segundo os métodos físico-químicos anteriormente descritos no item 3.2.1, está apresentada na *Tabela 8*.

TABELA 8. Caracterização do óleo de soja refinado desodorizado.

Índice de peróxidos	0.80 meq/kg óleo
Acidez livre	0.023 % expressos em ácido oléico
Índice de iodo (Wijs)	131
Índice de refração (25°C)	1.4725
Índice de saponificação	190 mg KOH / g
Índice de anisidina	1.05
Matéria insaponificável	0.710 %
Cor (cubeta 5 1/4")	15.0 A / 0.1 V *

* A = amarelo; V = vermelho

Os resultados obtidos apresentaram-se coerentes aos valores médios citados por BRASIL (1998) bem como atendem as normas estabelecidas por BRASIL (1993) para óleo de soja refinado tipo I.

A composição em ácidos graxos determinada conforme o item 3.2.1-i para óleo de soja, está apresentada na *Tabela 9*. A porcentagem de cada ácido graxo componente da amostra de óleo, correspondeu aos valores médios tabelados no item 2.1.1, recomendados pelo CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION(1989).

TABELA 9. Composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado desodorizado (%).

Palmítico (C16:0)	11.0
Estearico (C18:0)	3.5
Oléico (C18:1)	24.3
Linoléico (C18:2)	55.4
Linolênico (C18:3)	5.4
Araquídico (C20:0)	traços
Outros	0.4
MONOINSATURADOS	24.3
POLINSATURADOS	60.8
SATURADOS	14.5

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS

A caracterização das embalagens de óleo de soja avaliadas neste trabalho, segundo metodologia citada no item 3.2.2, é apresentada na *Tabela 10*.

TABELA 10. Caracterização da lata de folha não revestida e da embalagem Tetra Brik .

	Lata de folha não revestida * com vedante lateral termoplástico	Embalagem Tetra Brik **
Dimensões (mm)	Altura: 188 Diâmetro do corpo: 837 Espessura do corpo: 0.23 Diâmetro da tampa: 855 Espessura da tampa: 0.22	Altura: 166 Comprimento da base: 94 Largura da base: 63 Espessura do laminado: 0.43
Hermeticidade	% sobreposição: 55.8 (acima do valor mínimo aceitável de 45%)	Selagens transversais e longitudinal: dentro dos padrões de qualidade; Microfuros: ausentes.
Características específicas	Quantificação da litografia: 29.9 g / m ² Quantificação do verniz: 5.21 g / m ²	Gramatura do laminado: 332.1 g / m ²
Taxa de permeabilidade ao oxigênio (cm ³ CNTP/emb/dia)	0.67	0.088

* Valores médios obtidos a partir de quatro amostras.

** Valores médios obtidos a partir de dez amostras.

Conforme KAREL (1975), os metais na espessura que são utilizados como embalagem, têm permeabilidades ao oxigênio praticamente igual a zero, a não ser, na ocorrência de defeitos ou microfuros. Portanto, a taxa de permeabilidade média encontrada a partir de quatro determinações foi um valor bastante alto e não consistente com as informações da literatura. Este fato pode ser decorrente, provavelmente, de um problema instrumental ou de falhas operações na aplicação da metodologia.

A embalagem Tetra Brik de 1000 mL, entretanto, apresentou taxa de permeabilidade ao oxigênio semelhante a potes de PVC de 1008 mL (0.085 cm³ CNTP/dia) e garrafas de PET de 672 mL (0.088 cm³ CNTP/dia) de acordo com os

dados citados por SALAME (1989). Embora a folha de alumínio seja uma boa barreira ao oxigênio, a ocorrência de ruptura durante envase, transporte ou estocagem pode proporcionar a formação de poros macroscópicos ou microscópicos que favorecem à permeabilidade (BONIS, 1989; KAREL, 1974 e 1975). Outro ponto a ser levantado, trata-se da selagem longitudinal da embalagem que é feita através de uma fita constituída por polímeros (polietileno, poliéster, polietileno), os quais permitem um passagem de oxigênio superior àquela permitida pela folha de alumínio (GARCIA et alii, 1986; KAREL, 1975; JOHANSSON & LEUFVÉN, 1994).

Um outro fato a ser considerado, refere-se ao aumento da permeabilidade de oxigênio em polímeros devido ao efeito combinado da absorção de óleo vegetal, principalmente do polietileno, composto da fita longitudinal da embalagem Tetra Brik. Segundo, JOHANSSON & LEUFVÉN (1994), a taxa de transmissão de oxigênio através do polietileno de alta densidade (HDPE) foi muito afetada pelo tempo de estocagem em contato com o óleo vegetal. O aumento na taxa de transmissão de oxigênio depois de 40 dias em contato com o óleo vegetal foi de 36 a 44% dependendo da umidade relativa, quando comparado com a taxa de transmissão de oxigênio no mesmo polímero sem contato com o óleo.

A concentração de oxigênio dentro da embalagem irá afetar a velocidade de oxidação do óleo vegetal, seja através do residual de oxigênio no espaço livre (latas sem inertização), ou seja pela permeabilidade da embalagem (no caso de embalagens Tetra Brik) ou devido à quantidade de oxigênio solubilizado no produto (constante em todas embalagens) (FARIA, 1991; LEO, 1983).

4.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ÓLEO DE SOJA

4.3.1. RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

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

4.3.1.1. ÍNDICE DE PERÓXIDO

Os resultados obtidos na determinação do índice de peróxido do óleo de soja acondicionado nos diferentes sistemas de embalagem e estocado em ambiente com

temperatura média de 22.7°C e umidade relativa média de 60.7 %, segundo metodologia citada no item 3.2.3.1, são apresentados na *Figura 10*.

Observa-se um aumento significativo do índice de peróxido em relação ao tempo de estocagem ($p = 0.05$). Os coeficientes de correlação linear calculados para o índice de peróxido em relação ao tempo de estocagem foram 0.92, 0.96 e 0.99, respectivamente, para o óleo de soja em lata inertizada, em lata sem inertização e no sistema Tetra Brik. Assim, existiu correlação linear significativa ($p = 0.05$) deste parâmetro, em relação ao tempo de estocagem e os coeficientes de determinação encontrados foram, respectivamente, 0.86, 0.93 e 0.98.

Embora as curvas de tendência, principalmente depois de 6 meses de estocagem, apresentaram resultados superiores no óleo acondicionado em Tetra Brik, seguido pela lata sem inertização e resultados menores no óleo acondicionado em lata sob atmosfera de nitrogênio, não existiu diferença significativa ($p = 0.05$) entre os três sistemas de embalagens dentro do período de avaliação (18 meses).

Os resultados dos índices de peróxido, mesmo após 18 meses de estocagem, são bem inferiores a 10 meq/kg (BRASIL, 1998). Segundo alguns autores (LABUZA, 1971; CAPELLA et alii, 1981; SATAR et alii, 1976a; EVANS et alii, 1973; FRANKEL, 1993), a rancificação pode ser notada em valores inferiores de índice de peróxido (cerca de 2 meq/kg), devido a baixa faixa de percepção de algumas substâncias voláteis produzidas no processo oxidativo.

Resultados semelhantes foram observados quando SOLER et alii (1986) estudaram o comportamento do óleo de soja acondicionado em várias embalagens, inclusive em embalagens cartonadas. A lata de folha-de-flandres apresentou um comportamento melhor em relação ao índice de peróxido que a embalagem cartonada, mas esses ambos tratamentos não excederam 10 meq/kg após 360 dias de estocagem.

Resultados contraditórios foram encontrados por CAPELLA & FRANCA (1990) quando estudaram a estabilidade de óleo de soja em embalagem Tetra Brik e latas estocadas à temperatura ambiente, durante o período de 12 meses. Em todas as embalagens, o índice de peróxido (em meq/kg) nos primeiros meses de avaliação, foram praticamente inalterados. Porém, depois de 4 meses, nota-se que as amostras acondicionadas em Tetra Brik, apresentaram índices significativamente menores que

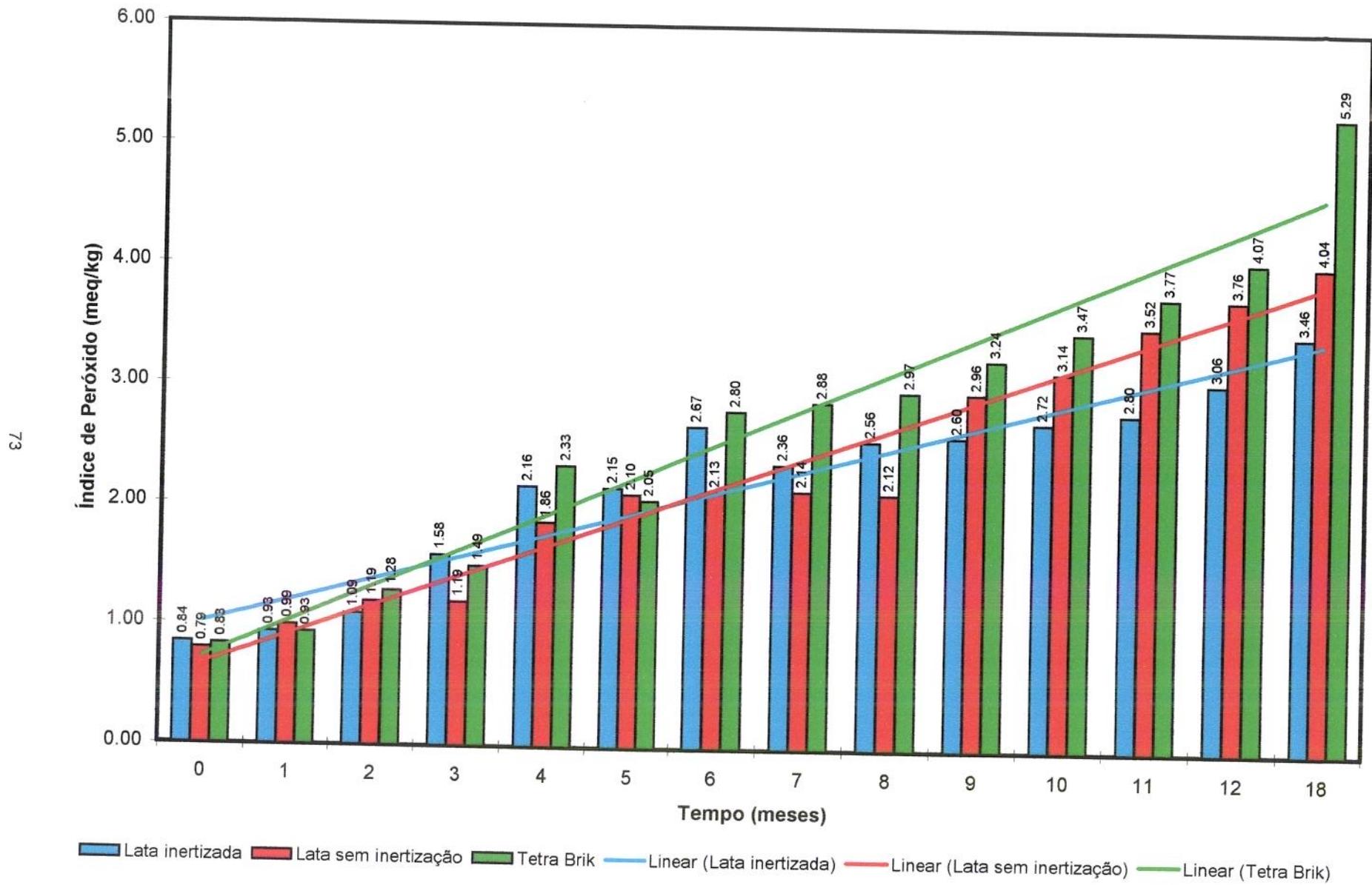


FIGURA 10. Evolução do índice de peróxido do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik.

as amostras acondicionadas em latas, embora superiores ao controle. Esta tendência foi confirmada até os 12 meses de estocagem.

De acordo com CAPELLA et alii (1981), o índice de peróxido não pode oferecer sozinho uma medida diretamente relacionada com o estado de oxidação de uma gordura. Portanto, a determinação de outros parâmetros que quantificam os produtos secundários do processo oxidativo são de grande importância.

4.3.1.2. ÍNDICE DE ANISIDINA

Os resultados obtidos na determinação do valor de anisidina do óleo de soja acondicionado nos diferentes sistemas de embalagem e estocado em ambiente com temperatura média de 22.7°C e umidade relativa média de 60.7 %, segundo metodologia citada no item 3.2.3.1, são apresentados na *Figura 11*.

Verifica-se, através da *Figura 11*, um incremento significativo ($p = 0.05$) do índice de anisidina em relação ao tempo de estocagem. Os coeficientes de correlação linear calculados para o índice de anisidina em relação ao tempo de estocagem foram 0.96, 0.95 e 0.95, respectivamente, para o óleo de soja em lata inertizada, em lata sem inertização e no sistema Tetra Brik. Portanto, existiu correlação linear significativa ($p=0.05$) deste parâmetro, em relação ao tempo de estocagem e os coeficientes de determinação encontrados foram, respectivamente, 0.92, 0.92 e 0.91.

Em relação ao sistema de embalagem utilizado, observou-se que o óleo de soja acondicionado em embalagem Tetra Brik e lata sem inertização apresentaram valores de anisidina significativamente ($p=0.05$) maiores que o produto acondicionado em lata inertizada, porém não existiu diferença significativa, entre os valores encontrados em embalagem Tetra Brik e lata sem inertização.

De acordo com os resultados apresentados, os índices de anisidina obtidos nos três sistemas de embalagens analisados, mesmo após 18 meses de estocagem, foram baixos, concordando com os estudos realizados por CAPELLA & FRANCA (1990), em que tanto no óleo de soja acondicionado em embalagem Tetra Brik como na lata de folha-de-flandres estocados em condições ambiente por 12 meses, os índices de anisidina não superaram 4,0. Baseando-se neste fato, assume-se que o processo oxidativo encontra-se em seu primeiro estágio de evolução, pois neste período

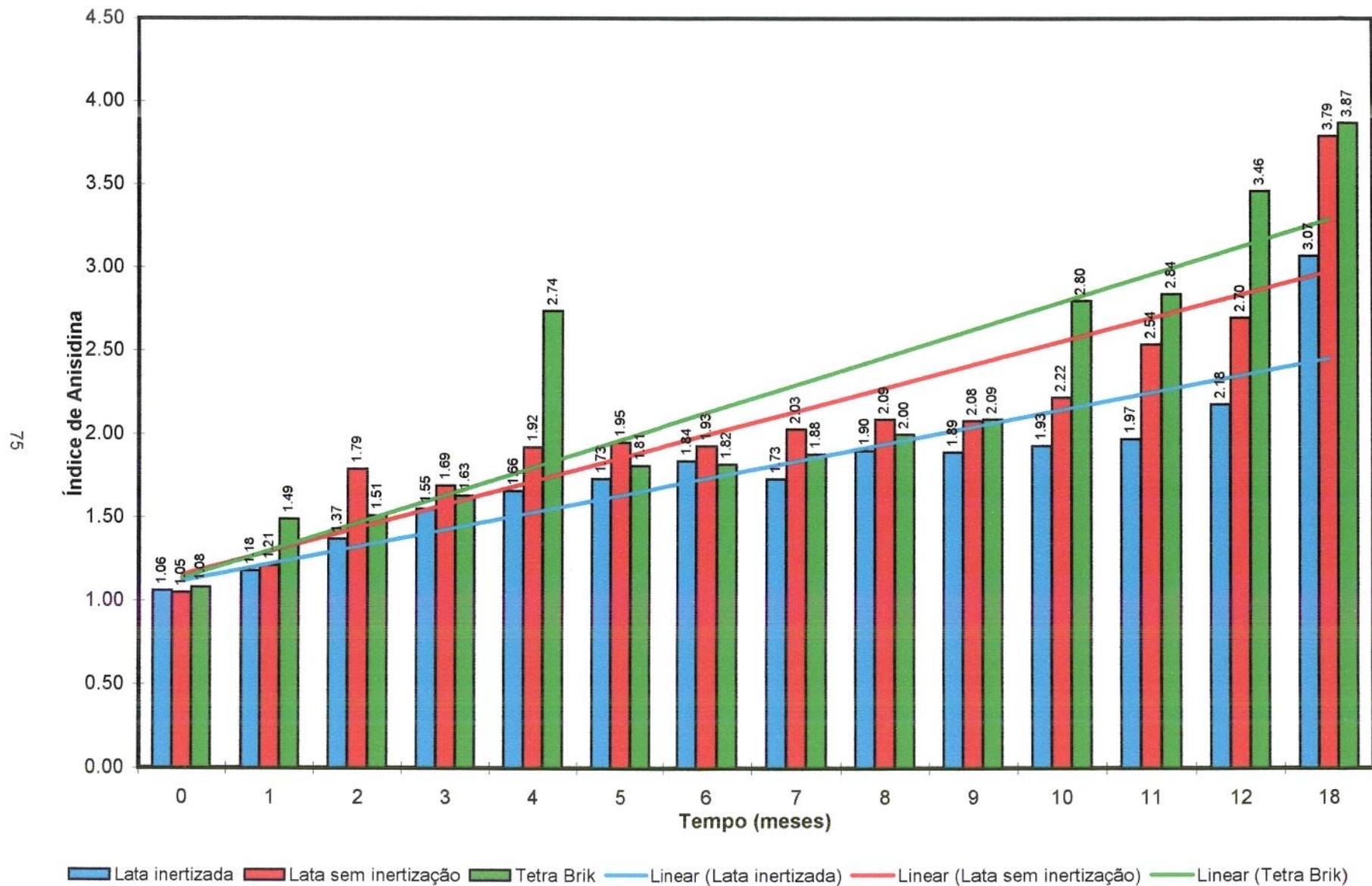


FIGURA 11. Evolução do índice de anisidina do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik.

somente houve um acréscimo de hidroperóxidos que corresponde à etapa de iniciação da autoxidação, conforme ocorreu no estudo em questão.

4.3.1.3. VALOR TOTOX

Os resultados obtidos de valor TOTOX de óleo de soja acondicionado nos diferentes sistemas de embalagem e estocado em ambiente com temperatura média de 22.7°C e umidade relativa média de 60.7 %, segundo a expressão citada no item 3.2.3.1, são apresentados na *Figura 12*.

Observa-se um aumento significativo ($p = 0.05$) do valor TOTOX em relação ao tempo de estocagem . Os coeficientes de correlação linear calculados para o valor TOTOX, em relação ao tempo de estocagem foram 0.95, 0.98 e 0.99, respectivamente para o óleo de soja em lata inertizada, em lata sem inertização e no sistema Tetra Brik. Assim, existiu correlação linear significativa ($p = 0.05$) deste parâmetro, em relação ao tempo de estocagem e os coeficientes de determinação encontrados foram, respectivamente, 0.90, 0.96 e 0.98.

Embora as curvas de tendência apresentaram resultados superiores no óleo acondicionado em Tetra Brik, seguido pela lata sem inertização e resultados menores no óleo acondicionado em lata sob atmosfera de nitrogênio, estatisticamente, não existiu diferença significativa ($p = 0.05$) entre os três sistemas de embalagens dentro do período de avaliação (18 meses).

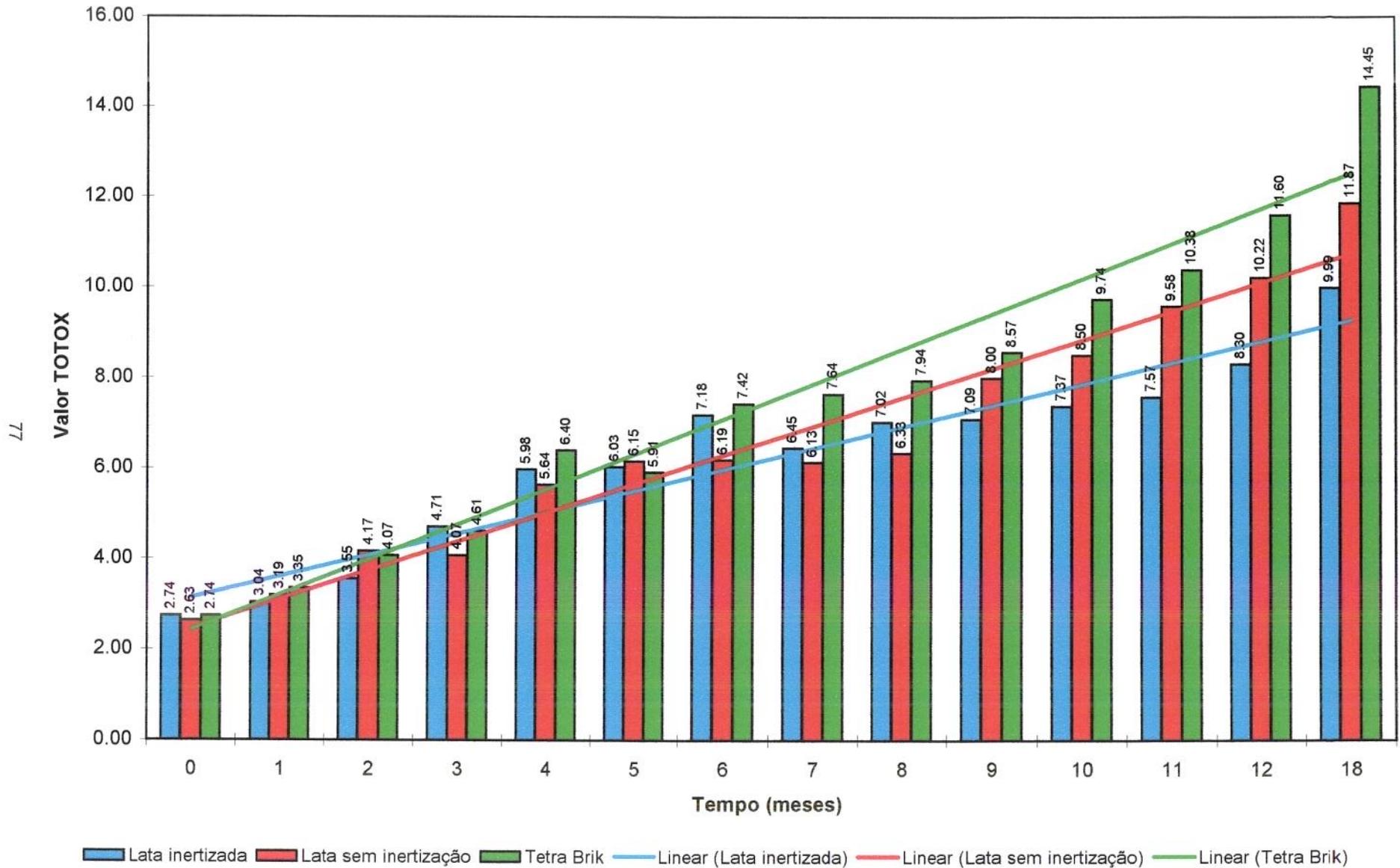


FIGURA 12. Evolução do valor TOTOX do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik.

4.3.1.4. PORCENTAGEM DE DIENOS CONJUGADOS

Os resultados obtidos na determinação da porcentagem de dienos conjugados de óleo de soja acondicionado nos diferentes sistemas de embalagem e estocado em ambiente com temperatura média de 22.7°C e umidade relativa média de 60.7 %, segundo a metodologia citada no item 3.2.3.1, são apresentados na *Figura 13*.

Os resultados apresentados na *Figura 13* mostraram um aumento não significativo ($p = 0.05$) da porcentagem de dienos conjugados em relação ao tempo de estocagem. Os coeficientes de correlação linear calculados para a porcentagem de dienos conjugados em relação ao tempo de estocagem foram 0.53, 0.65 e 0.45, respectivamente, para o óleo de soja em lata inertizada, em lata sem inertização e no sistema Tetra Brik. Foi encontrada uma baixa correlação linear significativa ($p = 0.05$) deste parâmetro, em relação ao tempo de estocagem para o óleo de soja acondicionado em lata inertizada e sem inertização (R^2 entre 0.29 e 0.43). Porém, não existiu nenhuma correlação linear significativa ($p = 0.05$) da porcentagem de dienos conjugados em relação ao tempo de estocagem para o óleo de soja acondicionado em Tetra Brik.

A análise das curvas de tendência demonstrou um incremento da porcentagem de dienos conjugados do óleo de soja acondicionado na embalagem Tetra Brik em relação às demais, mas não existiu diferença significativa ($p = 0.05$) entre os três sistemas de embalagens dentro do período de avaliação (18 meses).

Os resultados deste estudo confirmaram as porcentagens de dienos conjugados encontrados por CAPELLA & FRANCIÀ (1990), quando avaliaram a estabilidade de óleo de soja em embalagem Tetra Brik e latas estocadas a temperatura ambiente durante o período de 12 meses, ou seja, não foi determinada, por esses autores, diferença significativa na porcentagem de dienos conjugados entre as diversas condições de acondicionamento e estocagem.

Esses dados, no entanto, contradizem as afirmações de GRAY (1978), QUINTEIRO & VIANNI (1995) e FÁRIA & ESPINOZA-ATENCIA (1994), pois apenas a porcentagem de dienos conjugados e o índice de peróxido não são suficientes para monitorar a estabilidade autoxidativa do óleo de soja.

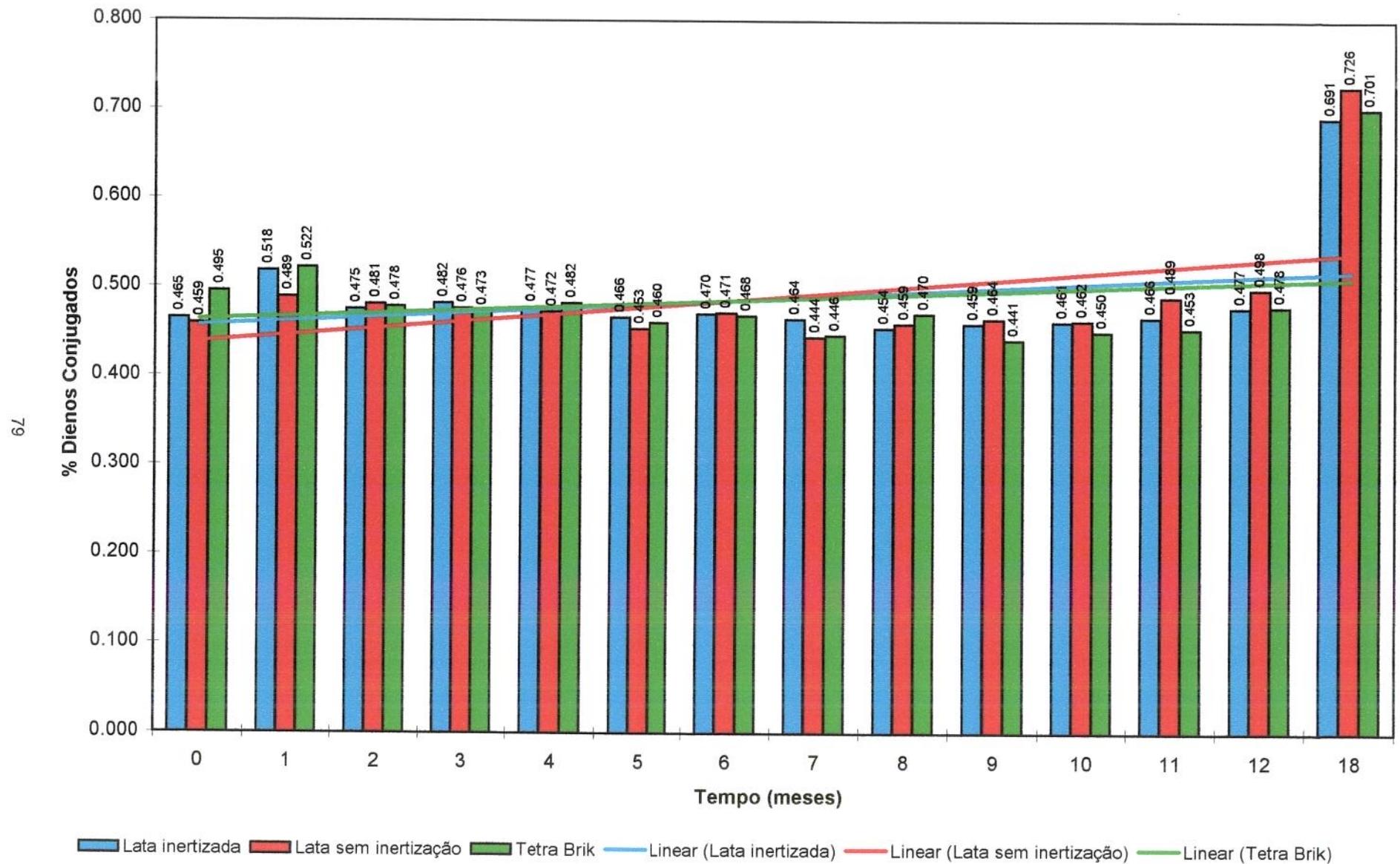


FIGURA 13. Evolução da porcentagem de dienos conjugados do óleo de soja acondicionado em latas (com e sem inertização) e no sistema Tetra Brik.

4.3.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES SENSORIAIS

Segundo SHAHIDI (1995), é aconselhável usar uma combinação de métodos físico-químicos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras. Entretanto, os resultados devem ser comparados através da avaliação sensorial.

Os resultados obtidos na análise sensorial de óleo de soja acondicionado nos diferentes sistemas de embalagem e estocado em ambiente com temperatura média de 22.7°C e umidade relativa média de 60.7 %, através do teste de diferença do controle, segundo a metodologia citada no item 3.2.3.2, foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA) e teste de média de DUNNETT, comparando-se apenas o padrão de referência (-20°C) com todas as outras amostras.

O óleo de soja acondicionado nos três sistemas de embalagem estudados diferem significativamente ($p = 0.05$) do padrão a partir de 8 meses de estocagem. As médias da magnitude da diferença de cada amostra, em relação ao padrão determinadas pelo teste de Tukey, são apresentadas na *Figura 14*.

De acordo com os resultados encontrados, o óleo de soja acondicionado em latas com ou sem inertização e no sistema Tetra Brik foi considerado alterado, sensorialmente após 8 meses de estocagem, embora os testes físico-químicos ainda não tinham detectado tais alterações. O mesmo comportamento foi encontrado nos estudos desenvolvidos por SOLER et alii (1986), onde o fator limitante na qualidade de óleo de soja foi a avaliação sensorial, pois o produto foi rejeitado antes de atingir o índice de peróxido limite de 10 meq/kg, conforme determinado por BRASIL (1998).

Segundo JACKSON (1981), a avaliação sensorial sempre será necessária e, provavelmente, permanecerá como a mais importante técnica na determinação da oxidação de lipídios. É desejável eliminar os erros e os resultados subjetivos do painel de provadores por métodos físico-químicos, mas a última decisão na qualidade dos sabores e odores deve ser dada pela avaliação sensorial e, portanto, serão sempre subjetivos.

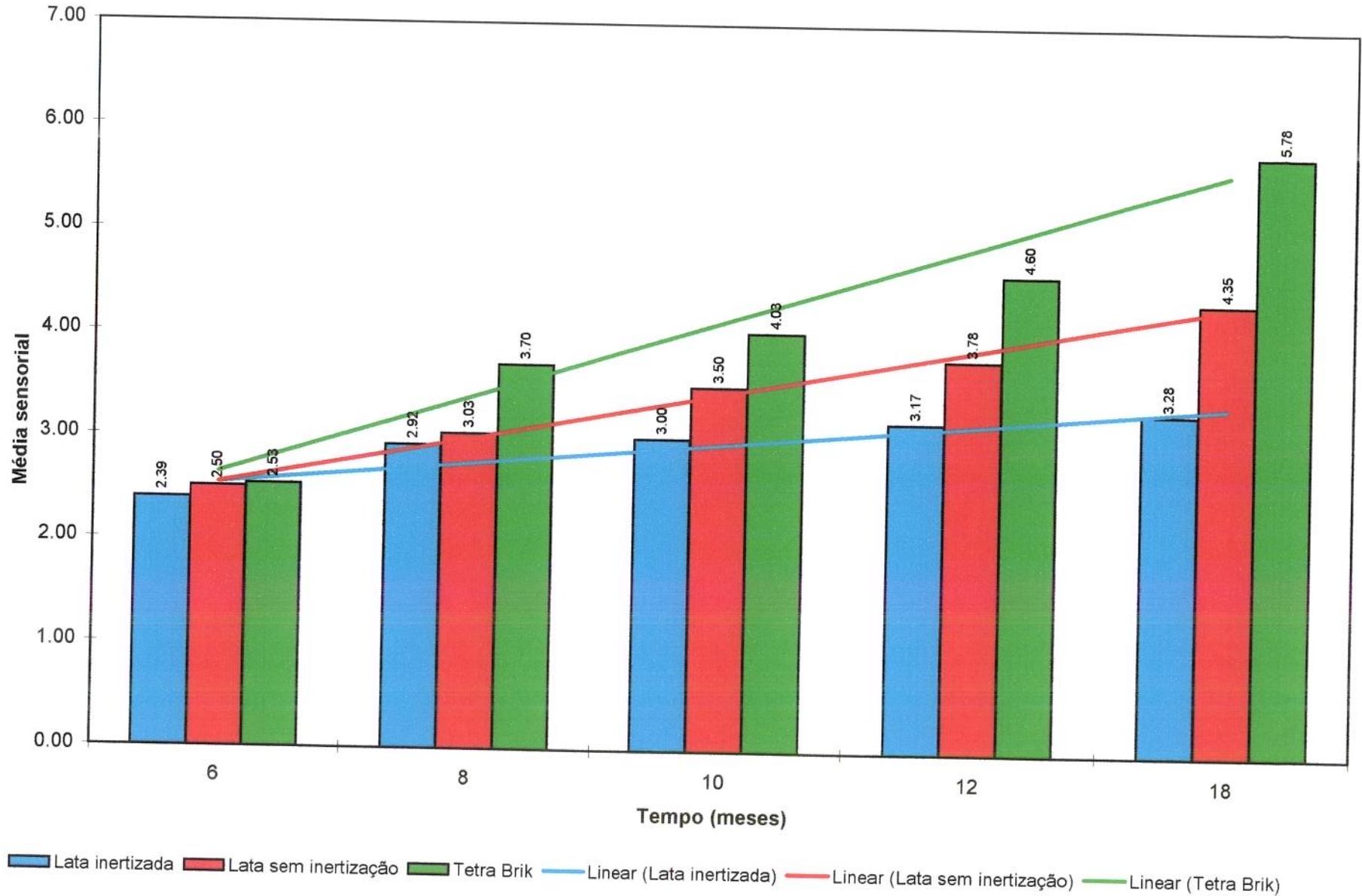


FIGURA 14. Evolução da média da magnitude da diferença de cada amostra de óleo de soja acondicionada nos sistemas de embalagem estudados em relação ao padrão.

Na *Figura 14*, verificou-se um aumento significativo ($p = 0.05$) no grau de diferença do óleo de soja acondicionado nos sistemas de embalagem estudados em relação ao controle, com o aumento do tempo de estocagem. Os coeficientes de correlação linear calculados para o valor médio sensorial em relação ao tempo de estocagem foram 0.85, 0.96 e 0.97 respectivamente para o óleo de soja em lata inertizada, em lata sem inertização e no sistema Tetra Brik. Assim, existiu correlação linear significativa ($p=0.05$) deste parâmetro, em relação ao tempo de estocagem e os coeficientes de determinação encontrados foram, respectivamente, 0.72, 0.93 e 0.95.

Embora as curvas de tendência apresentaram resultados sensoriais médios superiores no óleo acondicionado em Tetra Brik, seguido pela lata sem inertização e resultados menores no óleo acondicionado em lata sob atmosfera de nitrogênio, estatisticamente, existiu diferença significativa ($p = 0.05$) apenas entre as embalagens Tetra Brik e lata sob atmosfera de nitrogênio dentro do período de avaliação.

Portanto, de acordo com a ficha sensorial utilizada (*Anexo 2*), as amostras em lata sem inertização e no sistema Tetra Brik foram consideradas pelos provadores, **moderadamente a muito diferente do padrão**, enquanto a amostra em lata protegida por nitrogênio encontrou-se entre **ligeiramente a moderadamente diferente do padrão**.

4.3.3 CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E SENSORIAIS

Os coeficientes de correlação linear entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais foram determinados para o óleo de soja acondicionado em lata inertizada, sem inertização e no sistema Tetra Brik, sendo apresentados nas *Tabelas 11, 12 e 13* respectivamente.

TABELA 11. Matriz de coeficientes de correlação linear (r) entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais da estabilidade de óleo de soja em lata inertizada.

	Índice peróxido	Valor anisidina	Valor TOTOX	%Dienos	Média sensorial
Índice peróxido	1.00				
Valor anisidina	0.90	1.00			
Valor TOTOX	0.99	0.94	1.00		
%Dienos	0.31	0.66	0.39	1.00	
Média sensorial	0.69	0.68	0.70	0.53	1.00

TABELA 12. Matriz de coeficientes de correlação linear (r) entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais da estabilidade de óleo de soja em lata sem inertização.

	Índice peróxido	Valor anisidina	Valor TOTOX	%Dienos	Média sensorial
Índice peróxido	1.00				
Valor anisidina	0.89	1.00			
Valor TOTOX	0.99	0.94	1.00		
%Dienos	0.50	0.76	0.57	1.00	
Média sensorial	0.94	0.91	0.97	0.77	1.00

TABELA 13. Matriz de coeficientes de correlação linear (r) entre os parâmetros físico-químicos e sensoriais da estabilidade de óleo de soja no sistema Tetra Brik.

	Índice peróxido	Valor anisidina	Valor TOTOX	%Dienos	Média sensorial
Índice peróxido	1.00				
Valor anisidina	0.93	1.00			
Valor TOTOX	0.99	0.96	1.00		
%Dienos	0.38	0.48	0.41	1.00	
Média sensorial	0.95	0.94	0.96	0.78	1.00

Segundo os coeficientes calculados, os parâmetros químicos de índice de peróxido, índice de anisidina e valor TOTOX se correlacionaram melhor com os resultados sensoriais que a porcentagem de dienos conjugados, principalmente, em amostras de óleo de soja que estavam no processo oxidativo (acondicionadas em lata sem inertização e embalagem Tetra Brik). Dos três parâmetros químicos estudados, o índice de anisidina foi que apresentou correlações mais baixas. Esses resultados podem ser confirmados em estudos anteriores realizados por LIST et alii (1974) e SATTAR et alii (1976a), onde também foram encontrados coeficientes de correlação inferiores para o índice de anisidina.

No óleo de soja acondicionado em lata sob atmosfera de nitrogênio, as correlações linear significativas ($p = 0.05$) em relação à avaliação sensorial são

menores que para os demais sistemas de embalagem estudados. Segundo ARUMUGHAN et alii (1984), óleos vegetais no início do processo oxidativo apresentaram baixa correlação.

A porcentagem de dienos conjugados para qualquer sistema de embalagem utilizado não apresentou nenhuma correlação linear significativa ($p = 0.05$) em relação à avaliação sensorial. MEARA (1980) mencionou que nenhuma correlação foi encontrada entre escala sensorial e o teor dienos conjugados em óleos vegetais.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu concluir que:

- O óleo de soja nas condições de estocagem que foi submetido, ou seja, temperatura média de 22.7°C e ausência de luz, sofreu um processo de autoxidação muito lento, mesmo depois de 18 meses de estocagem, em relação aos padrões estabelecidos pela Legislação Brasileira vigente.

- O parâmetro que melhor determinou a vida-de-prateleira do produto em qualquer sistema de embalagem utilizado foi a avaliação sensorial. Após 8 meses de estocagem, a equipe de provadores identificou alteração significativa ($p = 0.05$) no óleo de soja, em todas as embalagens estudadas, em relação à amostra de referência mantida a -20°C. Portanto, de acordo com a determinação sensorial, o óleo de soja acondicionado em qualquer das embalagens avaliadas apresentou a vida útil mínima de 6 meses.

- Tanto nas determinações físico-químicas como sensoriais, as latas sob atmosfera de nitrogênio apresentaram resultados mais baixos quando comparados com o sistema Tetra Brik e lata sem inertização, proporcionando uma melhor proteção ao produto.

- O índice de peróxido e o Valor TOTOX apresentaram altas correlações linear ($p = 0.05$) em relação à análise sensorial. Embora, as alterações sensoriais foram notadas em índices de peróxido tão baixo quanto 2.0 meq/kg e valores TOTOX próximos a 6.0, esses parâmetros foram bons indicadores da estabilidade do óleo de soja.

- A porcentagem de dienos conjugados e o índice de anisidina não foram os melhores métodos para determinar o estado oxidativo do óleo de soja nos diferentes sistemas de embalagem.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL-AAL, M.H.; ABDEL-RAHMAN, A.Y. Effect of some trace elements and type of containers on the stability of cottonseeds, sunflower and soybean oils during storage. **La Rivista delle Sostanze Grasse**, Milão, v.63, n.6, p.357-360, 1986.
2. ALBUQUERQUE, A.J.; ANJOS, C.A.R. PET - Packaging for edible oils. *In*:INTERNATIONAL MEETING ON FATS & OILS TECHNOLOGY SYMPOSIUM AND EXHIBITION. **Proceedings...** Campinas: FEA – UNICAMP, 1991. p.138-139.
3. ALVES, R.M.V.; ARDITO, E.F.G. Embalagem cartonada asséptica: parâmetros de especificação e qualidade. *In*: VIALTA, A; RODRIGUES, J.A.D. **Processos, instrumentação e automação de sistemas UHT**. Campinas: ITAL, 1996. Cap. 12.
4. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official and tentative methods of the American Oil Chemists Society**. Champaign, 1986. 477p.
5. AMERINE, M.A.; PANGBORN, R. M.; ROESSLER, E.B. **Principles of sensory evaluations of food**. New York: Academic Press, 1965. p. 1-22.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Annual Book of ASTM Standard**. Philadelphia, 1993. Proposed standard guide for shelf life determination: E18.06.07.
7. 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. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 21, n. 11/12, p. 395-399, 1984.
8. ARYA, S.S.; RAMANUJAM, S.; VIJAYARAGHAVAN, P.K. Refractive index as an objective method for evaluation of rancidity in edible oils and fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.46, n.1, p.28-30, 1969.

9. BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em óleos e gorduras. *In*: FARIA, J.A.F.; ANJOS, C.A.R. **Embalagens para óleos comestíveis**. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos - FEA - UNICAMP, 1994. p.117 – 120.
10. BOBBIO P.; BOBBIO F. O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1984. p.55-75.
11. BONIS, L.J. Correlation of coextruded barrier sheet properties with packaged food quality. *In*: FINLAYSON, K. M. **Plastic film technology**. Lancaster: Technomic, 1989. p. 80-94.
12. BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 795, de 15/12/93. **Características físico-químicas de óleo de soja**. Brasília, 1993.
13. BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Resolução 22/77. **Padrão de identidade e qualidade para óleos e gorduras comestíveis**. Brasília, 1977. p. 142-146.
14. BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Proposta de regulamento técnico de identidade e qualidade para óleo de soja**. Brasília, 1998. Não paginado. Norma em andamento.
15. CABRAL, A.C.D.; SOLER, R.M.; MADI, L.F.C. Vida-de-prateleira, "shelf life" de produtos alimentícios acondicionados em embalagens flexíveis. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE EMBALAGENS, 1. **Anais...** São Paulo: ABRE, 1977. p.32-36.
16. CABRAL, A.C.D. Determinação de hexanal em alimentos com alto teor de matéria-graxa por cromatografia gasosa. **Coletânea do ITAL**, Campinas, v.10, p.73-79, 1979.
17. CABRAL, A.C.D.; FERNADES, M.H.C. Aspectos gerais sobre a vida-de-prateleira de produtos alimentícios. **Boletim do ITAL**, Campinas, v.17, n. 4, p. 371-439, 1980.

18. CANZIANNI, J.R.F. Complexo soja. **Óleos e grãos**, São Caetano do Sul, v.26, p.56-57, 1995.
19. CAPELLA, P.; LERCKER, G.; CONTE, L.S. Problemi di conservazione delle sostanze grasse. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, Milão, v.58, n.3, p.119-124,1981.
20. CAPELLA, P.; FRANZIA, P.G. **Fluid oil preservation in "Brik" containers: a comparative study on the development of oxidation deterioration.** Bologna: Instituto di Industria Agraria - University of Bologna, 1990. 5p. Folheto.
21. CEPAGRI (Centro de Ensino e Pesquisa em Agricultura). **Posto meteorológico.** Campinas: FEAGRI - UNICAMP, 1997. 6p. Folheto.
22. CHAN, H.W. LEVETT, G.; GRIFFITHS, N.M. Light - induced flavour deterioration: exposure of potato crisps to light and its effect on subsequent storage in the dark. **Journal of Science of Food and Agriculture**, Norwich, v.29, p.1055-1060, 1978.
23. CHAN, H.W.; COXON, D.T.; PEERS, K.E.; PRICE, K.R. Oxidative reations of unsaturated lipids. **Food Chemistry**, Great Yarmouth, v. 9, p. 21-34, 1982.
24. CHAN, H.W.; COXON, D.T. Lipid hydroperoxides. *In*: CHAN, H.W. **Autoxidation of unsaturated lipids.** London: Academic Press, 1987. p.17-59.
25. CHEN, Q.; SHI, H.; HO, C.T. Effects of *rosemary* extracts and major constituents on lipid oxidation and soybean lipoxygenase activity. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 69, n.10, p. 999-1002, 1992.
26. CHU, Y.H. A comparative study of analytical methods for evaluation of soybean oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.68, n.6, p.379-384, 1991.

27. CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Food Standards Programme. **Codex Alimentarius for edible fats and oils**. Rome: FAO/WHO, 1989. v.11. p 3-9.
28. CORT, W.M. Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate and ascorbic acid and their mode of action. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.51, n.7, p.321-325, 1974.
29. DANTAS, S.T.; GARCIA, A.E.; SOLER, R.M.; ANJOS, V.D.A. Estudo em latas de folha-de-flandres duplamente reduzidas: determinação da formação elástica e adaptação de sistema de injeção de nitrogênio líquido. **Coletânea do ITAL**, Campinas, v.20, n.2, p.172-183. 1990.
30. DANTAS, S.T.; SEGANTINI, E.; GONÇALVES, L.A.G.; MORGANO, M.A. Avaliação da adequação de latas eletrossoldadas para o acondicionamento de óleo de soja. *In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBITION ON FATS AND OILS PROCESSING. Proceedings...*Campinas: FEA -UNICAMP, 1995. p.273-113.
31. DATAMARK. **Brasil Pack' 96: A indústria brasileira de embalagem**. São Paulo, 1996. 263p.
32. DEMAN, J.M.; TIE, F.; DEMAN, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.64, n.7, p.993-996, 1987.
33. DGF (Deutschen Gesellschaft fur Fettwissenschaft). **Deutschen einheitsmethoden**. Stuttgart, 1986. v.1.
34. DINAMISMO das embalagens - editorial. **Informativo Embalagens**, Campinas, v. 1, n.1, p.1-3, maio, 1994.
35. DORKO, C.L.; GOODWIN, M.; CARTER, T. **Antioxidants used in foods**. Kingsport: Eastman Chemical Company, 1995. 16p. Folheto.
37. DUGAN, L. Lipids. *In: FENEMA, O.R. (ed.). Principles of food science*. New York: Marcel Dekker, 1985. v.1, p. 161-238.

38. DUGAN JR., L. Stability and rancidity. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.32, n.11, p. 605-608, 1955.
39. ERICKSON, M.D.; FREY, N. Property-enhanced oils in food applications. **Food Technology**, Chicago, v.11, p. 63-68, 1994.
40. ERICKSON, D.R.; LIST, G.R. Storage, handling and stabilization of edible fats and oils. *In*: APPLEWHITE, T. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, 1985. v.3, p. 273-310.
41. EVANS, C.D. Flavor evaluation of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 32, n.11, p. 596-604, 1955.
42. EVANS, C.D.; LIST, G.R.; MOSER, H.A.; COWAN, J.C. Long term storage of soybean and cottonseed salad oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.50, n.6, p. 218-222, 1973.
43. EVOLUÇÃO no processo de fechamento aprimora a qualidade das latas. **Óleos e Graos**, São Caetano do Sul, v.44, p.34-38, 1998.
44. FARIA, E.V.; DANTAS, S.T.; SOLER, R.M.; ANJOS, V.D.A.; ARDITO, E.F.G. **Controle de qualidade de embalagens metálicas**. Campinas: ITAL, 1990. 288p.
45. FARIA, J.A.F. A gas chromatographic reator to measure the effectiveness of antioxidants for polyunsaturated lipids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.59, n.12, p. 533, 1982.
46. FARIA, J.A.F.; MUKAI, M.K. Use of gas chromatographic reator to study lipid photoxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.60, n.1, p.1-5, 1983.
47. FARIA, J.A.F. **Estabilidade de alimentos em embalagens plásticas**. Campinas: FEA -UNICAMP, 1990. 230p.

48. FARIA, J.A.F. A função da embalagem na estabilidade de óleos vegetais. **Óleos e Grãos**, São Caetano do Sul, n.6, p.50-52, 1991.
49. FARIA, J.A.F. Vida-de-prateleira de alimentos processados assepticamente. *In*: RODRIGUEZ MASSAGUER, P; ZURITZ, C.A. SEMINÁRIO LATINOAMERICANO EM AVANÇOS EM TECNOLOGIA PARA PROCESSAMENTO E ENVASAMENTO ASSÉPTICO DE ALIMENTOS, 2. **Anais...** Campinas: FEA - UNICAMP, 1993. p. 7-28.
50. FARIA, J.A.F. Antioxidantes e estabilidade de óleos comestíveis. **Óleos e grãos**, São Caetano do Sul, v. 20, p.32-34, 1994.
51. FARIA, J.A.F.; ESPINOZA-ATENCIA, E.J. Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. *In*: FARIA, J.A.F.; ANJOS, C.A.R. **Embalagens para óleos comestíveis**. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos-FAA - UNICAMP, 1994 . p. 148-168.
52. FARMER, E.H. α -methylene reactivity in olefinic and polyolefinic systems. **Transactions of the Faraday Society**, London, v.38, p.340, 1942.
53. FRANK, J.; GEIL, J.V.; FREASO, R. Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. **Food Technology**, Chicago, v. 6, p.71-76, 1982.
FRANKEL, E.N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v.19, n.1, p.1-22, 1980.
54. FRANKEL, E.N. Volatile lipid oxidation products. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v.22, n.1, p.1-33, 1983.
55. FRANKEL, E.N. Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.61, n.12, p.1908-1917, 1984.
56. FRANKEL, E.N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, Oxford, v.4, n.7, p. 220-225, 1993.

57. FRITSCH, C.W.; GALE, J.A. Hexanal as a measure of rancidity in low fat foods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.54, n.6, p.225-228, 1977.
58. FULLER, G.; GUADAGNI, D.G.; WEAVER, M.L.; NOTTER, G.; HORVAT, R.J. Evaluation of oleic safflower oil in frying of potato chips. **Journal of Food Science**, Chicago, v.36, p.43-44, 1971.
59. GARCIA, E.E.C.; PADULA, M. DANTAS, S.T.; GARCIA, A.E. Materiais flexíveis metalizados para embalagem: II Características de permeabilidade ao oxigênio, vapor d'água e transmissão de luz de filmes e laminados. **Coletânea do ITAL**, Campinas, v.16, p.151-182, 1986.
60. 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. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.34, n.9, p.427-430, 1957.
61. GIANCIN, J.R.; GRAY, J.I. The effects of processing, packaging and storage on the oxidative stability of food systems. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.57, n.2, p.135A-136A, 1980.
62. GÓMEZ-PIÑOL, J.M.; DE LA TORRE BORONAT, M.C.; Influencia de la tecnologia en el valor nutritivo de los alimentos: II. Lípidios. **Alimentaria**, Madrid, v.26, n. 205, p.11-18, 1989.
63. GOMES, T.C. Sistemas de desoxigenação de líquidos e pressurização de embalagens. *In*: CETEA/ITAL. **Equipamentos e Processos para a indústria de embalagens metálicas e de alimentos**. Campinas: 1995. p. 62-66.
64. GORDON, M.H.; MURSI, E. A; ROSSEL, J.B. Assessment of thin-film oxidation with ultraviolet irradiation for predicting the oxidative stability of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.71, n.12, p.1309-1313, 1994.
65. GORDON, M.H.; MURSI, E. A comparison of oil stability based on the Metrohm Rancimat with storage at 20°C. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.71, n.6, p. 649-651, 1994.

66. GRAY, J.I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.55, n.6, p.539-546, 1978.
67. GUNSTONE, F.D. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 61, n.2, p.441-447, 1984.
68. GUPTA, M.K. Processing to improve soybean oil quality. **INFORM**, Champaign, v.4, n.11, p.1267-1272, 1993.
69. HAMILTON, R.J. The chemistry of rancidity in foods. *In*: ALLEN, J.C.; HAMILTON, R.J. **Rancidity in foods**. London: Applied Science, 1983. chap.1, p.1-20.
70. HASSEL, R.L. Thermal analysis: an alternative method of measuring oil stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.53, n.5. p.179-181, 1976.
71. HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, Hampshire, v.22, n.8, p.475-476, 1973.
72. HEIDELBAUGH, N.D.; KAREL, M. Effects of packaging on nutrients. *In*: HARRIS, R.S.; KARMAS, E. **Nutritional of foods processing**. Westport: AVI, 1975. p.412-422.
73. HENDERSON, J.H.; ARIAANSZ, D.R.; TAYLOR, C.B.; UNGERMANN, C.B. Effects of bleaching on peroxide value and anisidine value of soybean oil. *In*: INTERNATIONAL MEETING ON FATS & OILS TECHNOLOGY SYMPOSIUM AND EXHIBITION. **Proceedings...**Campinas: FEA - UNICAMP, 1991. p.39-47.
74. HOLM, U. EKBOM, K.; WODE, G. Determination of the extent of oxidation of fats **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.34. n.12. p. 606-609, 1957.
75. JACKSON, H.W. Techniques of flavor and odor evaluation of soy oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.58, n.3, p.227-231, 1981.

76. JACKSON, H.W. Oil flavor quality assessment. *In*: APPLEWHITE, T. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, 1985. v.3, p. 243-272.
77. JENKINS, W.A.; HARRINGTON, J.P. Cooking oil. *In*: JENKINS, W.A. **Packaging foods with plastics**. Lancaster: Technomic, 1991. p.243-246.
78. JOHANSSON, F.; LEUFVEN, A.L. Influence of sorbed vegetable oil and relative humidity on the oxygen transmission rate through various polymer packaging films. **Packaging Technology and Science**, New York, v.7, p.275-281, 1994.
79. KANCYN, L.J.; SAGUY, I.; KAREL, M. Kinetics of oxidation of deshydration food of low oxygen pressures. **Journal of Food Processing and Preservation**, Trumbull, v. 7, n.3, p.161-178, 1983.
80. KAREL, M. Packaging protection for oxygen-sensitive products. **Food Technology**, Chicago, v.7, p. 50-60, 1974.
81. KAREL, M. Protective packaging of foods. *In*: FENEMA, O.R. (ed.). **Principles of food science**. New York: Marcel Dekker, 1975. v.2, p. 399-466.
82. KOH, H.Y.; PARK, H.W.; KANG, T.S.; SHIN, D.H. Effect of packaging materials on shelf life of soybean oil. **Korean Journal of Food Science and Technology**, Kyonggi-do, v.20, n.4, p.493-497, 1988.
83. LABUZA, T.F. Kinetics of lipid oxidation in foods. **Critical Review in Foods Technology**, Boca Raton, v.10, p.355-405, 1971.
84. LABUZA, T.F.; SCHMIDI, M.K. Use of sensory data in shelf life testing of foods: principles and graphical methods for evaluation. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.33, n.2, p.193-206, 1988.
85. LANDERS, R.E. & RATHMANN, D.M. Vegetable oils: effects of processing, storage and use on nutritional values. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.58, n.3, p.255-259, 1981.
86. LEO, D.A. Effect of packaging on oil product quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.60, n.2, p.253-254, 1983.

87. LEO, D.A. Packaging of fats and oils. *In*: APPLEWHITE, T. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, 1985. v.3, p. 311-340.
88. LIST, G.R.; EVANS, C.D.; KWOLEK, W.F.; WARNER, K.; BOUNDY, B.K. Oxidation and quality of soybean oil: A preliminary study of anisidine test. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.51, n.2, p.17-21, 1974.
89. LIU, H.R.; WHITE, P.J. High-temperature stability of soybean oils with altered fatty acid compositions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.69, n.6, p.533-537, 1992.
90. LOGANI, M.K.; DAVIES, R.E. Lipid oxidation: biologic effects and antioxidants - a review. **Lipids**, Champaign, v.15, n.6, p.485-495, 1980.
91. MADI, L.F.C. Materiais de embalagens metálicas. **Boletim do ITAL**, Campinas, n.47, p.21-52, 1976.
92. MARQUES-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. Evaluación nutricional de grasas termoxidadas y de fritura. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.41, n.6, p.432-439, 1990.
93. MARSILI, R. Measuring light-induced chemical changes in soybean oil by capillary headspace gas chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, Niles, v.22, n.2, p.61-67, 1984.
94. MARSILI, R. Optimizing the value and benefits of packaging films. **Food Product Design**, Northbrook, v.8, n.11, p.63-70, 1993.
95. MARTIN, S.L. Selection and training of sensory judges. **Food Technology**, Chicago, v.27, n.11, p.22-26, 1973.
96. MATTHÄUS, B.W. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Rancimat and conductivity and chemiluminescence measurement. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.73, n.8, p.1039-1043, 1996.

97. MEARA, M.L. Problems of fat in the food industry. *In*: HAMILTON, R.J.; BHATI, A. **Chemistry and technology**. London: Applied Science, 1980. Chap. 10, p.193-213.
98. MIGUEL, A.M.R.O. **Utilização do rancimat para determinação do período de indução de óleos comestíveis**. Campinas, 1989. p. 61-62. Dissertação (Mestrado)-FEA, UNICAMP.
99. MILLER, K.L. High stability oils. **Cereal Foods World**, St. Paul, v.38, n.7, p. 478-482, 1993.
100. MIN, D.B. Correlation of sensory evaluation and instrumental gas chromatographic analysis of edible oils. **Journal Food Science**, Chicago, v.46, p.1453-1456, 1981.
101. MISTRY, B.S.; MIN, D.B. Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. **Journal Food Science**, Chicago, v.52, p.831-832, 1987.
102. MOSER, H.A.; JAEGER, C.M.; COWAN, J.C.; DUTTON, H.J. The flavor problem of soybean oil: II. Organoleptic evaluation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.34, n.9, p.291-296, 1947.
103. MOUNTS, T.L.; WARNER, K.A.; LIST, G.R. FREDRICH, J.P.; KORITALA, S. Flavor and oxidative stability of hydrogenated and unhydrogenated soybean oils: effects of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.55, n.3, p.345-349, 1978.
104. MOUNTS, T.L. Recientes desarrollos en la tecnología de los tratamientos del aceite de soja. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.31, n.1, p.37-49, 1980.
105. NIGRO, P.; TELLES, P. Embalagem Tetra Brik. *In*: FARIA, J.A.F.; ANJOS, C.A.R. **Embalagens para óleos comestíveis**. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos - FEA - UNICAMP, 1994. p.57-70.
106. OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; COLTRO, L. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: CETEA / ITAL, 1996. 219p.

107. ORTIZ, S.A.; OLIVEIRA, L.M.; SILVA, M.T.C.; BARBIERI, M.K. Estudo comparativo de embalagens para maionese e molhos cremosos. **Coletânea do Itai**, Campinas, v.21, n.2, p.249-263, 1991.
108. PAQUETTE, G.; KUPRANYEZ, D.B.; van de VOORT, F.R. The mechanism of lipid autoxidation: I. Primary Oxidation Products. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, Ottawa, v.18, n.2, p.112-118, 1985.
109. PEARSON, E.S.; PEARSON, K.; HARTLEY, H.O. **Biometrika tables for statisticians**. 3 ed. Cambridge: Biometrika Trustees, 1966. v.1, p.146.
110. PODMORE, J. Controlling quality in an edible oil refinery. **INFORM**, Champaign, v.3, n.3, p.317-323, 1992.
111. QUINTEIRO, L.M.C.; VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.15, n.1, p.29-36, 1995.
112. RICHARDSON, K.C. Shelf -life of packaged foods. **CSIRO Food Research Quartely**, North Ryde, v.36, n.1, p.1-7, 1976.
113. ROHR, R. Mercado atual de óleos no Brasil. *In*: FARIA, J.A.F.; ANJOS, C.A.R. **Embalagens para óleos comestíveis**. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos - FEA - UNICAMP, 1994. p.110-113.
114. ROONEY, M.L. Photosensitive oxygen scavenger films: an alternative to vacuum packaging. **CSIRO Food Research Quartely**, North Ryde, v.43, p.9-11, 1983.
115. ROSSEL, J.B. Measurement of rancidity. *In*: ALLEN, J.C.; HAMILTON, R.J. **Rancidity in foods**. London: Applied Science, 1983. p.21-45.
116. SALAME, M. The use of barrier polymers in food and beverage packaging. *In*: FINLAYSON, K.M. **Plastic film technology**. Lancaster: Technomic, 1989. p.132-145.
117. SANDERS, T.A.B. Nutritional significance of rancidity. *In*: ALLEN, J.C.; HAMILTON, R.J. **Rancidity in foods**. London: Applied Science, 1983. chap.4, p.59-66.

118. SARFATTI, J. ;BERGALO, F. Evolução tecnológica da embalagem nacional. *In: CETEA. SEMINÁRIO DE EMBALAGENS DE AÇO PARA ALIMENTOS*, 1. **Anais ...** Campinas: CETEA/ ITAL,1994 . p.56-60.
- 119.SATTAR, A.; DEMAN, J.M. Photooxidation of milk and milk products: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.7, n.7, p.13-37, 1975.
- 120.SATTAR, A.; DEMAN, J.M.; ALEXANDER,J.C. Light-induced oxidation of edible oils and fats. **Lebensmittel Wissenschaft & Technologie**, London, v.9, p.149-152, 1976a.
- 121.SATTAR, A.; DEMAN, J.M.; ALEXANDER,J.C. Stability of edible oils and fats to fluorescent light irradiation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.53, n.7, p.473-477, 1976b.
- 122.SHAHIDI, F. Stability of fats and oils. *In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBITION ON FATS AND OILS PROCESSING. Proceedings ...* Campinas: FEA - UNICAMP, 1995. p.47-54.
- 123.SIGNORE, A.C. Protection of light-sensitive products. **Modern Packaging**, New York, v.41, n.6, p.143-145, 1968. .
- 124.SLETEER, R.T. Instrumental analysis for quality control and quality assurance. *In: APPLEWHITE, T. H. Bailey's industrial oil and fat products*. New York: John Wiley , 1985. v.3, p. 167-242.
- 125.SMOUSE, T.H. A review of soybean oil reversion flavor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.56, n.1, p.747A-751A, 1979.
- 126.SOLER, R.M.; FARIA, E.V.; GUEDES, L.B.R.; ANJOS, V.D.A.; DANTAS, S.T.; PADULA, M.; TANGO,J.S.; CAMPOS,S.D.S. Embalagens alternativas para óleo de soja. **Coletânea do ITAL**, Campinas, v.16, p.201-227, 1986.
- 127.SOLER,R.M.; ARDITO, E.F.G.; XAVIER, R.L. Embalagem. *In: ITAL. Industrialização de frutas*. Campinas, 1991. p.131-202. (Manual Técnico nº 8).

- 128.SPACO, D.Z. O avanço do PET no mercado de óleos vegetais. *In*: FARIA, J.A.F.; ANJOS, C.A.R. **Embalagens para óleos comestíveis**. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos – FEA - UNICAMP, 1994 . p. 35-38.
- 129.ST. ANGELO, A.J.; ORY, R.L.; BROWN, L.E. Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 52, n.2, p.34, 1975.
- 130.TARLADGIS, B.G.; WATTS, B.M.; YOUNATHAN, M.T. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.37, n.1, p.44-48, 1960.
- 131.TETRA PAK. **Formação e verificação de embalagens Tetra Brik Aseptic**. Monte Mor: Tetra Pak, 1994. 27 p. (apostila).
- 132.UMA comparação entre instrumentos modernos para a análise de estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e alimentos. **Óleos e grãos**, São Caetano do Sul, v. 26, p. 47-51,1995.
- 133.VIANNI, R. Photooxidation studies on soybean oil. **Dissertation Abstracts International B**, Ann Arbor, n.41, p.2546,1981.
- 134.WANASUNDARA, U.N.; SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C.R. Comparison of standard an NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry**, Oxford, v.52, n.3, p.249-253, 1995.
- 135.WYATT, C.J.; DAY, E.A. A simplified and precise flavor evaluation procedure for determining oxidative rancidity in vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.42, n.8, p. 734-738, 1965.
136. YOON, S.H.; KIM, S.K.; SHIN, M.G.; KIM, K.H. Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.62, n.10, p.1487-1489, 1985.

ANEXO 1. Ficha de seleção dos provadores.

Nome _____ Data _____

Você está recebendo uma amostra padrão (P) e 3 amostras codificadas. **Sinta o odor** da amostra padrão e em seguida, de cada uma das amostras codificadas e avalie, na escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em termos globais, da amostra padrão.

0 = nenhuma diferença (igual ao padrão)

1

2 = levemente diferente do padrão

3

4 = moderadamente diferente do padrão

5

6 = muito diferente do padrão

7

8 = extremamente diferente do padrão

Nº amostra

Valor

Comentários: _____

ANEXO 2. Ficha de Análise Sensorial.

Nome _____ Data _____

Você está recebendo uma amostra padrão (P) e 4 amostras codificadas. **Cheire** a amostra padrão e em seguida, cheire cada uma das amostras codificadas e avalie, através da escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em termos globais, da amostra padrão.

- 0 = exatamente igual ao padrão
- 1
- 2 = ligeiramente diferente do padrão
- 3
- 4 = moderadamente diferente do padrão
- 5
- 6 = muito diferente do padrão
- 7
- 8 = extremamente diferente do padrão

<u>Nº amostra</u>	<u>Valor</u>
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários: _____