

ELEONICE MOREIRA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO DE SOJA  
CONTENDO CONCENTRAÇÕES CONTRASTANTES DE ÁCIDO  
LINOLÊNICO, DURANTE O PROCESSAMENTO.**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Bioquímica Agrícola, para  
obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2007

ELEONICE MOREIRA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO DE SOJA  
CONTENDO CONCENTRAÇÕES CONTRASTANTES DE ÁCIDO  
LINOLÊNICO, DURANTE O PROCESSAMENTO.**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Bioquímica Agrícola, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de julho de 2007.

---

Prof. Marco Túlio Coelho Silva  
(Co-orientador)

---

Prof. Everaldo Gonçalves de Barros  
(Co-orientador)

---

Prof. Luiz Antônio dos Santos Dias

---

Prof.<sup>a</sup> Juliana Lopes Rangel Fieto

---

Prof. Maurílio Alves Moreira  
(Orientador)

"Se as coisas são inatingíveis,  
ora não é motivo para não querê-las.  
Até porque desejar menos,  
é condenar-se a obter menos".

Mário Quintana

A Deus,  
A Noemi, José, Grace e Wilhian,  
Dedico.

## AGRADECIMENTOS

Nenhuma palavra aqui escrita é capaz de descrever todo o carinho e eterno agradecimento aos que estiveram presentes ao longo desta etapa. Pessoas grandiosas que tornam mais fácil execução das tarefas que nos são confiadas e entram em nossa vida deixando ensinamentos e exemplos valiosos e que sem elas, muitas coisas seriam inviáveis ou impraticáveis.

Na tentativa de externá-las, agradeço imensamente a Deus por tão grande dádiva, e ser presença viva em tudo o que me cerca.

A minha grande família, Noemi, José, Grace e Wilhian pelo grande amor e ternura que me dedicam, nada sou sem vocês.

A Universidade Federal de Viçosa, através do Programa de Pós Graduação em Bioquímica Agrícola, pela oportunidade em realizar este curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A quem me recebeu e me confiou este trabalho, Prof. Maurílio, muito obrigada por sua paciência, disponibilidade e orientação segura.

Ao Prof. Marco Túlio pela gentileza na partilha de seus conhecimentos, tão importantes para que este trabalho fosse realizado com êxito.

Ao Prof. Luiz Antônio, pelo auxílio nas análises estatísticas, ao Prof. Everaldo pela eficiente co-orientação, ao Newton, pela disponibilidade de linhagens, discussão a respeito do trabalho e atenção sem medidas.

Aos professores Pedro e Fraga da Universidade Federal de Lavras, por terem contribuído de forma excepcional na execução inicial do trabalho.

Ao Eduardo Monteiro, por ser receptivo e atencioso desde o primeiro contato, obrigada por sua amizade, não tenho aqui, palavras para lhe agradecer.

Aos grandes e eternos amigos que fiz aqui, não cabe em mim a gratidão que tenho por todos vocês, Solange, Ana Paula, Eliene, Camila, Sandra, Naldo, Gláucia e Eduardo, nossa alegria sempre foi maior que qualquer impasse.

A grande amiga Emília, por me receber e amparar em Viçosa e junto aos amigos-irmãos, Aline, Letinho e Rose serem inesquecíveis e imprescindíveis em todas as horas, qualquer que seja. Nada nesse mundo é capaz de suprir a alegria dos nossos encontros.

As amigas Bruna, Lívia, Juliana, Mariane e Elizangela, pela excelente convivência, pela paciência diante de tantos obstáculos, por tantos ensinamentos e alegrias, meu agradecimento a vocês é eterno.

Ao Prof. Meubles, meu grande amigo e incentivador, obrigada por ser sempre presente nas minhas decisões.

Aos eternos amigos Jianne, Jônata, Igor, Flávia, Simone, Sônia, Cezinha e Ana Paula, por mostrar que nossa amizade transcende os quilômetros, e que o apoio de vocês foi fundamental nesta etapa, apesar da ausência física.

E por fim, a tantas outras pessoas, que participaram ativamente de toda a execução do trabalho e por todas que fizeram papel fundamental na torcida, meus sinceros e profundos agradecimentos.

## **BIOGRAFIA**

Eleonice Moreira Santos, filha de José Onofre dos Santos e Noemi Moreira dos Santos, natural da cidade de Caratinga – MG, onde cursou o primeiro e segundo graus.

Em fevereiro de 2002 ingressou no Curso de Química do Centro Universitário de Caratinga, diplomando-se em agosto de 2005.

Em agosto de 2005, ingressou no Programa de Pós Graduação, em Bioquímica Agrícola – Mestrado, concluindo-o em julho de 2007.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
3.1. COMPLEXO SOJA .....	4
3.2. O ÓLEO DE SOJA .....	4
3.2.1. <i>Composição do Óleo de Soja</i> .....	5
3.2.2. <i>Obtenção do Óleo Bruto</i> .....	5
3.2.3. <i>Processo de Refino de Óleos</i> .....	7
3.2.4. <i>Qualidade do Óleo</i> .....	9
3.3. ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	9
3.3.1. <i>Fotoxidação de óleos vegetais</i> .....	11
3.3.2. <i>Oxidação Térmica</i> .....	13
3.4. FORMAS DE AUMENTAR A ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	14
3.4.1. <i>Uso de antioxidantes</i> .....	14
3.4.2. <i>Diminuição do conteúdo de ácido linolênico</i> .....	15
3.4.3. <i>Processo de hidrogenação</i> .....	15
3.5. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA POR MEIO DE TESTES ACELERADOS.....	16
3.5.1. <i>Aumento da temperatura</i> .....	17
3.5.2. <i>Aumento na intensidade da luz</i> .....	17
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	19
CAPÍTULO 1 .....	26
RESUMO.....	27
INTRODUÇÃO .....	28
MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	38
CAPÍTULO 2 .....	40
RESUMO.....	41
INTRODUÇÃO .....	43
MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56
CAPÍTULO 3 .....	59
RESUMO.....	60
INTRODUÇÃO .....	61
MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72
APÊNDICES .....	74
APÊNDICE A .....	75
APÊNDICE B .....	79

## RESUMO

SANTOS, Eleonice Moreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2007. **Avaliação da estabilidade oxidativa de óleo de soja contendo concentrações contrastantes de ácido linolênico, durante o processamento.** Orientador: Maurílio Alves Moreira. Co-orientadores: Marco Túlio Coelho Silva e Everaldo Gonçalves de Barros.

O processo de refino é aplicado ao óleo de soja (degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização), para a remoção de constituintes como ácidos graxos livres, peróxidos, aldeídos, cetonas, clorofilas, carotenóides e fosfolipídios, que são indesejáveis no produto final. O conteúdo de ácidos graxos insaturados, principalmente os polinsaturados, está diretamente ligado à estabilidade oxidativa do óleo. Testes acelerados com aumento de temperatura e aumento na intensidade luminosa, acompanhados de medidas como índice de peróxidos e voláteis, são usados para avaliar a estabilidade do óleo de soja. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da estabilidade oxidativa de amostras de óleo, obtido de isolinhas de soja com conteúdos contrastantes de ácido linolênico, em alguns estágios de refino, por meio dos testes acelerados com aumento de temperatura e luz. As isolinhas utilizadas foram CS3033 TNCA 3 (IBL) e CS 3033 TNKA 3512-34 (IAL), contendo em média 4,63 e 11,73% de ácido linolênico, respectivamente. Após o refino, o índice de peróxidos dos óleos brutos e degomados da IAL foram superiores aos da IBL, enquanto que os óleos neutralizados e branqueados de ambas as isolinhas não apresentaram diferença significativa entre si. O conteúdo de ácido linolênico foi superior em todos os tratamentos para IAL. No teste de estufa, a partir das variáveis medidas, os óleos provenientes da IBL foram significativamente mais estáveis que os da IAL. Entre os estágios de refino a ordem decrescente quanto à estabilidade oxidativa foi a seguinte: óleo bruto > óleo degomado > óleo clarificado > óleo neutralizado. No teste de fotoxidação, não se observou relação entre estabilidade oxidativa e conteúdo original de ácido linolênico nas isolinhas de soja.

## ABSTRACT

SANTOS, Eleonice Moreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2007.  
**Evaluation of oxidative stability of soybean oils contained contrasting concentrations of linolenic acid during processing.** Adviser: Maurilio Alves Moreira. Co-advisers: Marco Túlio Coelho Silva and Everaldo Gonçalves de Barros.

The refining process is applied in the soybean oil (degumming, neutralization, bleaching and deodorization), for constituent removal such as peroxides, free fatty acids, aldehydes, ketones, chlorophyll, carotenoids and phospholipids, these compounds are undesirable in the soybean oil. The content of unsaturated fatty acids, mainly the levels of polyunsaturated fatty acids of oil fraction, is connected directly to the oxidative stability of the oil. Accelerated tests with temperature increase and increase in the light intensity, followed of volatile compounds and peroxides value measures, are used to evaluate the stability of soybean oil. This work had as objective the evaluation of oxidative stability of soybean oil, in the several step of refining, obtained of soybean isolines, with different contents of linolenic acid, by mean of accelerates tests of temperature and photooxidation. Isolines selected was CS3033 TNCA 3 (IBL) and CS 3033 TNKA 3512-34 (IAL), with 4.63 and 11.73% of linolenic acid respectively. After refining the oil, the peroxide value for crude and degummed oils of IAL, was higher than IBL, whereas the neutralized and bleached oils of both isolines, did not present significant difference. The content of linolenic acid was higher in all the treatments for IAL. In the temperature test, the oils from IBL were significantly more stable than that from IAL. The oxidative stability order of refining steps was the following: crude oil > degummed oil > bleached oil > neutralized oil. In the photooxidation test, reduction in the oxidative stability in function of the content of linolenic acid was not observed.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A soja (*Glycine max*) é uma planta pertencente à família das leguminosas, cujo cultivo é um dos mais antigos (PADLEY et al., 1994). É considerada uma excelente fonte de proteínas tanto para uso humano, quanto animal (GUIMARÃES et al., 2001).

Dentre os diversos produtos oriundos da soja, o óleo de soja é um dos mais comuns e é largamente utilizado, obtido diretamente do processamento da soja. O processamento do óleo bruto, após sua extração, passa por etapas de refino como degomagem, neutralização, desodorização e branqueamento, para que possam ser eliminadas substâncias indesejáveis que afetam a estabilidade e a qualidade do óleo (ERICKSON, 1995a).

A susceptibilidade a oxidação de óleos e gorduras depende da concentração de ácidos graxos polinsaturados. Quanto maior a concentração destes ácidos, menor a estabilidade oxidativa do produto final gerado (HILDEBRAND & COLLINS, 1998). Com isso, a redução do conteúdo de ácido linolênico por meio de melhoramento genético, para cerca de 1%, segundo GERD et al. (2007), é uma boa alternativa para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo de soja.

A estabilidade oxidativa é uma avaliação da resistência à oxidação e, portanto da qualidade de óleos e gorduras. Pode ser realizada por meio de testes acelerados que permitem acompanhar o processo oxidativo, monitorando a resistência à oxidação. Os testes acelerados tendem a aumentar alguns, dentre os vários fatores, que influenciam a oxidação dos óleos e num curto espaço de tempo, avaliar a sua capacidade de resistência à oxidação. Os mais usados se baseiam no aumento de temperatura (teste de Schaal ou estufa, realizado em temperaturas em torno de 60°C), e no acondicionamento de amostras em câmara de luz fluorescente, sendo capazes de produzir em poucas horas de exposição, aumentos significativos na formação de peróxidos (MOSER et al., 1965).

A monitoração das alterações sofridas pelos óleos durante a oxidação, pode ser feita por meio de medidas de compostos primários de oxidação (hidroperóxidos) e de compostos secundários resultantes da

decomposição dos peróxidos (aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, etc.) (ROSS & SMITH, 2006).

O objetivo deste trabalho foi a caracterização de isolinhas de soja, contendo diferentes concentrações de ácido linolênico, para a avaliação da estabilidade oxidativa do óleo extraído destas isolinhas, durante algumas etapas do estágio de refino, por meio testes acelerados com aumento de temperatura e aumento da incidência de luz.

## 2. OBJETIVOS

Os principais objetivos para este trabalho foram:

- 2.1. Caracterizar isolinhas de soja com relação ao conteúdo de ácido linolênico;
- 2.2. Extrair o óleo das isolinhas selecionadas e refinar parcialmente por meio dos processos de degomagem, neutralização e branqueamento;
- 2.3. Avaliar a estabilidade oxidativa do óleo em cada um dos estágios de refino, por meio de teste acelerado de estufa;
- 2.4. Avaliar a estabilidade oxidativa do óleo em cada um dos estágios de refino por meio de teste acelerado de fotoxidação;
- 2.5. Verificar o efeito do conteúdo de ácido linolênico das isolinhas, na oxidação dos lipídios, em cada um dos estágios de refino e em cada um dos testes acelerados.

### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1. Complexo Soja**

No oriente, desde os tempos mais remotos, a soja tem sido um dos principais produtos agrícolas, sendo que na China, Japão e Coréia, depois do cultivo de arroz, representa o produto agrícola mais importante do oriente. Sua produção comercial se expandiu a partir dos anos 40 nos EUA, e se tornou a principal oleaginosa produzida no mundo, principalmente nos EUA, Brasil, Argentina e China (PADLEY et al., 1994; FAO, 2006).

O Brasil produz anualmente cerca de 57.000.000 toneladas de soja. Essa produção elevada, o coloca como segundo maior produtor mundial de soja (ABIOVE, 2007; FAO, 2006).

O grão de soja é constituído principalmente por proteínas (30-45%), com uma composição de aminoácidos adequados a alimentação, possui um alto teor de lipídios (15-25%), carboidratos (20-35%) e cerca de 5% de cinzas (MOREIRA, 1999).

A fração protéica da soja é utilizada principalmente na fabricação de ração para a alimentação animal. A principal forma de utilização da soja na produção animal é como farelo, resultante da extração de óleo, sendo largamente empregado pelas indústrias de ração. A fração óleo é utilizada na indústria de alimentos para a produção de margarina, óleo de cozinha, agentes emulsificantes, entre vários outros produtos, apresentando ainda diversas utilidades na indústria química e farmacêutica (LIMA, 1999).

Apesar da diversidade na utilização da soja, a maior parte da produção mundial, é destinada a extração de óleo, principalmente para o consumo humano, e o farelo resultante é utilizado na fabricação de ração animal (LIMA, 1999).

#### **3.2. O Óleo de Soja**

O óleo de soja é um produto obtido diretamente do processamento da soja. É largamente utilizado em vários setores alimentícios industriais, e

principalmente no uso doméstico, devido ao seu menor preço de mercado em relação aos demais óleos vegetais (ANS, 1999).

O óleo é composto principalmente por triacilgliceróis. A composição e distribuição de ácidos graxos nas moléculas de triacilgliceróis, é que determinam a qualidade do óleo, o valor nutricional, o sabor e as propriedades físicas, como estabilidade oxidativa e ponto de fusão (YADAV, 1996).

No Brasil, são consumidos por ano, cerca de 3.000.000 toneladas de óleo de soja. Representando acima de 50% de todos os óleos e gorduras dos produtos alimentícios (MOREIRA, 1999; ABIOVE, 2007).

Com o aumento do uso industrial do óleo de soja, devido à sua disponibilidade e versatilidade, inúmeras pesquisas têm sido realizadas para disponibilizar outras formas de uso no futuro (ERICKSON, 1995a).

### **3.2.1. Composição do Óleo de Soja**

O óleo de soja, como a maioria dos óleos comestíveis, é composto pelos ácidos: Palmítico (C16:0); Esteárico (C18:0); Oléico (C18:1); Linoléico (C18:2) e Linolênico (C18:3). Sendo que oléico, linoléico e linolênico são ácidos graxos insaturados, que possuem 18 átomos de carbono, contendo uma, duas e três duplas ligações em *cis*, respectivamente. Assim sendo, o ácido oléico é conhecido como um ácido graxo insaturado, o ácido linoléico e linolênico, como ácidos graxos polinsaturados (YADAV, 1996).

O óleo de soja contém em média cerca de 11% de ácido palmítico, 4% de ácido esteárico, 24% de ácido oléico, 54% de ácido linoléico e 7% de ácido linolênico (KINNEY, 1996).

### **3.2.2. Obtenção do Óleo Bruto**

A industrialização das sementes de soja é dividida em duas etapas. A primeira é destinada à obtenção do óleo bruto, de tortas e farelos residuais e a segunda, consiste no refino do óleo bruto produzido (MORETTO & FETT, 1998).

A extração do óleo bruto pode ser feita por prensagem mecânica ou por extração com solvente. A prensagem mecânica é efetuada através de

prensas contínuas usadas para a remoção parcial do óleo, e chega a deixar até 5% de óleo residual na torta (AMARAL, 2006).

A maioria das indústrias realiza a extração do óleo por meio de solvente, sendo o hexano o solvente mais apropriado para esta extração devido às suas características, entre elas, dissolver o óleo sem interagir sobre os componentes da matéria oleaginosa, possuir uma composição homogênea, uma faixa estreita de temperatura de ebulição e imiscibilidade em água. Entretanto, esse solvente apresenta algumas desvantagens, tais como, a alta inflamabilidade e alto custo (MORETTO & FETT, 1998).

O óleo extraído por solvente ou prensagem é designado como óleo bruto, por conter inicialmente uma mistura de triglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, pigmentos (clorofila, xantofila, carotenos), compostos voláteis entre outros. Entretanto para que ele se torne comestível é necessário que estes compostos sejam retirados, para que o óleo adquira características que propiciem o consumo, como pode ser observado na Tabela 01:

Tabela 01 Composição típica do óleo de soja bruto e refinado.

<b>Componentes</b>	<b>Óleo Bruto</b>	<b>Óleo Refinado</b>
Triacilgliceróis (%)	95 – 97	>99
Fosfolipídios (%)	1,5 - 2,5	0,003 - 0,045
Matéria Insaponificável(%)	1,6	0,3
Fitosteróis (%)	0,33	0,11-0,1
Tocoferóis (%)	0,15 - 0,21	0,01
Hidrocarbonetos (Esqualeno) (%)	0,014	0,01
Ácidos Graxos Livres (%)	0,3 - 0,7	< 0,05
Traços de Metais		
Ferro, mg.Kg-1	1-3	0,1 – 0,3
Cobre, mg.Kg-1	0,03 - 0,05	0,02 – 0,06

Fonte: PERKINS, 1995.

### 3.2.3. Processo de Refino de Óleos

A refinação é definida como um conjunto de processos que visam transformar o óleo bruto em óleo comestível. O processo de refino tem por objetivo, melhorar a aparência, odor e sabor, por meio da remoção de componentes do óleo bruto como:

- Substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- Ácidos graxos livres e seus sais; ácidos graxos oxidados, lactonas, e polímeros;
- Corantes: clorofila, xantofila, e carotenóides;
- Substâncias voláteis, tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- Substâncias inorgânicas, como sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros (MORETTO & FETT, 1998).

O processo de refino pode ser feito por meio de refino químico. O refino químico é realizado em quatro etapas: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, que são necessários para remover os fosfolipídios, ácidos graxos livres e outras impurezas que afetam a estabilidade do óleo (ERICKSON, 1995a).

a) Degomagem: O processo de degomagem tem por finalidade remover do óleo bruto fosfolipídios (também chamados de gomas e lecitina/fosfatidilcolina), proteínas e substâncias coloidais (MORETTO & FETT, 1998).

Os fosfolipídios representam de 1 a 2% do total de lipídios do óleo de soja e contribuem para o escurecimento do óleo durante o processo de desodorização. A remoção de fosfolipídios leva também a subsequente remoção de ferro e cobre que acarreta numa melhoria na estabilidade oxidativa do óleo (NAZAI & PROCTOR, 1999).

Os fosfolipídios do óleo de soja bruto estão presentes em formas hidratáveis e não hidratáveis. Os fosfolipídios hidratáveis são removidos por adição de água (degomagem com água) sob temperaturas entre 60-75°C, enquanto que, os não hidratáveis são removidos por meio da adição de ácido fosfórico ou ácido cítrico (degomagem ácida). Dos diferentes tipos de

fosfolipídios, a fosfatidilcolina possui a maior velocidade de hidratação, seguida pelo fosfatidilinositol. Os fosfolipídios não hidratáveis consistem basicamente de sais do ácido fosfórico, principalmente de cálcio e magnésio (ERICKSON, 1995b; SUBRAMANIAN et al., 1999).

Dentre os vários motivos que levam a degomagem os principais são:

- Facilitar o armazenamento e transporte do óleo cru;
- Produzir fosfatídeos como subproduto;
- Facilitar a etapa subsequente de refinação alcalina (MORETTO & FETT, 1998).

Dentre os vários processos existentes para a degomagem do óleo bruto, o mais comum e mais utilizado é a degomagem com água.

b) Neutralização: Conhecida como desacidificação ou refino cáustico.

O óleo pode conter uma quantidade variável de ácidos graxos livres indesejáveis, que podem ser neutralizados com uma solução alcalina (NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). A concentração da solução alcalina a ser usada no processo de refino, é baseada no conteúdo de ácidos graxos livres do óleo bruto ou degomado (ERICKSON, 1995c).

c) Branqueamento: O processo de branqueamento tem por objetivo remover do óleo neutralizado: pigmentação, produtos de oxidação, fosfatídeos residuais, traços de metais e sabões residuais (ERICKSON, 1995d). O óleo branqueado é muito susceptível à oxidação, devido a perda de seus componentes iniciais, sendo aplicável a desodorização ou hidrogenação, para reduzir os compostos indesejáveis à qualidade do óleo (ERICKSON, 1995a).

Atualmente o consumidor exige óleos e gorduras quase incolores. Esse efeito é atingido pela adsorção dos corantes com terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas às vezes com carvão ativado (MORETTO & FETT, 1998).

d) Desodorização: A última etapa do processo de refino do óleo é a desodorização, que visa à remoção dos odores e sabores indesejáveis. Durante esta etapa são removidas substâncias e compostos desenvolvidos durante a armazenagem e processamento das sementes e óleos, como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros; substâncias naturais

presentes no óleo como hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média; ácidos graxos livres e peróxidos (MORETTO & FETT, 1998).

A desodorização é um processo de destilação por arraste de vapor, sendo realizada a uma pressão absoluta de 1 a 6 mmHg e temperatura de 252-266°C, o tempo estimado varia de 15 a 60 minutos de acordo com o estado do óleo (ERICKSON, 1995a).

#### **3.2.4. Qualidade do Óleo**

A qualidade do óleo varia dependendo da variedade de soja da qual o óleo foi extraído. Essa variação depende da composição dos ácidos graxos, principalmente da proporção de ácidos graxos insaturados como oléico, linoléico e linolênico (SOMERVILLE & BROWSE, 1991).

O conteúdo de ácidos graxos polinsaturados é fundamental para a indústria de óleos. Um produto com alto conteúdo de ácidos graxos polinsaturados, apresenta baixa estabilidade oxidativa, conseqüentemente é necessário o uso de hidrogenação química para aumentar a sua estabilidade (ERICKSON & ERICKSON, 1995e).

A hidrogenação é um dos processos mais usados pela indústria na melhoria da qualidade de óleos, porém, pode gerar quantidades significativas de gorduras *trans* (YADAV, 1996).

### **3.3. Estabilidade Oxidativa**

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras é a resistência apresentada pelos componentes lipídicos à reação de oxidação. O óleo de soja é um dos óleos comestíveis mais susceptíveis a oxidação, devido ao seu maior grau de insaturação, caracterizado pelo alto teor de ácido linoléico e pelo teor relativamente elevado de ácido linolênico (QUINTEIRO & VIANNI, 1995).

A rancificação é a principal causa responsável pela degradação de óleos e gorduras. A qualidade dos mesmos ou produtos que os contém, são afetadas por este fenômeno, sendo este, o fator de deterioração mais

importante neste tipo de produto. O fenômeno da rancidez é caracterizado pela formação de produtos organolepticamente detectáveis. Entre outras conseqüências, ocasiona a deterioração de sabor e odor, mudanças na coloração do produto, inativação de vitaminas e conseqüentemente a redução do valor nutritivo (BARRERA – ARELLANO, 1993).

A rancidez pode ser classificada como:

*Rancidez Hidrolítica:* ocorre na presença de umidade devido à ação de enzimas lipases, que estão presentes em sementes oleaginosas e alimentos, ou são produzidas por microorganismos, que catalisam a reação de hidrólise, liberando ácidos graxos livres. Outra forma de ocorrência “não enzimática” é através de processos de fritura, em que a hidrólise se dá em altas temperaturas, produzindo ácidos graxos livres.

*Rancidez Oxidativa:* no que se refere à qualidade, a rancidez oxidativa é a mais importante em óleos e gorduras, pois a deterioração produz sabores e odores desagradáveis em óleos comestíveis e em alimentos contendo óleos ou gorduras. Essa reação é desencadeada devido a alguns fatores, dentre os quais se destacam: a ação de enzimas lipoxigenases, luz, temperatura, metais e aeração (SHERWIN, 1978; BARRERA –ARELLANO, 1993).

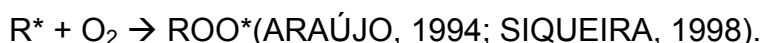
O processo de oxidação de lipídios, que ocorre na região insaturada do ácido graxo, propicia a produção de peróxidos, que podem se decompor em produtos secundários (aldeídos, álcoois, ácidos, etc.), formando compostos estáveis, que são responsáveis pela deterioração do produto, alterando suas propriedades físicas e químicas (ARAÚJO, 1994).

O mecanismo de oxidação está associado à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três estágios:

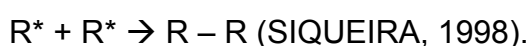
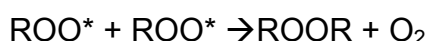
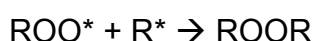
a) Iniciação: Na reação inicial de oxidação, um átomo de hidrogênio do carbono  $\alpha$ -metileno adjacente à dupla ligação é removido, resultando num radical livre. O radical livre é altamente instável e reativo, sendo capaz de interagir com outros constituintes dos alimentos, afetando a qualidade nutricional. Para que esta reação aconteça são necessários catalisadores (enzimas lipoxigenases, metais, temperatura, luz, aeração entre outros):



b) Propagação: Após a formação de radicais livres, suficientes para que a reação em cadeia seja propagada, pela remoção de átomos de hidrogênio e a adição do oxigênio no local, são formados radicais peróxidos (ROO\*), que por sua vez, removem o hidrogênio do carbono  $\alpha$ -metileno do ácido graxo insaturado, produzindo hidroperóxido (ROOH) e radicais livres (R\*). Os novos radicais livres formados reagem com o oxigênio e a seqüência da reação se repete muito rapidamente. Os hidroperóxidos formados são instáveis e decompõem-se em aldeídos, álcoois, ácidos e etc., sendo responsáveis pelo fenômeno da rancidez. Assim, o radical livre formado, inicia uma etapa de reação de propagação com o O<sub>2</sub>, gerando um radical peróxido:



c) Término: Os radicais livres formados podem reagir entre si, na etapa de terminação da reação, formando produtos estáveis, levando à oxidação lipídica:



A reação de radicais livres pode ser acelerada e propagada, pelos hidroperóxidos formados, que geram mais radicais livres. Uma vez iniciada a reação de formação de radicais livres, esta se propaga rapidamente, sendo capaz de oxidar uma grande quantidade de lipídios. Os produtos gerados a partir da oxidação de óleos e gorduras podem ser quebrados para formar compostos orgânicos menores, tais como aldeídos, álcoois e ácidos (PATTERSON, 1989).

### **3.3.1. Fotoxidação de óleos vegetais**

A exposição à luz provoca a deterioração de óleos e alimentos contendo gordura. Vários estudos mostram que os óleos vegetais são

suscetíveis à fotoxidação (GUNSTONE & NORRIS, 1983; PATTERSON, 1989; MOUNTS et al., 1994; COPPIN & PIKE, 2001).

A absorção da energia radiante é um processo fotoquímico primário, que resulta numa molécula ativa. Existem ainda dois outros tipos de reações induzidas pela luz: *Reação fotossensibilizada*, promovida por espécies que absorvem luz, mas não sofrem alteração química permanente; *Reação fotoinduzida*, onde a energia radiante produz espécies reativas, iniciando uma nova reação (SATTAR & DEMAN, 1975).

O efeito fotoquímico direto da luz nos ácidos graxos, ocorre com a participação de fotossensibilizadores, que são substâncias cromóforas presentes no óleo, corantes e pigmentos naturais como clorofilas, feofitinas, entre outros. Estas absorvem intensamente a luz visível próxima ao UV, acumulando energia e posteriormente a transferem para o oxigênio do meio, que passa para o estado singlete (CARLSSON et al., 1976; CLEMENTS et al., 1973).

A oxidação dos lipídios causada pelo efeito da luz é uma das mais significativas em óleos e gorduras. A luz incidente pode agir de forma direta ou indireta sobre os ácidos graxos insaturados. A luz pode atuar na etapa de iniciação do processo de oxidação, agindo diretamente sobre os ácidos graxos, formando radicais livres, através da ação fotoquímica. O processo pelo qual os radicais livres são formados se dá quando um hidrogênio, é removido do carbono  $\alpha$ -metilênico pela ação da luz. A fotoxidação direta, que ocorre pela absorção de luz pelos ácidos graxos, não é importante, pois a luz cujo comprimento de onda é inferior a 300 nm não reage com lipídios em condições normais de armazenagem (NAWAR, 1985).

Na natureza o oxigênio existe em dois estados: triplete e singlete. O oxigênio triplete é mais estável e não é tão reativo com compostos insaturados. Sua ativação para o estado singlete, que é mais reativo, envolve a excitação fotoquímica de um elétron para um nível mais alto de energia, que nesta etapa requer um fotossensibilizador (riboflavina, compostos heme, clorofila ou feofitinas). A estrutura básica destas moléculas é um anel porfirínico coordenado a um átomo central de magnésio (no caso da clorofila) e de ferro (no caso dos compostos heme). Estes compostos

absorvem luz na região do UV próximo e do visível (KORICKA-DAHL & RICHARDSON, 1978).

Os fotossensibilizadores, principalmente a clorofila, podem estar presentes nos óleos brutos de canola, soja e oliva e podem permanecer após o refino e durante o armazenamento destes óleos. A presença destes fotossensibilizadores é prejudicial aos óleos, pois absorvem energia luminosa de comprimento de onda na região do visível (de 380 a 780nm) e a transferem para o oxigênio tripleto, gerando o estado singleto (USUKI et al., 1984a). O oxigênio singleto produzido reage aproximadamente 1450 vezes mais rápido com ácidos graxos dos óleos vegetais, do que o oxigênio tripleto (RAWL & VANSANTEM, 1970).

No processo de fotoxidação, o oxigênio singleto reage com os ácidos graxos insaturados. O mecanismo envolve a reação direta do oxigênio singleto, com as duplas ligações presentes nos ácidos graxos insaturados, com isso há produção de hidroperóxidos, que rapidamente se decompõem originando compostos indesejáveis (FRANKEL et al., 1982; GUNSTONE, 1984).

A quantidade de hidroperóxidos formada no processo de fotoxidação é proporcional ao total da quantidade de luz absorvida (SATTAR & DEMAN, 1975).

### **3.3.2. Oxidação Térmica**

O ácido graxo insaturado, sob a ação do calor, gera mono-hidroperóxidos como produtos de sua reação. Formados rapidamente, eles reagem para formar uma variedade de produtos secundários da oxidação, como compostos polares, incluindo dímeros, polímeros e produtos de degradação voláteis e não-voláteis (AWL et al., 1987).

A temperatura afeta tanto a propagação ao longo da cadeia, quanto a distribuição dos produtos resultantes da reação. A distribuição dos produtos oriundos da termoxidação pode ser diferente em temperaturas entre 50 a 70 °C (usadas em testes acelerados) em relação à distribuição destes em temperatura ambiente, devido às diversas energias de ativação envolvendo diferentes ligações (SIMIC et al., 1992).

A influência da temperatura sobre a alteração dos óleos foi demonstrada por vários autores, constatando que a partir de aproximadamente 200°C, o efeito exercido na qualidade do óleo é drástico (FEDELI, 1988 e GERE, 1983).

Óleos aquecidos por longos períodos, sob temperaturas elevadas, demonstraram que os produtos resultantes contêm mais de 50% de compostos polares, gerados a partir da degradação dos triglicérides (polímeros, dímeros, ácidos graxos livres e ácidos graxos oxidados) (BILLEK, 1985).

O processo de fritura também pode ser destacado, pois o óleo quente age como meio de transferência de calor, levando os óleos a sofrer modificações em suas propriedades nutricionais e sensoriais. Durante o aquecimento do óleo, uma série complexa de reações produz inúmeros compostos de degradação, podendo chegar a níveis em que não se consegue mais produzir alimentos com qualidade (ANS, 1999).

A coloração do óleo é um fator indicativo de oxidação e depende da qualidade do refino e dos alimentos que se fritam. Quando óleos muito insaturados como o de soja, são aquecidos por longos períodos e altas temperaturas, ocorre isomerização e migração de duplas ligações, levando à conjugação das mesmas. A conjugação de duplas ligações leva a absorção de quantidades maiores de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo (LIMA & GONÇALVES, 1994).

### **3.4. Formas de aumentar a estabilidade oxidativa de óleos vegetais**

Dentre as diversas formas de aumentar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais podem-se destacar as principais: uso de antioxidantes, diminuição do conteúdo de ácido linolênico e hidrogenação.

#### **3.4.1. Uso de antioxidantes**

Para evitar a oxidação lipídica é necessário reduzir a incidência de todos os fatores que a favorecem (temperatura, luz, traços de metais, oxigênio, etc.) e que são responsáveis pela formação de radicais livres. Estes podem ser bloqueados por meio de antioxidantes, que em pequenas

quantidades atuam interferindo no processo de oxidação de lipídios (GUNSTONE & NORRIS, 1983).

### **3.4.2. Diminuição do conteúdo de ácido linolênico**

Mesmo tendo uma considerável importância para a saúde o ácido linolênico, também conhecido como ômega 3 ( $\omega$ -3), por conter um número maior de insaturações, é o primeiro a ser oxidado, em virtude de sua menor estabilidade. De acordo com GRAY (1978), o aumento do grau de insaturação aumenta a suscetibilidade e a intensidade de oxidação. Com isso, por meio do processo de hidrogenação, tanto para a melhoria da viscosidade do óleo, quanto na produção de gorduras hidrogenadas ou outros alimentos que necessitem de hidrogenação parcial ou total, há a geração de ácidos graxos insaturados *trans*, ou simplesmente gorduras *trans*, que por sua vez interferem negativamente na saúde.

Tipicamente os óleos de soja contêm hoje cerca de 7% de ácido linolênico (KINNEY, 1996). E desde 1960, na tentativa de produzir um óleo que possua maior resistência à oxidação lipídica por meio da redução de ácidos graxos polinsaturados, pesquisas em melhoramento genético, envolvendo a redução do nível de ácido linolênico nas sementes de soja, vêm sendo desenvolvidas (GERD et al., 2007).

Recentemente, na Universidade do Estado de Iowa (EUA), foi desenvolvida uma linhagem de soja, contendo 1% de ácido linolênico. E de acordo com os testes apresentados, o óleo de soja com 1% de ácido linolênico, apresenta maior estabilidade que os demais óleos de soja. Em relação ao tempo de uso, este se estende por 25 vezes mais, que o óleo de soja hidrogenado, não apresentando nenhuma diferença no sabor (GERD et al., 2007).

### **3.4.3. Processo de hidrogenação**

Outra forma de se aumentar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é por meio da hidrogenação química. No processo de hidrogenação, o óleo é aquecido e exposto sob pressão ao hidrogênio, em presença de um catalisador, geralmente o níquel. Essa mistura é agitada para dispersar o hidrogênio no óleo e produzir uma mistura uniforme entre o

catalisador e o óleo, resultando na incorporação do hidrogênio pelas duplas ligações dos ácidos graxos, o que gera uma mudança do estado líquido para o estado semi-sólido, e conseqüentemente uma maior estabilidade oxidativa do produto (ERICKSON & ERICKSON, 1995e).

A concentração de ácido linolênico (7 a 8%) do óleo de soja, que causa instabilidade e contribui para o ranço oxidativo, é diminuída no processo de hidrogenação. Com isso várias modificações podem ocorrer na molécula, como por exemplo:

- A dupla ligação pode ser modificada para uma ligação simples;
- A localização da dupla ligação pode se movimentar ao longo da cadeia da molécula de ácido graxo e ou;
- A configuração *cis* da dupla ligação poderia passar para uma configuração *trans* (SIMOPOULUS, 1996).

Por meio deste processo é possível a produção de gordura vegetal, que se mantém sólida a temperatura ambiente, em substituição às gorduras de origem animal. Entretanto, com isso foram introduzidos na alimentação humana, isômeros geométricos, os ácidos graxos *trans* e os isômeros com ligação *cis* em posição não natural (isômeros de posição) (SIMOPOULUS, 1996).

Estudos metabólicos mostraram o efeito adverso das gorduras *trans* no nível de lipídio sanguíneo, aumentando os níveis de colesterol de baixa densidade LDL, considerado nocivo à saúde e concomitantemente diminuindo o colesterol de alta densidade HDL, que é considerado benéfico à saúde humana (KATAN et al., 1995).

### **3.5. Avaliação da estabilidade oxidativa por meio de testes acelerados.**

A estabilidade oxidativa, ou resistência à oxidação pode ser monitorada através de testes acelerados. Os testes acelerados permitem acompanhar o processo de oxidação em um curto espaço de tempo. Dentre os testes acelerados, os mais usados são baseados no aumento de temperatura e no aumento da intensidade luminosa (ANTONIASSI, 2001).

### **3.5.1. Aumento da temperatura**

A velocidade das reações de oxidação pode ser aumentada pelo efeito da temperatura. A oxidação térmica é o processo que se mostra mais eficiente e o mais utilizado para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras (ANTONIASSI, 2001). Os testes acelerados são baseados no aumento da reação de oxidação, causada pela elevação da temperatura. A dificuldade apresentada por estes testes está em se trabalhar com temperaturas que permitam correlações com o comportamento ao ambiente. A estabilidade à oxidação é medida então, por meio de análises periódicas, para acompanhar as alterações químicas, físicas e organolépticas, avaliando as condições normais de armazenamento e as condições aceleradas. Não há um padrão para se detectar alterações oxidativas em alimentos, assim os métodos mais usados são: Método do Oxigênio Ativo (AOM) e o teste em estufa ("Schaal Oven Test") (DUTTON, 1978; FARIA, 1994; HILL, 1994b; SHAHIDI, 1995).

No teste em estufa, 100 g da amostra de óleo são mantidas a, aproximadamente, 65 °C e analisadas periodicamente mediante a avaliação sensorial e medida do índice de peróxidos (HILL, 1994). Este método apresenta a vantagem de se trabalhar com temperaturas mais suaves, em torno de 60 °C, apresentando menores limitações que outros métodos acelerados e o ponto final representa o grau de oxidação da amostra (FRANKEL, 1993).

As alterações primárias são avaliadas através das perdas de ácidos graxos insaturados, do oxigênio, da quantidade de hidroperóxidos e dienos conjugados formados. As alterações secundárias são acompanhadas pela formação de compostos carbonílicos de pequena massa molecular, malonaldeído e outros aldeídos e hidrocarbonetos entre outros (GRAY, 1978).

### **3.5.2. Aumento na intensidade da luz**

Para a avaliação dos efeitos fotooxidativos nos diferentes tipos de óleos, existem métodos acelerados, por meio dos quais se provoca uma aceleração do processo fotooxidativo, realizado em câmaras de luz fluorescentes.

MOSER et al. (1965) empregaram seis lâmpadas fluorescentes de 14W montadas numa caixa circular de 44,5 cm de diâmetro por 44,5 cm de altura. As amostras de 150 mL de óleo foram colocadas em frascos de vidro transparente e cobertas com papel celofane em temperatura ambiente, por tempos de exposição de 0,5 a 40 horas, verificando a produção de mudanças organolépticas em óleos comestíveis num curto intervalo de tempo.

Já LEE & MIN (1998) avaliaram a fotoxidação do óleo de soja com clorofila e  $\beta$ -caroteno, utilizando-se de duas caixas retangulares, uma de vidro de dimensões 60x30x50cm, na qual foram colocadas amostras a serem fotoxidadas, e outra caixa de madeira de dimensões 70 x 50 x 60 cm, na qual foram dispostas, no seu fundo, quatro lâmpadas fluorescentes de 15 W. A intensidade de luz sobre as amostras foi de 4000 lux e a temperatura se manteve a 10 °C. Observou-se nesse trabalho que a câmara de luz usada serviu para, num curto intervalo de tempo, estudar a ação de substâncias envolvidas na fotoxidação do óleo de soja.

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, L. Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – **SBRT**. Novembro, 2006. Disponível em:< <http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em: 10 de jun. 2007.

ANS, V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.19, n.3, p.413-419, 1999.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. v.19, n.2, p.353-380, 2001.

ARAÚJO, J. M. A. **Oxidação de Lipídios**. 1ed. Viçosa: Imprensa Universitária, p. 2-22, 1994.

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em:< <http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 10 de abr. 2007.

AWL, R. A.; FRANKEL, E. N.; WEISLEDER, D. Cyclic fatty esters: hydroperoxides from autoxidation of methyl 9-(6-propyl-3-cyclohexenyl)-(Z) 8-nonenoate. **Lipids**. v. 22, n.10, p.721-730, 1987.

BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em óleos e gorduras. **Óleos e Grãos**. n.6, p. 10-13, 1993.

BILLEK, G. Heated fats in the diet. In: PADLEY, F. B. & PODMORE, J. (ed) **The role of fats in human nutrition**. Chichester: Ellis Horwood, cap.12, p. 163-172, 1985.

CARLSSON, D. J.; SUPRUNCHUK, T.; WILLES, D. M. Photoxidation of unsaturated oils: effects of singlet oxygen quenchers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.53, n.10, p.656-660, 1976.

CLEMENTS, A. H.; VAN DEN ENG, R. H.; FROST, D. J.; HOOGENHOUT, K. Participation of singlet oxygen in photosensitized oxidation of 1,4-dienoic systems and photoxidation of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.50, n.7, p.325-330, 1973.

COPPIN, E. A. & PIKE, O. A. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.78, n.1, p.13-18, 2001

DUTTON, H. J. Analysis of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.55, n.11, p.806-808, 1978.

ERICKSON, D.R. Overview of modern soybean processing and links between processes. In: **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap.5, p.56-64, 1995a.

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: ERICKSON, D. R. (ed). **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis, Missouri: American Soybean Association, and Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society, cap.10, p.174-183, 1995b.

ERICKSON, D.R. Neutralization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap.11, p.184-202, 1995c.

ERICKSON, D.R. Bleaching/Adsorption treatment. In: **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.203-217, cap.12, 1995d.

ERICKSON, D.R.; ERICKSON, M. D. Hydrogenation and Base Stock Formulation Procedures. In: ERICKSON, D. R. (ed), **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis, Missouri: American Soybean Association, and Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society, cap.13, p.218-238, 1995e.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/>>. Acesso em: 24 nov. 2006.

FARIA, J. A. F. Antioxidantes e estabilidade de óleos comestíveis. **Óleos e Grãos**. n. 20, p.32-34, 1994.

FEDELI, E. The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: VARELA, G.; BRENDER, A. E.; MORTON, I. A. (ed). **Frying of Food: principles, changes, new approaches**. Chichester: Ellis Horwood, p.52-81, 1988.

FELDMAN, E. B.; KRIS-ETHERSON, P.; KRITCHEVISKY, D.; LICHTENSTEIN, H. Position paper on trans fatty acids ASCN/AIN. Task force on trans fatty acids. **American Journal of Clinical Nutrition**. v.63, p. 663-670, 1996.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**. v.4, n.7, p. 220-225, 1993.

FRANKEL, E. N.; NEFF, W. E.; SELKE, E.; WEISLEDER, D. Photosensitized oxidation of methyl linolenate: secondary and volatile thermal decomposition products. **Lipids**. v.17, n.1, p.11-18, 1982.

GERD, J.; HARD, C.; FEHR, W.; WHITE, J. P. Frying performance of *n-trans*, low-linolenic acid soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.84: p.557-563, 2007.

GERE, A. Study of some factors affecting frying fat deterioration. **Fette Seifen Anstrichm**. v.85, n.1, p.18-23, 1983.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 55, p.538-546, 1978.

GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T.; MOREIRA, M. A.; BARROS, E. G.; FELIX, C. R. Characterization of  $\alpha$ -galactosidases from germinating soybean seed and their use for hydrolysis of oligosaccharides. **Phytochemistry**. v.58, p. 67-73, 2001.

GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A. **Lipids in food chemistry, biochemistry and technology**. Oxford: Pergamon Press, p,170,1983.

GUSNTONE, F. D. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.61, n.2, p.441-447, 1984.

HILDEBRAND, D. & COLLINS, G., Manipulation of linolenic and other fatty acids in soybean oil. Soybean. **Research Documents Online**. 1998. Disponível em: <<http://www.ag.uirec.edu/~stratsoy/research>>. Acesso em 18 mar. 2007.

HILL, S. E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. **Inform**. v.5, n.1, p.104-109, 1994b.

HILL, S. E. Comparisons: measuring oxidative stability. **Inform**. v.5, n.1, p.104-109, 1994.

KATAN, M. B.; ZOCK, P. L.; MENSINK, R. P. Trans fatty acids and their effects lipoproteins in humans. **Annual Review Nutrition**. v. 15, p.473-493, 1995.

KINNEY, A. J. Development of genetically engineered soybean oils for food applications. **Journal of Food Lipids**. v.3, p. 273-292, 1996.

KORICKA-DHAL, M. B. & RICHARDSON, T. Activated oxygen species and oxidation of food constituents. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.10, n.3, p. 209-238, 1978.

LEE, E. C. & MIN, D. B. Quenching mechanism of  $\beta$ -carotene on the chlorophyll sensitized photooxidation of soybean oil. **Journal of Food Science**. v.53, n.6, p.1894-1895, 1988.

LIMA, G. J. M. M. Importance of the nutritional quality of soybeans and their products in the feed market: Actual situation and future trends. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, Londrina, 1999. **Anais...** Paraná: EMBRAPA-SPI, p.165-175, 1999.

LIMA, J. R. & GONÇALVES, L. A. G. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. 1994. 60f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

MOUNTS, T. L.; WARNER, K.; LIST, G. R.; NEFF, W.E.; WILSON, R. F. Low linolenic acid soybean oils-Alternatives to frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.5, p,495-499, 1994.

MOREIRA, M. A. Programa de melhoramento genético da qualidade de óleo e proteína de soja desenvolvido na UFV. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, Londrina, 1999. **Anais...** Paraná: EMBRAPA-SPI, p. 99-104, 1999.

MORETTO, E. & FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOSER, A. H.; EVANS, C. D.; COWAN, J. C.; KWOLEK, W. F. A light test to measure stability of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 42, n.1, p.30-33, 1965.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 2ed. New York: Marcel Dekker, p.139-244, 1985.

NAZAI, J.M. & PROCTOR, A. Soy lecithin phospholipid determination by fourier transform infrared spectroscopy and the acid digest/arseno-mobilidate method: a comparative study. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.76, n.1, p.61-79, 1999.

PADLEY, F.B.; GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. Ocurrence and characteristics of oils and fats. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. 2ed. London: Chapman & Hall, cap.3, p.47-223, 1994.

PATTERSON, H. B. W. Safeguarding quality and yield. In: PATTERSON, A. B. W. **Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meal**. New York: Elsevier Science Publishing, cap 1, p.1-86, 1989.

PERKINS, E. G. Composition of soybeans and Soybeans Products. In: ERICKSON, D. R. (ed), **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis, Missouri: American Soybean Association, and Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society, cap.2, p.9-11,1995.

QUINTEIRO, L. M. C. & VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.15, n.1, p.29-36, 1995

RAWL, H. R. & VANSANTEN, P. J. A possible role for singlet oxidation in the initiation of fatty acid autoxidation. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.47, n.3, p.121-124, 1970.

ROSS, C. F. & SMITH, D. M. Use of volatiles as indicators of lipid oxidation in muscle foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. V.5, p.18-24, 2006.

SATTAR, A. & DEMAN, J. M. Photooxidation of milk and milk products: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.8, n.13, p. 13-37, 1975.

SHAHIDI, F. Stability of fats and oils. In: LATIN AMERICAN CONGRESS AND EXHIBIT ON FATS AND OILS PROCESSINGS, 6, Campinas, 1995. **Proceedings...** Campinas: Brazilian Society of Oils and Fattys, p.47-54, 1995.

SHERWIN, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.55, n.11, p.809-814, 1978.

SIMIC, M. G.; JOVANOVIC, V.; NIKI, E. Mechanisms of lipid oxidative processes and their inhibition. In: ALLEN, J. A. **Lipid oxidation in food**. New York: American Chemical Society, cap.2, p.14-32, 1992.

SIMOPOULUS, A. P. Trans fatty acids. In: SPILLER, G. A. (ed), **Handbook of lipids in human nutrition**. Raton, Florida: CRC Press, Boca, cap.2.4, p.91-99, 1996.

SIQUEIRA, F. M. **Estabilidade Fotoxidativa dos óleos de soja, milho e canola**. 1998. 91f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SOMERVILLE, C. & BROWSE, J. Plant Lipids: metabolism, mutants and membranes. **Science**. v. 252, p.80-87, 1991.

SUBRAMANIAN, R. et al. Evaluation of Surfactant- Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.76, n.10, p. 1247-1256, 1999.

USUKI, R.; ENDO, Y.; KANEDA, T. Prooxidant activities of chlorophylls and pheophytins on the photooxidation of edible oils. **Agricultural and Biological Chemistry**. v.48, n.4, p.991-994, 1984.

YADAV, N. S. Genetic modification of soybean oil quality. In: Verma DPS, Shoemaker, R. C. (eds). **Soybean genetics, molecular biology and biotechnology**. CAB International, V. S. A, p.127-188, 1996.

## **CAPÍTULO 1**

**CARACTERIZAÇÃO DE GENÓTIPOS DE SOJA COM DIFERENTES  
CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO LINOLÊNICO, COM POSTERIOR  
EXTRAÇÃO E REFINO DO ÓLEO.**

## RESUMO

O processo de refino aplicado ao óleo de soja (degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização), tem por objetivo remover ácidos graxos livres, peróxidos, aldeídos, cetonas, clorofilas, carotenóides e fosfolipídios, cuja presença é indesejável no óleo de soja. O objetivo deste trabalho foi a seleção de isolinhas de soja, do Programa de Melhoramento da Qualidade da Soja para a Agroindústria do BIOAGRO/UFV, contendo concentrações contrastantes de ácido linolênico, acompanhada de extração, refino parcial e caracterização inicial dos óleos. Dentre os genótipos analisados, foram selecionadas duas isolinhas, derivadas da cultivar Monarca, CS3033 TNCA 3 (IBL) e CS 3033 TNKA 3512-34 (IAL), contendo 4,63 e 11,73% de ácido linolênico, respectivamente. A partir da extração por prensagem e solvente, obteve-se uma média de 93% de óleo extraído do grão. A IBL apresentou um rendimento na extração 6% maior que a IAL, e menor perda de ácido linolênico ao longo do processo de extração. Após o refino do óleo, o índice de peróxidos para os óleos bruto e degomado da IAL, foram superiores a IBL, enquanto que os óleos neutralizado e branqueado de ambas isolinhas não apresentaram diferença significativa. Nos óleos bruto, degomado e branqueado de ambas as isolinhas o índice de peróxidos encontrou-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. O conteúdo de ácido linolênico foi superior em todos os tratamentos para IAL. Conclui-se que as isolinhas caracterizadas, mantiveram ao longo do processo de extração e refino, diferenças significativas entre as concentrações de ácido linolênico e ainda que a IBL, apresentou melhores resultados no rendimento e na estabilidade de sua fração lipídica durante o processo de extração e refino do óleo.

## INTRODUÇÃO

O óleo de soja é um produto obtido diretamente do processamento da soja, muito utilizado na indústria alimentícia e em outras extensões industriais, devido a sua versatilidade e ao seu valor de mercado (ERICKSON, 1995a; AMARAL, 2006). Sua extração se dá por meio de prensagem ou extração com solvente, sendo a extração com solvente a mais utilizada (MORETTO & FETT, 1998).

Para a obtenção de um produto final de qualidade, é necessário minimizar os efeitos de armazenagem e processamento. O processamento de refino permite a remoção de diversos componentes (ácidos graxos livres, peróxidos, aldeídos, cetonas, clorofilas, carotenóides e fosfolipídios) que não são necessários ao óleo como produto final, mas que são subprodutos usados em outros setores industriais, fazendo com que o processamento do óleo seja extremamente vantajoso. Cada etapa do refino é responsável pela remoção de uma ou mais substâncias. Na primeira etapa, a degomagem, são retirados fosfolipídios, na segunda, a neutralização, são diminuídos os ácidos graxos livres, na terceira, o branqueamento, são reduzidos os corantes presentes no óleo e na desodorização, a última etapa do refino, são removidos os compostos oxidados e ainda partes dos compostos residuais oriundos dos tratamentos anteriores (ERICKSON, 1995a).

A fração óleo é fundamental para a estabilidade oxidativa do mesmo, principalmente devido ao conteúdo de ácidos graxos polinsaturados. Quanto menor a concentração desses ácidos graxos, maior a estabilidade oxidativa do produto final gerado (HILDEBRAND & COLLINS, 1998). Segundo GERD et al. (2007) óleos contendo ultra baixa concentração de ácido linolênico (1%), obtidos por melhoramento genético, constituem uma boa alternativa para substituição de óleos utilizados em fritura, que são parcialmente hidrogenados, devido à sua baixa estabilidade com o aumento da temperatura, requerida nos processos de fritura.

O objetivo deste estudo foi identificar isolinhas de soja, no “Programa de Melhoramento da Qualidade de Soja para a Agroindústria do BIOAGRO/UFV”, com teores contrastantes de ácido linolênico para extração e refino do óleo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Caracterização dos genótipos*

Para a escolha das isolinhas de soja a serem utilizadas no experimento, foram avaliados 42 genótipos ausentes de lipoxigenases, oriundos do “Programa de Melhoramento da Qualidade da Soja para a Agroindústria do BIOAGRO/UFV”. A avaliação constou da quantificação de ácidos graxos presentes nas sementes (palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico) por meio de cromatografia gasosa segundo o método descrito por BUBECK et al. (1989). Utilizando um cromatógrafo gasoso modelo GC-17A SHIMADZU, equipado com detector FID, e uma coluna DB-Wax – J&W Scientific (30m x 0,25mm), com as seguintes condições cromatográficas: Temperatura do injetor 245 °C, do detector 280 °C e o aquecimento da coluna programado com temperatura inicial de 200 °C com elevação de 3 °C/min, até a temperatura final de 225 °C. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com fluxo de 1,3 mL. min<sup>-1</sup> e os resultados foram expressos em porcentagem de área relativa dos compostos. Cerca de 15 mg de soja, cortadas manualmente de forma a preservar o grão, foram pesadas em tubos rosqueáveis e adicionando 1 mL de hexano, sendo a mistura mantida a 4 °C por cerca de 16 horas, sob atmosfera de nitrogênio. Após esse tempo, a solução de lipídios em hexano foi transferida para outro tubo e o solvente, evaporado por borbulhamento de nitrogênio. Para a obtenção dos ésteres metílicos, à fração lipídica, adicionou-se 0,4 mL de metóxido de sódio 1M e colocadas em banho maria a 30 °C por 60 min.. Acrescentou-se 1 mL de água ultra pura e 1,5 mL de hexano. As amostras foram agitadas e após uma hora em repouso a fase orgânica foi coletada, adicionando sulfato de sódio anidro e em seguida, transferida para o frasco de análise. Um µL da fase orgânica da amostra foi injetada no cromatógrafo.

Todas as análises e demais procedimentos foram realizadas no laboratório de Análises Bioquímicas do BIOAGRO, na Universidade Federal de Viçosa – MG.

### Obtenção do óleo bruto

Após a determinação do teor de umidade dos grãos, segundo o método descrito por PREGNOLATTO & PREGNOLATTO (1985), cerca de 35 kg de soja de cada isolinha foi destinada a obtenção de óleo bruto. Este foi obtido primeiramente por prensagem. Posteriormente, a torta obtida por prensagem foi submetida à extração do óleo residual, usando éter de petróleo (Pe. 30-60) como solvente, sendo imersa neste por 6, 12 e 24 horas. Em seguida, o éter foi evaporado e recuperado, utilizando um aparelho Soxhlet. Posteriormente, a eliminação do solvente residual foi feita por meio de um evaporador rotativo R-200 da Büchi, mantendo o óleo à temperatura de 60 °C por 30 min com borbulhamento de nitrogênio e vácuo de 670 mm de Hg.

Foram retiradas amostras de 1 kg de óleo de cada isolinha, as quais foram armazenadas a 5 °C, sem o contato com luz e oxigênio, constituindo o primeiro tratamento para os testes posteriores.

### **Processo de Refino:**

#### *Obtenção do óleo degomado*

O óleo degomado foi obtido segundo o método descrito por ERICKSON (1995b) e DIEZ (1996). Ao restante do óleo bruto foi adicionado 2% de água destilada, com aquecimento a 65 °C e 230 rpm, em Shaker por 30 min. Em seguida, a mistura foi centrifugada por 25 min a 25°C e 6000g. O precipitado foi reservado e o sobrenadante foi utilizado nas etapas seguintes ao processo de refino.

Do volume de óleo degomado, foram retiradas amostras de 1 kg de cada uma das isolinhas para os testes posteriores. Estas foram secas sob vácuo de 670 mm de Hg, temperatura de 75 °C por 30 min, usando evaporador rotativo, com borbulhamento de nitrogênio e constituíram o segundo tratamento.

#### *Obtenção do óleo neutralizado*

Ao óleo degomado foi adicionado uma solução de NaOH 8%, sob agitação por 20 min. à temperatura de 60 °C. Em seguida elevou-se a

temperatura a 80°C por 5 min., e procedeu a centrifugação. A adição de hidróxido de sódio foi realizada segundo ERICKSON (1995c).

O precipitado foi reservado e o sobrenadante foi submetido a duas lavagens. A primeira lavagem foi realizada com 10% de água destilada, e aquecimento do óleo a 60 °C sob agitação, por 5 min., em seguida decantou-se e procedeu a segunda lavagem com 10% de solução de ácido cítrico 0,5%.

De cada uma das isolinhas, foram retiradas amostras de 1 kg quilo de óleo, seco em evaporador rotativo sob vácuo de 650 mm de Hg e temperatura de 80 °C por 10 minutos, que constituíram o terceiro tratamento.

#### *Obtenção do óleo branqueado*

Para a obtenção do óleo branqueado, ao óleo neutralizado foi adicionado 2% de argila ativada Fulmont Premiere. O processo foi realizado usando evaporador rotativo, sob vácuo de 200 mm de Hg, temperatura de 80 °C, durante agitação por 20 min (ERICKSON, 1995d).

Para os testes a serem realizados, foram retiradas amostras de 1 kg de cada uma das isolinhas, que constituíram o último tratamento.

A desodorização, última etapa do refino, não foi efetuada devido à falta de equipamentos apropriados, necessários para a realização deste processo.

#### *Quantificação do processo de extração*

Amostras da torta de soja, gerada no processo de extração por prensagem e por solvente, foram quantificadas quanto à porcentagem de óleo, por meio do método descrito por PREGNOLATTO & PREGNOLATTO (1985), para a verificação da eficácia dos procedimentos utilizado na extração.

#### *Caracterização do processo de refino*

Os óleos foram caracterizados, por meio de índice de peróxidos, segundo as normas da AOCS Official Method Cd 8-53, (1996); ácidos graxos livres, segundo as normas da AOCS Official Method Ca 5a-40, (1996); quantificação de ácidos graxos, realizada por meio de cromatografia gasosa,

adaptada de BUBECK et al. (1989), e determinação de compostos voláteis, adaptada de SNYDER et al. 1986; ULBERT et al. (1993) e ULBERT (1998), utilizando headspace, através de um cromatógrafo gasoso, modelo GC-17A SHIMADZU, equipado com detector FID, usando uma coluna Carbowax – L&M (25m x 0,32mm), a temperatura programada inicial foi de 30 °C com elevação de 5 °C/min, até 80 °C e com 15 °C/min, até a temperatura final de 220 °C. O gás de arraste foi nitrogênio com fluxo de 1mL/min Amostras contendo 1g de óleo de soja foram colocadas em frascos de 20 mL e seladas, após acondicionada em teste de estufa, foram aquecidas a 90°C por 20 min e 1,5 mL do gás foi injetado no cromatógrafo. A quantificação de hexanal (ppm) foi feita por meio de uma curva padrão, como mostrado na Figura 01, usando hexanal obtido da Sigma. Com a obtenção da equação da reta, utilizando a área fornecida pelo composto através das concentrações do padrão de hexanal, foi calculada a concentração de hexanal nas amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos genótipos e obtenção do óleo bruto

Inicialmente, foi realizada uma avaliação preliminar dos genótipos de soja do “Programa de Melhoramento da Qualidade da Soja para a Agroindústria do BIOAGRO/UFV”. A avaliação dos genótipos levou em consideração, a quantidade de material disponível para a realização do experimento e a concentração de ácido linolênico, para que pudesse ser evidenciando nos ensaios posteriores os efeitos da concentração de ácido linolênico na oxidação lipídica.

Como mostra a Tabela 01, dos genótipos avaliados, foram selecionadas duas isolinhas derivadas da cultivar Monarca, sendo a isolinha CS 3033 TNCA-3 (IBL) por conter o menor teor de ácido linolênico (4,7%) e CS 3033 TNKA-3512-34 (IAL), por apresentar um teor mais elevado deste ácido (11,7%).

Tabela 01: Porcentagem relativa de ácidos graxos nos genótipos avaliados

Genótipos	% Ácidos Graxos*				
	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Monarca	11,72 ± 0,09	3,28 ± 0,21	17,59 ± 0,11	57,31 ± 0,37	10,10 ± 0,14
CS 303 CA75	11,08 ± 0,01	3,56 ± 0,04	20,86 ± 0,05	59,77 ± 0,09	4,74 ± 0,19
CS 303 CA67-1	11,36 ± 0,22	3,50 ± 0,01	22,45 ± 0,30	57,18 ± 0,28	5,52 ± 0,23
CS 303 CA43-6	11,56 ± 0,03	3,19 ± 0,06	21,97 ± 0,54	57,97 ± 0,57	5,31 ± 0,11
CS 303 CA48-5	11,68 ± 0,26	3,28 ± 0,09	21,47 ± 0,65	57,74 ± 0,68	5,83 ± 0,20
CS 303 CA68-3	11,89 ± 0,10	3,58 ± 0,06	21,23 ± 0,20	57,45 ± 0,01	5,86 ± 0,15
CS 303 CA1438	12,03 ± 0,38	3,24 ± 0,03	19,85 ± 0,16	58,98 ± 0,22	5,89 ± 0,28
CC4 PTCA6296-7	10,47 ± 0,07	3,00 ± 0,13	24,40 ± 0,12	56,34 ± 0,07	5,78 ± 0,12
CC4 PTCA6296-15	10,57 ± 0,06	3,27 ± 0,11	21,94 ± 0,30	57,37 ± 0,10	6,85 ± 0,16
CC4 PTCA176258	10,59 ± 0,17	3,49 ± 0,19	23,71 ± 0,20	56,81 ± 0,15	5,41 ± 0,32
CC4 PTCA1762511	11,42 ± 0,01	3,87 ± 0,08	24,68 ± 0,04	52,40 ± 0,53	7,64 ± 0,42
CC4 PTCA1763046	11,25 ± 0,19	3,59 ± 0,01	23,83 ± 1,23	54,54 ± 1,13	6,79 ± 0,29
CC6 TNCA 11-4	11,41 ± 0,03	3,77 ± 0,01	21,86 ± 0,14	57,23 ± 0,23	5,74 ± 0,05
CC6 TNCA 11-4	11,19 ± 0,02	3,79 ± 0,01	21,93 ± 0,02	56,97 ± 0,06	6,13 ± 0,11
CC6 TNCA 12-1	10,98 ± 0,06	3,78 ± 0,11	23,17 ± 0,29	55,41 ± 0,26	6,67 ± 0,08
CC6 TNCA 12-13	11,19 ± 0,28	3,21 ± 0,13	22,81 ± 0,28	56,95 ± 0,21	5,85 ± 0,06
CC6 TNCA 12-4	10,84 ± 0,06	3,81 ± 0,01	20,68 ± 0,20	58,66 ± 0,41	6,01 ± 0,16

CC6 TNCA 1245	11,65 ± 0,22	3,48 ± 0,02	20,60 ± 0,01	57,47 ± 0,40	6,81 ± 0,15
CS 66022 CA7274	10,79 ± 0,46	3,54 ± 0,29	24,61 ± 0,11	54,71 ± 0,98	6,36 ± 0,32
CS 66022 CA7276	11,42 ± 0,01	3,71 ± 0,04	23,79 ± 0,06	54,51 ± 0,04	6,57 ± 0,06
CS 66022 C 72610	11,77 ± 0,01	3,53 ± 0,01	23,59 ± 0,07	55,28 ± 0,06	5,83 ± 0,02
CS 66022 C 7263	11,28 ± 0,01	3,43 ± 0,02	23,52 ± 0,02	55,70 ± 0,08	6,07 ± 0,08
CS 303 CA68-3	11,64 ± 0,13	3,14 ± 0,05	17,51 ± 0,17	57,05 ± 0,44	10,6 ± 0,52
CS 303 CA68-3	11,78 ± 0,01	3,56 ± 0,27	17,13 ± 0,02	56,02 ± 0,59	11,52 ± 0,35
CS 303 CA68-3	11,88 ± 0,02	3,65 ± 0,15	18,41 ± 0,35	54,41 ± 0,39	11,67 ± 0,08
CS 303 CA68-3	11,35 ± 0,17	3,01 ± 0,11	19,91 ± 0,11	53,84 ± 0,33	11,90 ± 0,51
CS 303 CAC68-3	11,37 ± 0,15	3,40 ± 0,37	16,76 ± 0,09	55,43 ± 0,95	13,05 ± 0,63
CS 303 CA48	12,05 ± 0,01	3,25 ± 0,18	17,50 ± 0,40	62,64 ± 0,58	4,56 ± 0,01
CS 303 CA48-5	12,14 ± 0,10	3,10 ± 0,11	17,35 ± 0,13	62,24 ± 0,27	5,17 ± 0,13
CS 303 CA67-1	11,82 ± 0,04	3,46 ± 0,04	19,02 ± 0,06	60,91 ± 0,24	4,79 ± 0,11
CS 303 CA67-1	11,80 ± 0,13	3,64 ± 0,04	19,49 ± 0,18	60,37 ± 0,11	4,71 ± 0,23
CS 303 CA67-1	11,78 ± 0,06	3,56 ± 0,16	19,14 ± 0,16	59,76 ± 0,23	5,77 ± 0,18
CS 303 CA68-3	12,13 ± 0,11	3,68 ± 0,08	18,15 ± 0,11	61,01 ± 0,08	5,04 ± 0,01
CS 303 CA68-3	12,26 ± 0,01	3,43 ± 0,06	17,93 ± 0,57	61,51 ± 0,30	4,88 ± 0,21
CS 303 CA68-3	12,22 ± 0,05	3,56 ± 0,01	17,97 ± 0,04	61,03 ± 0,06	5,23 ± 0,08
CS 303 CA75	11,39 ± 0,03	3,86 ± 0,06	18,44 ± 0,12	61,62 ± 0,07	4,69 ± 0,14
CS 303CA1438	12,43 ± 0,28	3,44 ± 0,18	17,61 ± 0,01	61,55 ± 0,08	4,98 ± 0,01
CS 303T	11,38 ± 0,01	3,45 ± 0,14	17,19 ± 0,07	57,66 ± 0,11	10,3 ± 0,04
CS 303	11,30 ± 0,01	3,41 ± 0,02	18,48 ± 0,05	57,26 ± 0,04	9,57 ± 0,09
CS 303 TNCA2	12,82 ± 0,15	3,78 ± 0,03	22,12 ± 0,39	50,69 ± 0,43	10,5 ± 0,27
CS 3033TNCA3*	11,91 ± 0,15	3,53 ± 0,11	16,45 ± 0,43	63,47 ± 0,21	4,64 ± 0,24
CS3033TNKA3512-34*	11,97 ± 0,01	3,38 ± 0,03	13,28 ± 0,05	59,64 ± 0,03	11,7 ± 0,06

\*Isolinhas selecionadas; ± Desvio Padrão.

Para a extração do óleo, a umidade das sementes apresentou um valor médio de 10% para ambas as isolinhas. Segundo MORETTO & FETT (1998), esse percentual de umidade é satisfatório para o procedimento extrativo por prensagem, uma vez que este deve estar em torno de 13%.

O rendimento da extração do óleo, quanto aos processos extrativos usados, prensagem e solvente, pode ser observado na Tabela 02. O melhor rendimento é obtido na extração usando solvente, onde a quantidade de óleo final no farelo foi menor que na torta após a prensagem. Esse maior rendimento também foi observado por diversos autores (MORETTO & FETT, 1998; ERICKSON, 1995a).

Tabela 02: Porcentagem de óleo na soja em grão e após os processos extrativos.

Isolinha	% Óleo		
	Grão	Torta após prensagem	Farelo após extração com solvente
IBL	18,64 ± 0,07	14,01 ± 0,01	0,73 ± 0,04
IAL	18,19 ± 0,30	14,71 ± 0,03	1,78 ± 0,11

± Desvio Padrão

Na extração por prensagem a IBL teve 25% de seu conteúdo de óleo total extraído, enquanto que a IAL teve 19%. Ao final da extração por solvente, a IBL teve 96% de seu conteúdo de óleo total extraído e a IAL, teve 90,21%, apresentando assim um rendimento 6% maior para a IBL durante todo o processamento. Esse rendimento é interessante para a indústria em relação ao aumento do percentual total obtido na extração do óleo.

#### Processo de Refino

Durante o processo de extração, a diminuição do conteúdo de ácido linolênico foi de 20% e 33,6% para a IBL e IAL, respectivamente. Uma maior diferença na redução do conteúdo de ácido linolênico durante a extração e processamento do óleo, foi observada por GERD et al. (2007), e segundo este, essa diminuição proporciona uma melhoria na qualidade do produto final.

A Tabela 03 mostra a caracterização inicial dos óleos obtidos em cada etapa do processo de refino.

Tabela 03: Caracterização inicial dos óleos de soja

Características	IBL				IAL			
	Bru	Deg	Neut	Bran	Bru	Deg	Neut	Bran
Peróxidos (Meq/Kg óleo)	0,18b	0,70b	7,05a	1,66a	1,51 <sup>a</sup>	1,78a	7,10a	0,93 <sup>a</sup>
Acidez (mg KOH/g óleo)	0,97b	0,87b	0,09a	0,13a	1,31 <sup>a</sup>	1,21a	0,13a	0,12 <sup>a</sup>
Palmítico %	11,0a	11,1a	11,3a	10,9a	11,1 <sup>a</sup>	11,1a	11,1a	11,0a
Esteárico %	3,5a	3,6a	3,6a	3,5a	3,4b	3,2b	3,3a	3,46b
Oléico %	18,9a	18,6a	18,6a	18,8a	17,4b	17,3b	17,8a	17,3b
Linoléico %	62,7a	62,5a	61,9a	62,6a	59,9b	59,9b	60,0b	59,9b
Linolênico %	3,7b	3,6b	3,7b	3,6b	7,8 <sup>a</sup>	7,7a	7,8a	7,7 <sup>a</sup>
Hexanal (ppm)	-	-	-	2,91a	1,38	-	-	7,78 <sup>a</sup>
Umidade %	0,62	0,07	0	0	0,47	0,07	0	0

As médias seguidas por uma mesma letra na linha e entre os mesmos óleos, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Bru: Óleo Bruto; Deg: Óleo Degomado; Neut: Óleo Neutralizado; Bran: Óleo Branqueado.

Para os óleos bruto e degomado da IAL, o índice de peróxidos inicial foi significativamente superior ao encontrado para a IBL. Nos óleos neutralizado e branqueado as médias não diferiram entre si. O índice de peróxidos, em todos os óleos, exceto para os óleos neutralizados, apresentou valores abaixo de 5meq/kg óleo, que é o conteúdo máximo permitido pela legislação brasileira do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), (BRASIL, 2006).

Para o índice de acidez, os óleos bruto e degomado da IAL, apresentaram médias significativamente superiores a IBL. Os óleos neutralizado e branqueado não apresentaram diferenças entre as médias de acidez e os valores encontrados para estes óleos, são recomendados pela legislação brasileira do MAPA, estando abaixo de 0,2 mg de KOH/g de óleo (BRASIL, 2006). Isto é esperado, uma vez que na etapa de neutralização, os ácidos graxos livres, neutralizados por meio da reação com solução alcalina, são eliminados por meio de borras ou sabões (ERICKSON, 1995c).

O conteúdo de ácido palmítico não apresentou diferenças entre as médias para todos os tratamentos de ambas as isolinhas. Os óleos bruto degomado e branqueado da IBL apresentaram conteúdo de ácido esteárico e oléico superiores a IAL, enquanto que o conteúdo de ácido linoléico foi superior em todos os tratamentos para a IBL.

A concentração de ácido linolênico foi significativamente superior, em todos os tratamentos na IAL, em função da porcentagem inicial elevada de ácido linolênico, que se manteve após o processamento dos óleos. O desenvolvimento de genótipos de soja modificados geneticamente contendo baixa concentração de ácido linolênico tem gerado muito interesse para a indústria alimentícia, uma vez que o óleo obtido de tais genótipos não necessita de hidrogenação química (MOUNTS et al., 1994; GERD et al., 2007).

A partir da caracterização das isolinhas, conclui-se que, estas mantiveram ao longo do processo de extração e refino, diferenças significativas entre as concentrações de ácido linolênico. Essa elevada diferença no conteúdo de ácido linolênico permitiu a avaliação posterior por meio de testes acelerados, do efeito do conteúdo deste ácido, sobre a oxidação lipídica. A IBL apresentou melhores resultados, tanto no rendimento durante o processo de extração do óleo, quanto na estabilidade de sua fração lipídica durante as etapas de extração e refino do óleo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, L. Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – **SBRT**. Novembro, 2006. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br>>. Acesso em 20 maio 2007.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, IL, 4 ed. 1996.

BRASIL. Instrução Normativa nº49, de 22 de dezembro de 2006. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarlegislacao.do?operacao=visualizar&id=17544>>. Acesso em: 02 mai. 2007.

BUBECK, D. M.; FEHR, W. R.; HAMMOND, E. G. Inheritance of palmitic and stearic acid mutants of soybean. **Crop Science**. v.29, p.652-656, 1989.

DIEZ, R. Degomagem – Tendências e novas tecnologias. **Óleos e Grãos**, Brasil. 28:38-48, 1996.

ERICKSON, D.R. Overview of modern soybean processing and links between processes. In: **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap.5, p.56-64, 1995a.

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap.10, p.174-183, 1995b.

ERICKSON, D.R. Neutralization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap.11, p.184-202, 1995c.

ERICKSON, D.R. Bleaching/Adsorption treatment. In: **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.203-217, cap.12, 1995d.

GERD, J.; HARD, C.; FEHR, W.; WHITE, J. P. Frying Performance of *No-trans*, low-linolenic acid soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 84: p.557-563, 2007.

HILDEBRAND, D. & COLLINS, G., Manipulation of linolenat and other fatty acids in soybean oil. Soybean. **Research Documents Online**, 1998. Disponível em: <<http://www.ag.uiREC.edu/~stratsoy/research>>. Acessado em 18 mar. 2007.

MORETTO, E. & FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOUNTS, T. L.; WARNER, K.; LIST, G. R.; NEFF, W.E.; WILSON, R. F. Low linolenic acid soybean oils-Alternatives to frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.5, p,495-499, 1994.

PREGNOLATTO, W. & PREGNOLATTO, N. P. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 21-22; 42-43, 1985.

SNYDER, J. M.; FRANKEL, E. N.; WARNER, K. Headspace volatile analysis to evaluate oxidative and thermal stability of soybean oil. Effect of hydrogenation and additives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.63, n.8, p.1055-1058, 1986.

ULBERT, F. Static headspace gas chromatography in the analysis of oils and fats, In: **Lipids analysis in oils an fats**. Ed. HAMILTON, R. J. Blackie Academic and Professional, London, Liverpool, cap.3, p.59-85, 1998.

ULBERT, F & ROUBICEK, D. Evaluation of a static headspace gas chromatographic method for the determination of lipid peroxides. **Food Chemistry** v.46, p.137-141,1993.

## **CAPÍTULO 2**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMOXIDATIVA DE ÓLEOS BRUTO,  
DEGOMADO, NEUTRALIZADO E CLARIFICADO DE ISOLINHAS DE  
SOJA CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO  
LINOLÊNICO.**

## RESUMO

O ensaio de estufa ou Schaal tem por finalidade através do aumento da temperatura, acelerar o processo de oxidação de óleos vegetais para a monitoração das alterações que provocam a perda da estabilidade, e provocam o aparecimento de odores e sabores estranhos, perda da coloração, inativação de vitaminas entre outros. Medidas periódicas são realizadas para o acompanhamento da decomposição dos produtos primários e secundários de oxidação. O objetivo deste trabalho através do ensaio de estufa foi acompanhar a evolução da oxidação por meio de índice de peróxidos, acidez livre, composição de ácidos graxos e medida de voláteis (hexanal), de óleos contendo diferentes concentrações de ácido linolênico. Os resultados encontrados para análise de correlação entre as variáveis medidas, apontam uma correlação positiva entre índice de peróxidos e hexanal, devido à associação entre eles como produto primário e secundário respectivamente, das reações de oxidação. Outra correlação significativa associada entre hexanal e ácido linoléico se deve à sua formação como produto da oxidação a partir do ácido linolênico. A acidez livre apresentou pouca variabilidade entre as isolinhas e tratamentos devido a baixa umidade dos óleos. Tanto para o índice de peróxidos quanto para hexanal, o tempo de exposição em 60°C, provocou um aumento gradual em todos os óleos, não apresentando tendência a estabilidade. Os óleos provenientes da IAL foram em, sua maioria, mais instáveis que os da IBL, devido à diferença na concentração de ácido linolênico entre eles, o que pode ser atribuído à instabilidade do ácido linolênico no processo oxidativo. Por meio das variáveis medidas, observou-se uma ordem decrescente quanto à estabilidade oxidativa: óleo bruto > óleo degomado > óleo branqueado > óleo neutralizado. Conclui-se a partir destas observações que o conteúdo de ácido linolênico teve influência na perda da estabilidade para os óleos provenientes da IAL, cuja concentração de ácido linolênico é elevada. Os níveis de oxidação são crescentes durante a exposição ao aumento de temperatura e ainda para os estágios de refino. A maior estabilidade apresentada pelos óleos contendo menor concentração de

ácido linolênico é um fator positivo na substituição de óleos parcialmente hidrogenados.

## INTRODUÇÃO

A estabilidade do óleo é definida como sua resistência à oxidação (SMOUSE, 1995).

As alterações nos óleos e gorduras, e nos produtos que os contém, causadas por processos químicos, ocorrem com a participação de oxigênio. O processo de oxidação lipídica é responsável pela formação de sabores indesejáveis, que reduzem a qualidade e a vida de prateleira dos mesmos, além de produzir outros compostos com implicações nutricionais indesejáveis (FRANKEL & HUANG, 1994; ST ANGELO, 1996).

Entre os fatores que afetam a oxidação de lipídios, pode-se destacar a presença de insaturações e temperatura (NAWAR, 1985).

A estabilidade oxidativa é um parâmetro para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras, que depende, dentre uma série de fatores, da qualidade da matéria prima, das condições de processamento do óleo, bem como da forma de armazenamento do grão e do óleo. A determinação da estabilidade oxidativa é uma tentativa de prever a estabilidade de óleos e gorduras, realizada por meio de testes de oxidação acelerada, sob condições padronizadas. A aceleração do processo oxidativo mais utilizado e eficiente é por meio do aumento de temperatura (ANTONIASSI, 2001).

O monitoramento das alterações é feito por meio da medida de decomposição dos compostos primários da reação de oxidação lipídica, os hidroperóxidos, que são instáveis e se decompõem em produtos secundários (alcanos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, ácidos, etc.). Esta medida é feita por meio de índice de peróxidos, análise sensorial, análise de voláteis (pentanal, hexanal, 2,4 decadienal, etc.) entre outras (ROSS & SMITH, 2006).

O método de Schaal, conhecido também como teste de estufa, baseia-se no aumento de temperatura para aceleração do processo de oxidação. Como observado por MALCOLMSON et al. (1994), este não é um método padronizado, em virtude das diferenças entre os recipientes empregados, pelas áreas de exposição ao ar, além da variação nas equipes de análise, porém é muito utilizado devido à faixa de temperatura

empregada não afetar drasticamente a amostra, apresentando ainda menores limitações em relação a outros métodos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade oxidativa sob condição acelerada, com aumento de temperatura, em óleos contendo diferentes concentrações de ácido linolênico e em diferentes estágios de refino, por meio do índice de peróxidos, acidez livre, composição de ácidos graxos e análise de voláteis (hexanal).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Ensaio de estufa

A estabilidade dos óleos foi determinada por modificação do método de Schaal. Cerca de 20 gramas de óleo para cada um dos estágios de refino, correspondentes aos tratamentos, foram colocados em béqueres com capacidade para 100mL e selados com filme de PVC, sem adição de antioxidantes, e acondicionados em estufa à temperatura de  $60 \pm 1$  °C por 144 horas. Periodicamente (0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 horas), uma amostra de cada tratamento era recolhida e submetida a medições de índice de peróxidos, acidez livre, quantificação de ácidos graxos e compostos voláteis (hexanal) (JOYNER, 1938).

### Testes para a avaliação de oxidação

#### *Índice de peróxidos*

Realizado segundo as normas da AOCS Official Method Cd 8-53 (1996).

#### *Ácidos graxos livres*

Realizado segundo as normas da AOCS Official Method Ca 5a-40 (1996).

#### *Quantificação de ácidos graxos*

As análises foram adaptada de BUBECK et al. (1989) e realizadas utilizando um cromatógrafo gasoso, modelo GC-17A SHIMADZU, equipado com detector FID, usando uma coluna DB-Wax – J&W Scientific (30m x 0,25mm), com as seguintes condições cromatográficas: Temperatura do injetor 245 °C, do detector 280 °C e o aquecimento da coluna programado com temperatura inicial de 200 °C com elevação de 3 °C/min, até a temperatura final de 225 °C, o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio com fluxo de  $1,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e os resultados foram expressos em porcentagem de área relativa dos compostos. Cerca de 4 mg de óleo foram transferidas para tubos rosqueáveis, adicionados de 0,4 mL de metóxido de sódio 1M e colocados em banho maria a 30 °C, por 60 min. Posteriormente, foram

adicionados 1 mL de água ultra pura e 1,5 mL de hexano. As amostras foram agitadas e, após uma hora em repouso, a fase orgânica foi coletada, adicionada de sulfato de sódio anidro e em seguida, transferida para o frasco de análise. Um  $\mu\text{L}$  da amostra foi injetada no cromatógrafo.

### *Compostos Voláteis*

As análises de voláteis foram adaptadas de SNYDER et al. (1986), ULBERT et al. (1993) e ULBERT (1998). Foram realizadas utilizando headspace, através de um cromatógrafo gasoso, modelo GC-17A SHIMADZU, equipado com detector FID, usando uma coluna Carbowax – L&M (25m x 0,32mm). A temperatura programada inicial foi de 30 °C com elevação de 5 °C/min, até 80 °C e com 15 °C/min, até a temperatura final de 220 °C. O gás de arraste foi nitrogênio com fluxo de 1mL/min. Amostras contendo 1g de óleo de soja foram colocadas em frascos de 20 mL e seladas, após acondicionada em teste de estufa, foram aquecidas a 90°C por 20 min e 1,5 mL do gás foi injetado no cromatógrafo. A quantificação de hexanal (ppm) foi feita por meio de uma curva padrão, usando hexanal obtido da Sigma. Com a obtenção da equação da reta, utilizando a área fornecida pelo composto através das concentrações do padrão de hexanal, foi calculada a concentração de hexanal nas amostras.

### *Delineamento Experimental*

O experimento foi montado segundo um esquema de parcelas sub-subdivididas, tendo nas parcelas as isolinhas de soja (IBL e IAL), nas subparcelas os tratamentos, constituídos por cada um dos 4 estágios de refino, e nas sub-subparcelas os tempos, disposto em delineamento em blocos casualizados, com três repetições. As variáveis analisadas foram: índice de peróxidos, ácidos graxos livres, ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico e medida de hexanal.

Os dados foram analisados por meio de análises de variância, correlação, e de regressão. Para os fatores qualitativos as médias foram comparadas utilizando teste Tukey, adotando o nível de 5% de probabilidade. Para o fator quantitativo, os modelos foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão utilizando o teste

“t”, adotando o nível de 5% de probabilidade. As análises foram feitas utilizando os programas estatísticos SAS - Statistical Analysis System e SAEG - Sistema para Análises Estatísticas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Correlação entre as variáveis medidas*

A partir da correlação entre os dados obtidos por meio das variáveis medidas, como mostra a Tabela 01, no ensaio de oxidação acelerada, em todos os tempos e tratamentos, o índice de peróxidos apresenta uma correlação significativa a 1% de probabilidade entre os ácidos palmítico, esteárico, 5% com o ácido linoléico e 1% com hexanal. A associação entre o índice de peróxidos e os ácidos graxos é devida à formação de hidroperóxidos no estágio inicial da oxidação e de sua posterior decomposição em compostos secundários, como aldeídos voláteis, entre eles o hexanal (ROSS & SMITH, 2006).

A acidez livre apresentou uma correlação positiva com o índice de peróxidos e negativa com hexanal. Tal fato se deve a predisposição do ácido graxo livre de ser oxidado e reduzido em função de sua decomposição em compostos voláteis. Esta mesma correlação foi encontrada por ANS (1999) em óleos utilizados em frituras, como avaliação da qualidade durante o processo de fritura. Para óleos com alta concentração de ácidos graxos livres, é sabido que estes contribuem para o aumento oxidativo do óleo (AUGUSTIN et al., 1987)

Tabela 01: Coeficientes de correlação entre as variáveis quantificadas

	AGL	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico	Hexanal
Peróxidos	0,35**	-0,28**	-0,20**	-0,04	-0,19*	0,04	0,71**
AGL		0,15	-0,002	-0,18*	-0,09	0,16*	-0,41**
Palmítico			0,54**	0,19*	0,21**	0,02	-0,18
Esteárico				0,18*	0,27**	-0,03	-0,24*
Oléico					0,64**	-0,74**	-0,12
Linoléico						-0,77**	-0,28**
Linolênico							0,15

\*Significativo a 5% de probabilidade

\*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste "t".

Outra correlação negativa significativa evidenciada neste estudo foi entre o conteúdo de ácido linoléico e de hexanal. Esta observação se justifica, principalmente, pelo fato da formação de hexanal a partir da

oxidação do ácido linoléico, principal aldeído formado na reação de decomposição (ARAÚJO, 1994).

#### Estabilidade oxidativa

O resumo da análise de variância encontra-se no Quadro 01 do Apêndice A e os valores médios das isolinhas em cada estágio de tratamento durante 144 horas, para cada variável medida, estão apresentados no Quadro 02 do mesmo apêndice.

#### *Índice de Peróxidos*

Como apresentado no Quadro 02 do apêndice A, o óleo bruto durante a maior parte do período apresentou o mesmo índice de oxidação para ambas as isolinhas, exceto para os intervalos de tempos de 0 e 144 horas, nos quais a IAL foi superior. Para o óleo degomado e neutralizado, o índice de peróxidos foi maior para a IAL durante o intervalo de tempo avaliado. O mesmo comportamento foi seguido para o óleo branqueado nos períodos finais (96, 120 e 144 horas). O perfil em todos os óleos avaliados pode ser observado na Figura 01, por meio de regressão linear, com as respectivas equações ajustadas, evidenciando a dependência entre o tempo de exposição com o aumento do índice de peróxidos. O índice de peróxidos manteve um aumento gradual até o término das 144 horas, não apresentando tendência à estabilização para nenhum dos óleos, este mesmo comportamento foi observado por GARCIA et al. (2005) e WARNER & FRANKEL, (1985), para óleos vegetais acondicionados em estufa a 60°C, principalmente quando não adicionados de antioxidantes.

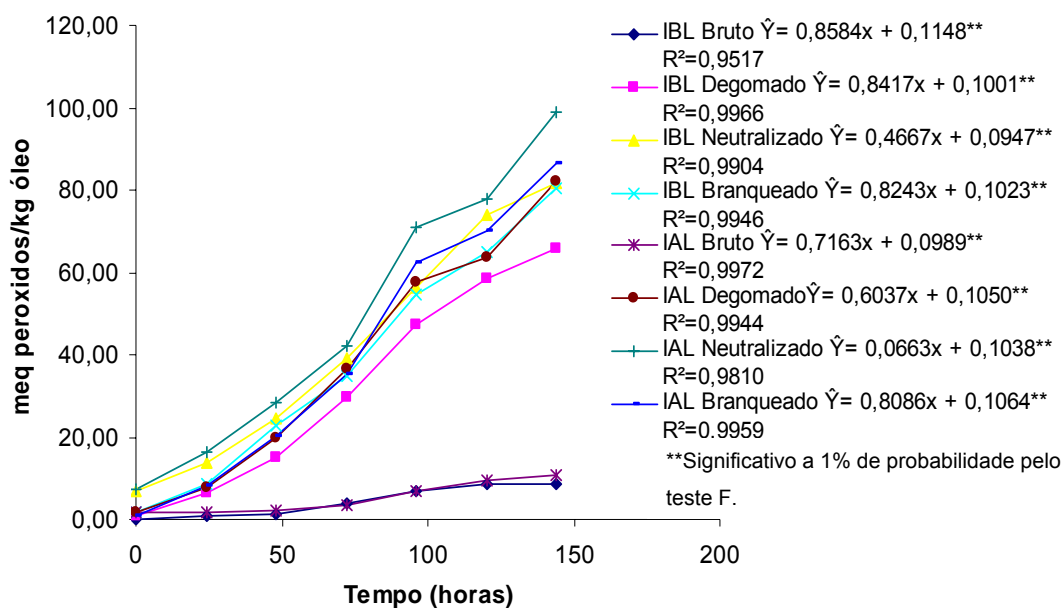


Figura 01. Comportamento dos óleos bruto, degomado, neutralizado e branqueado quanto ao índice de peróxidos, submetidos a teste de estufa a 60 °C, por 144 horas.

A diferença significativa para a maior oxidação da IAL, entre os estágios de refino, se deve principalmente ao seu elevado conteúdo de ácido linolênico, sendo este o precursor mais importante na deterioração de óleos, característica atribuída a instabilidade devido o número de insaturações (FATEMI & HAMMOND 1980).

Durante a maior parte do intervalo de tempo avaliado, por meio do índice de peróxidos, observou-se entre os estágios de refino uma ordem decrescente quanto à estabilidade oxidativa: óleo bruto > óleo degomado > branqueado > neutralizado. É conhecido que o processo de refino diminui a estabilidade oxidativa dos óleos em função das perdas de seus componentes iniciais em cada um dos estágios de refino. De acordo com KWON & BROWN (1984), por meio da incubação de amostras óleo de soja a 60°C em diversos estágios de refino, a degomagem reduz significativamente a estabilidade oxidativa, seguida pelo refino alcalino, branqueamento e desodorização. JUNG et al., (1989), avaliando a perda de tocoferóis e fosfolípidios durante o refino, observaram que o óleo branqueado é mais instável que o neutralizado, seguido pelo degomado, desodorizado e óleo

bruto. Essa diferença entre os estágios de refino e a seqüência de estabilidade para os mesmos, pode ser explicada pelo processo de refino utilizado, bem como no preparo e acondicionamento das amostras em testes acelerados com aumento de temperatura, como descrito por MALCOLMSON et al. (1994).

### Acidez Livre

No Quadro 02, do apêndice A, por meio dos valores médios entre os tratamentos e as isolinhas, a acidez livre para os óleos bruto e degomado durante as 144 horas foi maior para a IAL. Para os óleos neutralizado e branqueado as médias de acidez não diferiram estatisticamente entre si. O comportamento dos óleos bruto e degomado entre os tratamentos estudados, ora apresentaram média estatisticamente superior para o óleo bruto ora as médias não diferiram entre si ao longo do tempo. Entretanto, para os óleos neutralizados e branqueados, as médias não diferiram entre si durante a maior parte do tempo, e foram inferiores aos demais óleos. A pouca variabilidade entre os valores é exemplificada na Figura 02, que mostra o percentual de ácidos graxos livres dos óleos durante o armazenamento em estufa:

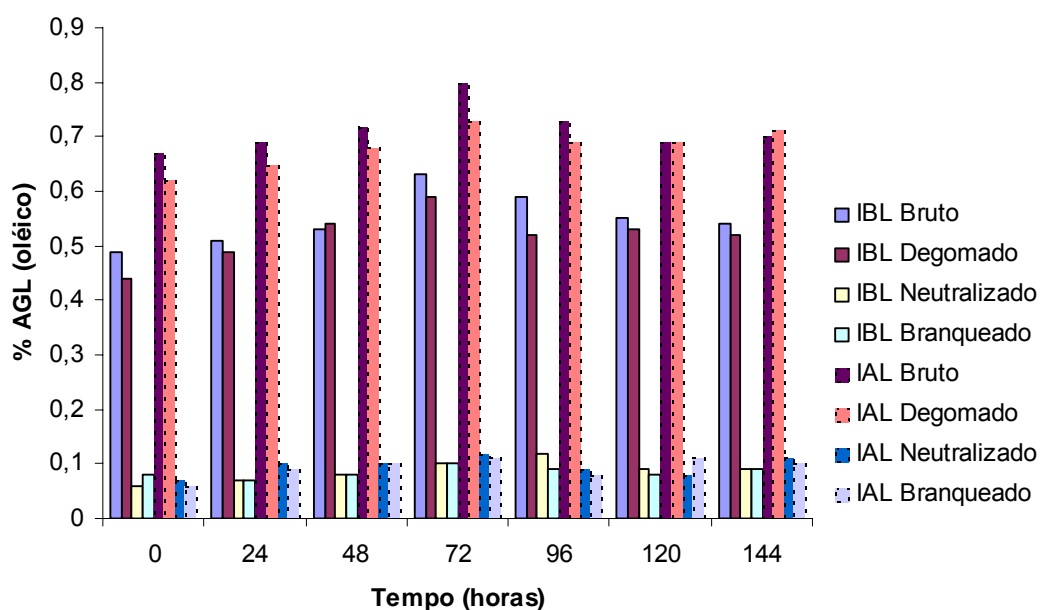


Figura 2: Percentual de ácidos graxos livre de óleos bruto, degomado, neutralizado e clarificado submetidos ao teste em estufa a 60°C, por 144 horas.

Para os óleos neutralizados e branqueados, devido ao processo de refino a que foram submetidos, a perda significativa de umidade nestes tratamentos, contribuiu para a pouca variabilidade na concentração de ácidos graxos livres durante o período de armazenamento, uma vez que o aumento da acidez livre pode ser causado pela rancidez hidrolítica, influenciada pela presença de umidade (BARRERA-ARELLANO, 1993).

### *Ácidos graxos*

Os valores médios para a concentração dos ácidos graxos são encontrados no Quadro 2 do apêndice A. As concentrações de ácido oléico e linoléico para a IBL foram superiores em relação a IAL, em todos os intervalos de tempo, preservando a característica inicial quanto ao percentual desses ácidos graxos. O mesmo se manteve para os estágios de refino e para as isolinhas, onde as médias não diferiram entre si no período avaliado. O conteúdo de ácido linolênico se manteve estatisticamente superior para os óleos obtidos da IAL durante as 144 horas. Como observado na Figura 03, e as médias entre os tratamentos para ambas as isolinhas não apresentaram diferença significativa até 120 horas de exposição, após esse período as médias dos óleos bruto e neutralizado das duas isolinhas foram estatisticamente iguais e inferiores as médias dos demais tratamentos. A diminuição do conteúdo de ácido linolênico dos óleos neutralizados indica seu maior potencial de oxidação, confirmado pelo elevado índice de peróxidos.

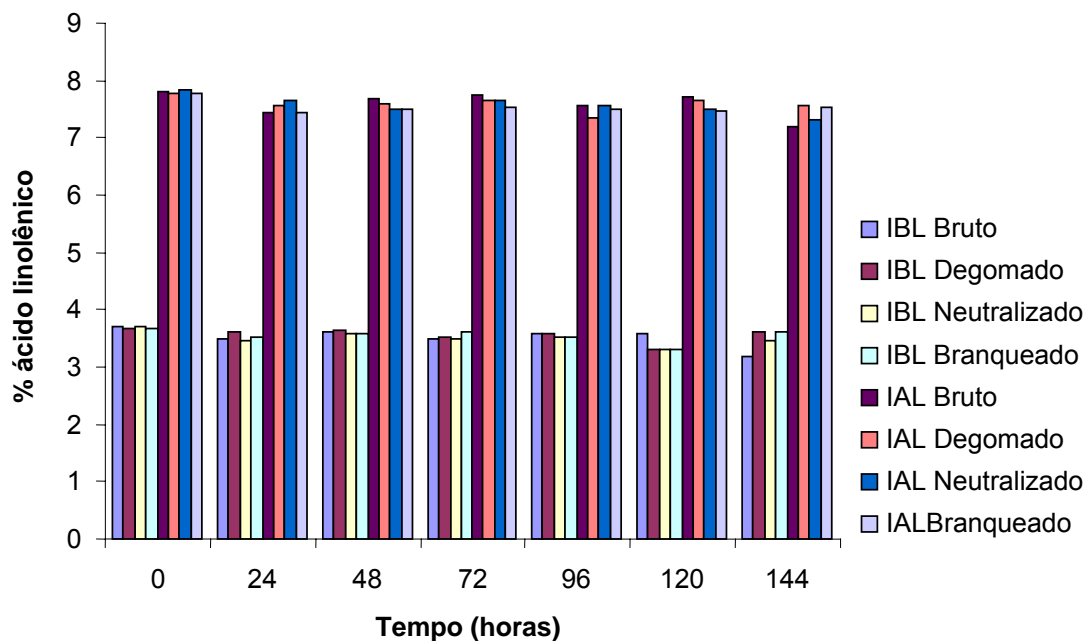


Figura 03: Porcentagem de ácido linolênico para os óleos bruto, degomado, neutralizado e clarificado dos genótipos avaliados, armazenados em estufa a 60°C por 144 horas.

### Hexanal

Como observado na Tabela 02, a concentração de hexanal sofre um aumento gradativo durante o tempo de armazenamento. Para o óleo bruto, a IAL apresentou uma pequena quantidade de hexanal no tempo inicial, que não se manteve durante o restante do período avaliado. Para a IBL, apenas no tempo final de 144 horas foi observada uma quantidade de hexanal inferior aos demais tratamentos, neste período de tempo. Para o óleo degomado não houve diferença significativa entre as isolinhas ao longo do tempo e em relação aos demais tratamentos sua concentração foi inferior. O óleo neutralizado no período final apresentou para a IAL uma concentração significativamente maior que a IBL, e menor concentração em relação ao óleo branqueado. Quanto ao óleo branqueado o comportamento da medida de hexanal foi instável, no período inicial a concentração entre as isolinhas não diferiu, durante o intervalo de 48 horas a IBL apresentou uma maior concentração, porém, na seqüência de 96 a 144 horas a IAL foi superior.

Tabela 02: Medida de hexanal para os óleos bruto, degomado, neutralizado e branqueado das isolinhas, armazenados em estufa durante 144 horas.

Trat	Hexanal (ppm)*							
	Tempo (horas)							
	0		48		96		144	
IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	
Bru	-	1,38	-	-	-	-	21,07	-
Deg	-	-	0,56aC	5,14aB	36,57aB	30,37aB	63,57aC	82,26aC
Neut	-	-	64,39aB	64,26aA	37,55aB	52,62aB	91,96bB	332,80aB
Bran	2,91aA	7,78aA	137,44aA	5,19bB	74,21bA	189,81aA	148,73bA	479,28aA

As médias seguidas por uma mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna para cada intervalo de tempo e tratamento, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Trat.= Tratamento Bru= óleo bruto; Deg= óleo degomado; Neut= óleo neutralizado e Bran= óleo branqueado;

\*Obtido através da equação:  $y = 955,5x + 3408,7$ ;  $R^2 = 0,991$

O aumento gradativo de voláteis, em óleos acondicionados em estufa a temperaturas entre 50 e 60°C foi observado por diversos autores (MOUNTS et al., 1994; NELF et al., 1992; SNYDER & MOUNTS, 1990). Em óleo de soja refinado e desodorizado avaliado com conteúdo de 8,1% de ácido linolênico, por SNYDER & MOUNTS (1990), para concentração de hexanal o valor encontrado para 96 horas é similar ao valor encontrado neste estudo para a IAL ao final de 144 horas, esta diferença se deve principalmente às condições amostrais e condições cromatográficas de ambos, como evidenciado por MALCOLMSON et al. (1994), a falta de padronização neste teste, limita as associações, porém não impede que estas sejam abordadas, visto que a evolução da variável medida tende a seguir um mesmo perfil oxidativo.

Por meio da correlação significativa entre hexanal e a concentração de ácido linoléico, devido às suas dependências quanto ao mecanismo de oxidação, e se levado em consideração sua concentração, o maior valor de hexanal em todos os tempos seria esperado para a isolinha IBL. Devido a maior concentração de ácido linoléico apresentada por esta isolinha. Entretanto como observado por NELF et al. (1992) e GRAY (1978), a formação de voláteis é afetada por todos os ácidos graxos insaturados, o que confirma a maior estabilidade dos óleos com menor concentração de ácidos graxos polinsaturados. A estabilidade de óleos com baixas

concentrações de ácido linolênico tem sido avaliada por diversos autores, através de medida de compostos voláteis. Como observado nestes estudos, quanto menor a concentração, maior a resistência à oxidação. GERD et al. (2007), ao avaliar óleos contendo 1% de ácido linolênico, observou que a alta estabilidade apresentada por estes óleos é uma alternativa em substituição aos óleos parcialmente hidrogenados usados nos processos de frituras ou para outros fins, devido aos impactos negativos causados pelo processo de hidrogenação.

Assim, a partir das observações feitas por meio do aumento de temperatura, conclui-se que, o ácido linolênico teve influência na perda da estabilidade para os óleos provenientes da IAL, cuja concentração de ácido linolênico é mais elevada. Os níveis de oxidação são crescentes durante a exposição ao teste acelerado com aumento de temperatura e ainda para os estágios de refino, que se mostram menos estáveis com as perdas de seus componentes naturais ao longo do processo. Os óleos contendo menor concentração de ácido linolênico apresentaram uma maior estabilidade durante o teste, sendo este, um fator positivo na substituição de óleos parcialmente hidrogenados.

Entretanto, outros testes podem ser realizados para verificar as condições de estabilidade do óleo, durante a armazenagem. Entre estes testes pode-se destacar a perda da estabilidade pela influência da luz radiante, que segundo a literatura, é um dos mais significativos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANS, V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N. Avaliação da Qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.19, n.3, p.413-419, 1999.

ANTONIASI, R. Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. v.19, n.2, p.353-380, 2001.

AOCS, **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, IL, 4ed. 1996.

ARAÚJO, J. M. A. **Oxidação de Lipídios**. 1ed. Viçosa: Imprensa Universitária, p.2-22, 1994.

AUGUSTIN, M. A.; ASAP, T.; HENG, L. K. Relationships between measurements of fat deterioration during heating and frying in RBD olein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 64, p. 1670-1675, 1987.

BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em óleos e gorduras. **Óleos e Grãos**, n.6, p. 10-13, 1993.

BUBECK, D. M.; FEHR, W. R.; HAMMOND, E. G. Inheritance of palmitic and stearic acid mutants of soybean. **Crop Science**. v.29, p.652-656, 1989.

FATEMI, S. H. & HAMMOND, E. G. Analysis of oleate, linoleate, and linolenate hydroperoxides in oxidized ester mixtures. **Lipids**. v. 15, p.379-385, 1980.

FRANKEL, E. N. & HUANG, S. W. Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.71, n.3, p.255-259, 1994.

GARCIA, J. O.; JUÁREZ, L. A. M.; MEZA, N. G.; RODRIGUEZ, J. A. N. Optimisation of bleaching conditions for soybean oil using response surface methodology. **Food Technology International**. v.11, n.6, p.443-449, 2005.

GERD, J.; HARD, C.; FEHR, W.; WHITE, J. P. Frying performance of *no-trans*, low-linolenic acid soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 84: p.557-563, 2007.

GRAY, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 55, p.538-546, 1978.

JOYNER, N, T, and J. E. McINTYRE. **Oil and Soap**. v.15, p.184, 1938.

JUNG, M. Y.; YOON, S. H.; MIN, D. B. Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.66, n.1, p.118-120, 1998.

KWON, T. W. & BROWN, H. G. Oxidative stability of soybean oil at different stages of refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.61, n.12, p,1843-1846, 1984.

MALCOLMSON, L. J.; VAISEY-GENSER, M.; PRZYISKI, R.; ESKIN, N. A. M. Sensory stability of canola oil: Present status of shelf life studies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.71, n.4, p.435-440, 1994.

MOUNTS, T. L.; WARNER, K.; LIST, G. R.; NEFF, W.E.; WILSON, R. F. Low linolenic acid soybean oils-Alternatives to frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.5, p,495-499, 1994.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 2ed. New York; Marcel Dekker, p.139-244,1985..

NELF, W. E.; SELKE, E.; MOUNTS, T. L.; RINSCH, W.; FRANKEL, E. N.; ZEITOUN, M. A. M. Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.69, n.2, p.111-118,1992.

ROSS, C. F. & SMITH, D. M. Use of volatiles as indicators of lipid oxidation in muscle foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. V.5, p.18-24, 2006.

SAEG – SISTEMA PARA ANÁLISES ESTATÍSTICAS, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes – UFV – Viçosa, 2007.

SAS - Statistical Analysis System, Version 8.1:SAS Institute Inc., Cary, NC, 2001.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat containing foods**. Champaign, IL: AOCS, p.17, 1995.

SNYDER, J. M. & MOUNTS, T. L. Analysis of vegetable oil volatiles by multiple headspace extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.67, n.11, p.800-803, 1990.

SNYDER, J. M.; FRANKEL, E. N.; WARNER, K. Headspace volatile analysis to evaluate oxidative and thermal stability of soybean oil. Effect of hydrogenation and additives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.63, n.8, p.1055-1058, 1986.

ST ANGELO, A. J. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.36, n.3, p.175-224, 1996.

ULBERT, F. & ROUBICEK, D. Evaluation of a static headspace gas chromatographic method for the determination of lipid peroxides. **Food Chemistry**. v.46, p.137-141, 1993.

ULBERT, F. Static headspace gas chromatography in the analysis of oils and fats, In: **Lipids analysis in oils an fats**. Ed. HAMILTON, R. J. Blackie Academic and Professional, London, Liverpool, cap.3, p.59-85, 1998.

WARNER, K. & FRANKEL, E. N. Flavor stability of soybean oil based on induction periods for the formation of volatile compounds by chromatography, **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.2, n.1, p.100-103, 1985.

## **CAPÍTULO 3**

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE FOTOXIDATIVA DE ÓLEOS BRUTO,  
DEGOMADO, NEUTRALIZADO E CLARIFICADO DE ISOLINHAS DE  
SOJA CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO  
LINOLÊNICO.**

## RESUMO

A fotoxidação é uma das alterações mais severas aos produtos contendo lipídios, promovida pela radiação através de fotossensibilizadores, que dão origem ao oxigênio singlete, que por sua vez reage diretamente com as duplas ligações formando hidroperóxidos. Os produtos formados são associados à decomposição dos compostos de oxidação lipídica, (hidroperóxidos, álcoois, ésteres, aldeídos entre outros) que por sua vez são organolepticamente detectáveis caracterizando o fenômeno da rancidez. A partir do ensaio de fotoxidação acelerada, conduzido em câmara de luz com intensidade luminosa de 8370 lux, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade de óleos obtidos de isolinhas contendo diferentes concentrações de ácido linolênico, por meio de medida de índice de peróxidos, acidez livre, composição em ácidos graxos e medida de voláteis (hexanal). A medida de hexanal apresentou correlação significativa com a maioria das variáveis medidas. O índice de peróxidos aumentou linearmente ao longo de 144 horas de fotoxidação para todos os óleos. O óleo mais oxidado fora o óleo neutralizado correspondente a IAL e o menos oxidado, o óleo bruto correspondente a IBL. Para nenhum dos óleos avaliados foi percebido uma tendência à estabilidade, de forma que para todos os tratamentos o comportamento é instável. O conteúdo de ácido linolênico apresentou diferenças entre as isolinhas durante o período de 144 horas de armazenamento em câmara de luz e apesar das perdas de ambas, estas não foram significativas. Em todos os tratamentos e para ambas as isolinhas, o aumento de hexanal foi gradativo ao longo do tempo de exposição à luz. Devido aos desvios quanto ao perfil oxidativo no período de 144 horas não se permitiu estabelecer uma ordem gradual de oxidação. Com isso conclui-se que a deterioração da fração lipídica, por meio de fotoxidação, para as isolinhas avaliadas não apresentou nenhuma relação com o conteúdo de ácidos graxos insaturados, entre eles o ácido linolênico, sendo o efeito deletério da fotoxidação indiferente ao conteúdo de ácidos graxos insaturados.

## INTRODUÇÃO

A principal causa da degradação de óleos e gorduras é conhecida como rancidez, associada à formação de produtos organolepticamente detectáveis, devido à ocorrência dos produtos de oxidação lipídica, que favorecem o aparecimento de odores e sabores estranhos, além da perda da coloração, inativação de vitaminas entre outros. A fotoxidação em óleos e gorduras insaturadas é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores, clorofila, mioglobina, riboflavina, entre outros, que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível ou UV próximo e a transferem para o oxigênio triplete, gerando o estado singlete, mais reativo. O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos, que por degradação posterior originam compostos secundários, aldeídos, álcoois, entre outros (BERGER & HAMILTON, 1995).

Vários testes como índice de peróxidos e análises cromatográficas na identificação de compostos voláteis, têm sido usados na determinação do estágio de oxidação lipídica, providenciando informações úteis quanto a resistência à oxidação, medidos através de testes em condições aceleradas (COPPIN & PIKE, 2001).

O acondicionamento de amostras de óleos vegetais em câmaras de luz fluorescentes, produz em poucas horas aumentos significantes no índice de peróxidos, tal aumento é gradual em virtude do tempo de exposição, bem como da intensidade luminosa (MOSER et al., 1965).

Com este trabalho objetivou-se avaliar a estabilidade oxidativa sob condição acelerada, com aumento da intensidade luminosa, em câmara de luz, de óleos de soja contendo diferentes concentrações de ácido linolênico e em diferentes estágios de refino. A medida da estabilidade oxidativa foi monitorada por meio de índice de peróxidos, acidez livre, composição de ácidos graxos e análise de voláteis (hexanal).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Câmara de Luz*

Foi construída uma câmara de luz, adaptada de SIQUEIRA (1998) e MOSER (1965) para o acondicionamento das amostras para o teste acelerado de fotoxidação. Constituída de um compartimento retangular com dimensões 80x35x60cm de alvenaria. Em seu interior foram colocadas 6 lâmpadas fluorescentes, com potência de 20 W, sendo 3 dispostas na parte superior e 3 dispostas na parte inferior da câmara, cuja intensidade luminosa foi de 8370 lux, como mostra a Figura 01.



Figura 01: Câmara de Luz - vista externa e interna

### *Ensaio em câmara de Luz*

Cerca de 20 gramas de óleo para cada um dos estágios de refino, foram colocados em béqueres com capacidade para 50mL e selados com papel filme, sem adição de antioxidantes, e acondicionados em câmara de luz, com temperatura média no interior da câmara de  $39^{\circ}\text{C} \pm 1$  por 144 horas. Periodicamente (0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 horas), uma amostra de cada tratamento foi recolhida e submetida a medições de índice de peróxidos, acidez livre, quantificação de ácidos graxos e compostos voláteis (hexanal).

Testes para a avaliação de oxidação

*Índice de peróxidos*

Realizado segundo as normas da AOCS Official Method Cd 8-53 (1996).

*Ácidos graxos livres*

Realizado segundo as normas da AOCS Official Method Ca 5a-40 (1996).

*Quantificação em ácidos graxos*

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa, adaptada de BUBECK et al. (1989), como descrito no capítulo anterior.

*Compostos Voláteis*

As análises de voláteis foram adaptadas de SNYDER et al. (1986), ULBERT et al. (1993) e ULBERT (1998), como descrito no capítulo anterior.

*Modelo Estatístico*

O experimento foi montado segundo um esquema de parcelas sub-subdivididas, tendo nas parcelas as isolinhas de soja (IBL e IAL), nas subparcelas os tratamentos, constituídos por cada um dos estágio de refino, e nas sub-subparcelas os tempos, dispostos em delineamento em blocos casualizados, com três repetições. As variáveis analisadas foram: índice de peróxidos, ácidos graxos livres, ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico e medida de hexanal.

Os dados foram analisados por meio de análises de variância, correlação, e de regressão. Para os fatores qualitativos as médias foram comparadas utilizando teste Tukey, adotando o nível de 5% de probabilidade. Para os fatores quantitativos, os modelos foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão utilizando o teste “t”, adotando o nível de 5% de probabilidade. As análises foram feitas utilizando os programas estatísticos SAS-Statistical Analysis System e SAEG – Sistema para Análises Estatísticas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 01 mostra a correlação entre as variáveis medidas (índice de peróxidos, ácido graxo livre (AGL), palmítico, esteárico, oléico, linoléico, linolênico e hexanal), obtidas durante o ensaio de fotoxidação acelerada, em todos os tempos e tratamentos, verifica-se todas as variáveis, exceto AGL e ácido linolênico, apresentaram correlação significativa com hexanal. O índice de peróxidos apresentou correlação negativa com os ácidos, palmítico, esteárico e oléico e positiva com hexanal, comportamento associado a sua formação primária a partir da estimulação pela luz, que posteriormente afeta sua decomposição em outros compostos, entre eles, em aldeídos. A acidez livre não se correlacionou com nenhuma variável indicativa de oxidação, sendo, portanto pouco influenciável neste estudo, quanto ao processo fotoxidativo. NEFF et al. (1993), também observou correlações semelhantes entre hexanal e ácidos graxos insaturados, e atribuiu que, a formação de voláteis foi afetada por todos os tipos de ácidos graxos insaturados, suas interações e pela estrutura do triglicerídeo.

Tabela 01: Coeficientes de correlação para variáveis medidas através de fotoxidação em câmara de luz por 144 horas.

	AGL	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico	Hexanal
Peróxidos	-0,04	-0,43**	-0,27**	-0,27**	-0,14	0,02	0,56**
AGL		0,19*	0,08	-0,03	-0,13	0,17*	-0,14
Palmítico			0,49**	0,39**	0,42**	-0,24**	-0,25*
Esteárico				0,46**	0,53**	-0,38**	-0,41**
Oléico					0,66**	-0,70**	-0,34**
Linoléico						-0,81**	-0,25*
Linolênico							0,15

\*Significativo a 5% de probabilidade

\*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste 't'.

As demais associações significativas necessitam de investigações mais cautelosas para melhor descrevê-las.

## Estabilidade Oxidativa

O resumo da análise de variância encontra-se no Quadro 01 do Apêndice B, juntamente com o quadro dos valores médios das isolinhas em cada estágio de tratamento durante o intervalo de tempo estudado.

### *Índice de Peróxidos*

A partir da comparação entre as isolinhas durante o intervalo de tempo estudado para cada óleo, como apresentado no Quadro 02 (apêndice B), nota-se que o índice de peróxidos para os óleos neutralizado e branqueado não apresentaram uma tendência estável para uma ou outra isolinha. No óleo degomado apenas no intervalo de 24 horas a IAL apresentou uma média de índice de peróxidos maior que a IBL, no restante do tempo as médias não diferiram. Para o óleo neutralizado até o intervalo de 48 horas e no intervalo de 120 horas as médias não apresentaram diferenças entre as isolinhas, entretanto entre 72 e 96 horas a média para a IAL foi superior no intervalo de 144 horas. Para o óleo bruto a partir de 24 horas de armazenamento o índice de peróxidos para a IAL foi significativamente superior. Apesar da diferença no conteúdo dos ácidos graxos insaturados entre as isolinhas, não foram encontradas diferenças estáveis entre elas.

Como observado na Tabela 02, as diferenças entre os tratamentos para as isolinhas estudadas, o óleo neutralizado mantém um índice de peróxidos superior aos demais tratamentos, durante a maioria do intervalo de tempo.

Tabela 02: Índice de peróxidos (meq/kg óleo) de óleos bruto, degomado neutralizado e clarificado das isolinhas 01 e 02 armazenados em câmara de luz por 144 horas.

IBL							
Tratamento	Tempo (horas)						
	0	24	48	72	96	120	144
1	0,18B	9,26C	20,39B	30,37C	35,57C	49,39B	46,39C
2	0,70B	11,42BC	21,86B	32,45AB	43,52A	50,47B	60,41B
3	7,05A	17,60A	26,81 <sup>a</sup>	34,57A	45,42A	57,98A	71,67 <sup>a</sup>
4	1,66B	12,95B	21,38B	30,38B	39,47B	48,79B	62,48B

IAL							
Tratamento	Tempo (horas)						
	0	24	48	72	96	120	144
1	1,51B	14,01B	22,83B	34,45B	44,17B	52,51B	62,85 <sup>a</sup>
2	1,78B	14,63B	23,47B	33,29BC	41,88B	52,32B	58,96B
3	7,10A	17,99A	28,98 <sup>a</sup>	41,78A	50,05A	56,36A	62,97 <sup>a</sup>
4	0,93B	12,01B	21,52B	30,87C	37,07C	48,92C	58,50B

As médias seguidas por uma mesma letra na coluna para cada intervalo de tempo, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

1= óleo bruto; 2= óleo degomado; 3= óleo neutralizado e 4= óleo branqueado

Entre os tratamentos, torna-se inviável estabelecer uma ordem quanto à estabilidade entre eles.

Como pode ser observado nas Figuras 02 e 03, é nítida a perda da pigmentação para ambas as isolinhas. Entretanto, apesar de não significativo em todos os intervalos de tempo, para o óleo branqueado da IAL, os valores para índice de peróxidos foram inferiores aos demais tratamentos. Diferentemente do observado para IBL, em que os menores valores são encontrados para o óleo bruto. Segundo BERGER & HAMILTON (1995), a formação de oxigênio singlete na reação de fotoxidação, é dependente de fotossensibilizadores (clorofilas, feofitinas, mioglobinas, porfirinas entre outros), a perda destes compostos durante o processo de branqueamento, tende a aumentar a estabilidade oxidativa de óleos submetidos à fotoxidação. Entretanto neste estudo, não foram encontradas grandes diferenças entre os estágios de refino.

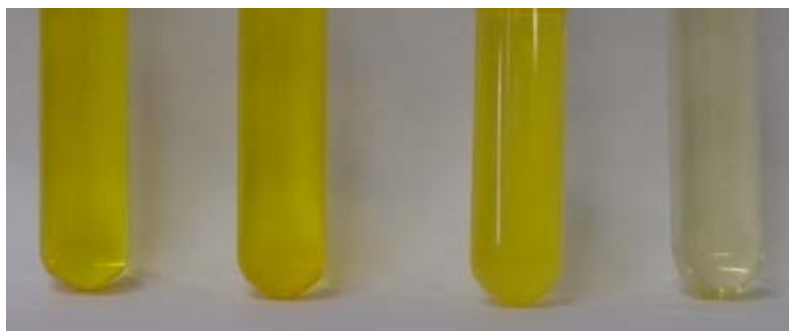


Figura 02: Óleo bruto, degomado, neutralizado e branqueado da IBL



Figura 03: Óleo bruto, degomado neutralizado e branqueado da IAL

A Figura 04 apresenta a variação do índice de peróxidos ao longo de 144 horas de exposição à luz para os óleos bruto, degomado, neutralizado e clarificado das isolinhas 1 e 2.

O índice de peróxidos aumentou linearmente ao longo de 144 horas de fotoxidação para todos os óleos. Esse mesmo comportamento foi observado por diversos autores, COPPIN e PIKE (2001), SIQUEIRA (1998) e MOUNTS et al. (1994). Observa-se que o aumento do tempo de exposição à luz aumenta a oxidação dos óleos. De acordo com SATTAR & DEMAN (1975), no mecanismo de oxidação fotoquímica, a quantidade de hidroperóxidos formada é proporcional ao total da quantidade luz absorvida e que quando as luzes estão apagadas não há acúmulo de hidroperóxidos.

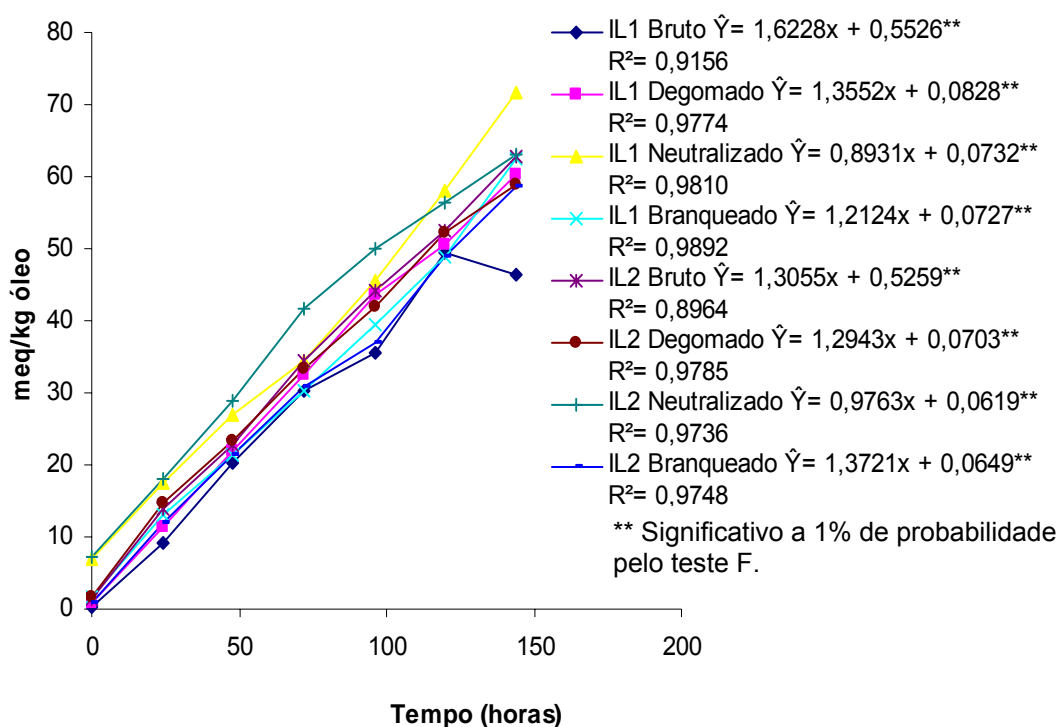


Figura 04: Índice de peróxidos para óleos bruto, degomado, neutralizado e branqueado das isolinhas 1 e 2, armazenadas em câmara de luz, por 144 horas.

O óleo mais oxidado fora o óleo neutralizado correspondente a IAL e o menos oxidado, o óleo bruto correspondente a IBL. A pouca variabilidade em torno dos tratamentos e do conteúdo de ácido linolênico entre as isolinhas pode ser explicada através do efeito deletério causado pela luz, na estabilidade de óleos vegetais, percebido pelo aumento significativo do índice de peróxidos em poucas horas de exposição (MOSER et al., 1965).

#### Acidez livre

Os valores médios para a acidez livre encontram-se no Quadro 2, do apêndice B. A média de acidez livre foi superior para a IAL nos óleos bruto e degomado durante todo o intervalo de 144 horas. Para os óleos neutralizados e branqueados as médias não diferiram durante a maior parte do período avaliado. Entre os tratamentos como observado na Figura 05, estes se apresentam agrupados de acordo com os valores médios de acidez, apresentando os menores valores tem-se: IBL neutralizado, IBL

branqueado, IAL neutralizado e IAL branqueado, com valores médios pouco mais elevados IBL bruto e IBL degomado e por fim IAL bruto e IAL degomado. Os valores elevados para os óleos bruto e degomado são devido ao estágio de refino em que estes se encontram, onde seus ácidos graxos livres não foram removidos. A pouca variabilidade durante o tempo, entre os tratamentos, se reflete principalmente à baixa umidade em estes se encontraram ao iniciar o experimento.

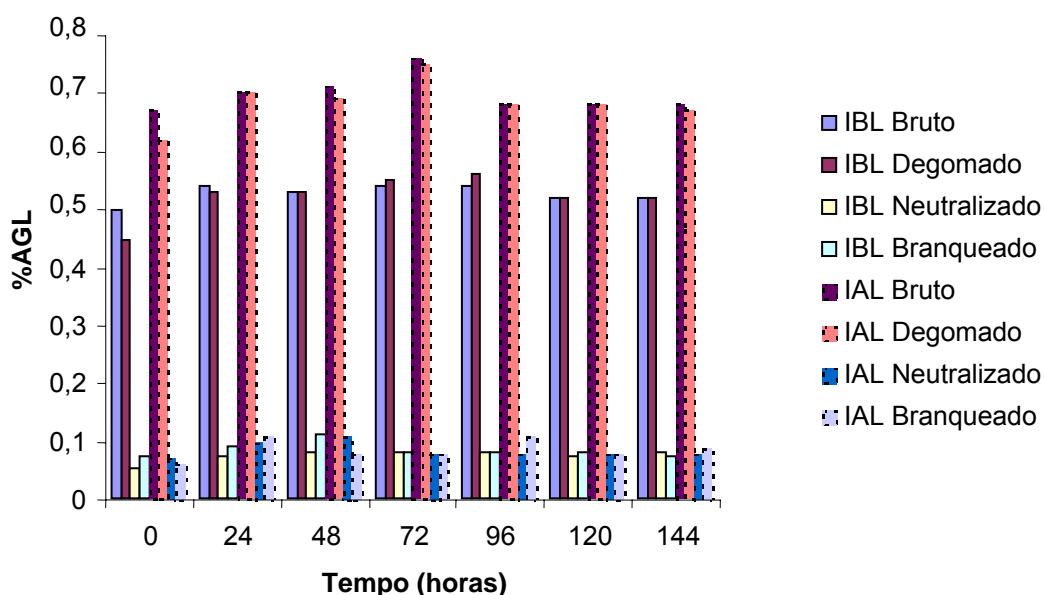


Figura 05: Porcentagem de ácidos graxos livres para óleos bruto, degomado, neutralizado e clarificado das isolinhas 1 e 2, armazenadas em câmara de luz por 144 horas.

### Ácidos graxos

Os valores médios correspondentes a medida de ácidos graxos (palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico), se encontram no Quadro 2 do apêndice B. Os ácidos oléico e linoléico apresentaram uma concentração maior para a IBL em todos os tratamentos, esta se manteve durante o intervalo de 144 horas. Entre os tratamentos as médias das concentrações não diferiram entre si durante o período de armazenamento, entretanto o óleo neutralizado da mesma isolinha apresentou uma concentração inferior, que ao ser contrastado com o índice de peróxidos, conseqüentemente, foi o que exibiu um maior índice oxidativo. Para o

conteúdo de ácido linolênico, como mostra a Figura 06, a diferença entre as isolinhas se manteve até o final das 144 horas de armazenamento em câmara de luz, apesar das perdas de ambos, estas não foram significantes. Estas perdas podem ser justificadas pela constante formação de hidroperóxidos através da intervenção da luz (SATTAR & DEMAN, 1975).

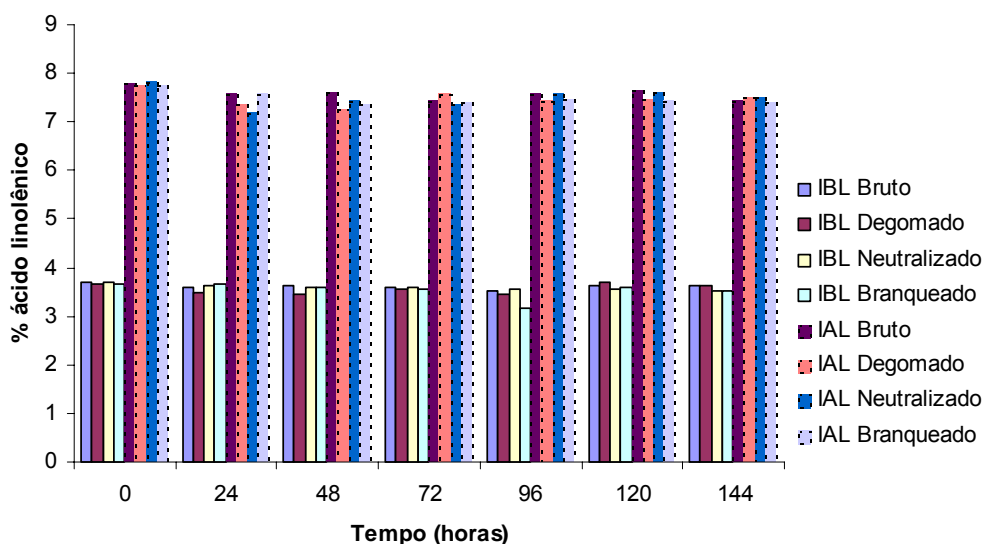


Figura 06: Porcentagem de ácido linolênico para óleos bruto, degomado neutralizado e branqueado das isolinhas 1 e 2 armazenadas em câmara de luz por 144 horas.

### Hexanal

As médias referentes a medida de hexanal, se encontram na Tabela 03 e como observado apenas ao final de 144 horas de armazenamento em câmara de luz, as médias de hexanal para os óleos bruto, degomado e branqueado da IAL foram superiores a IBL, sendo que para o óleo neutralizado, as médias entre as isolinhas não diferiram. Ao comparar a evolução de hexanal entre os tratamentos, a maior concentração é apresentada pelo óleo branqueado. No intervalo de 144 horas é possível apresentar uma seqüência decrescente quanto a medida de hexanal para IBL: óleo bruto e branqueado > óleo neutralizado > óleo degomado. Para IAL tem-se: óleo branqueado > óleo bruto > óleo neutralizado e degomado.

Esta mesma dificuldade em se estabelecer uma ordem oxidativa em óleos submetidos à fotoxidação, mesmo contendo diferentes concentrações

de ácido linolênico, devido a sua maior influência no estágio oxidativo, por meio de medida de voláteis, também foi observada por NEFF et al. (1993).

Tabela 03: Medida de hexanal para os tratamentos 1, 2, 3 e 4, armazenados em câmara de luz durante 144 horas.

		Hexanal (ppm)*							
		Tempo (horas)							
		0		48		96		144	
T		IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	-	-		0,64aB	7,15aB	9,73bB	116,8aBC	541,41bA	673,8aB
2	-	-		3,81aB	32,28aB	61,71aB	59,78aC	148,38bC	213,53aC
3	-	-		33,26aAB	42,13aB	48,35bB	157,48aAB	240,08aB	278,16aC
4		2,91aA	7,12aA	93,95bA	230,09aA	140,93bA	203,6aA	539,13bA	1487,03aA

As médias seguidas por uma mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna para cada intervalo de tempo, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

T.= Tratamento 1= óleo bruto; 2= óleo degomado; 3= óleo neutralizado e 4= óleo branqueado;

\* Obtido através da equação:  $y = 951,55x + 4060,8$ ;  $r^2 = 0,998$

Em todos os tratamentos e para ambas as isolinhas, o aumento de hexanal foi gradativo ao longo do tempo de exposição à luz, o que pode ser explicado novamente, pela proporção de luz absorvida (SATTAR & DEMAN, 1975).

O comportamento da evolução oxidativa em função da diferença contrastante do conteúdo de ácido linolênico presente nas isolinhas avaliadas, não era esperado, devido a maior tendência oxidativa apresentada por óleos com maior conteúdo desse ácido. MOUNTS et al. (1994), avaliando a estabilidade oxidativa de óleos de soja modificados com variadas concentrações de ácido linolênico, também observou este mesmo comportamento durante o estudo da estabilidade dos triglicerídeos fotooxidados.

Com isso conclui-se que, a deterioração da fração lipídica, por meio de fotooxidação, para as isolinhas avaliadas não apresentou nenhuma relação com o conteúdo de ácidos graxos insaturados, entre eles o ácido linolênico. O efeito deletério da fotooxidação foi indiferente ao conteúdo de ácidos graxos insaturados presentes nos óleos, apresentando um aumento crescente de oxidação, semelhante para todos os óleos, nos diferentes estágios de refino durante o teste.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, IL, 4ed. 1996.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice? In: **Developments in Oils and Fats**. HAMILTON, R. J. ed.; Chapman & Hall: London, cap. 7, p.192-203, 1995.

BUBECK, D. M.; FEHR, W. R.; HAMMOND, E. G. Inheritance of palmitic and stearic acid mutants of soybean. **Crop Science**. v.29, p.652-656, 1989.

COPPIN, E. A. & PIKE, O. A. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.78, n.1, p.13-18, 2001

MOSER, H. A.; EVANS, C. D.; COWAN, J. C.; KWOLEK, W. F. A light test to measure stability of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.42, Jan, p. 30-33, 1965.

MOUNTS, T. L.; WARNER, K.; LIST, G. R.; NEFF, W.E.; WILSON, R. F. Low linolenic acid soybean oils-Alternatives to frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.5, p,495-499, 1994.

NEFF, W. E.; MOUNTS, T. L.; RINSCH, W. M.; KONISHI, H. Photooxidation of soybean oils as affected by triacylglycerol composition and structure. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.70, n.2, 1993

SAEG – SISTEMA PARA ANÁLISES ESTATÍSTICAS, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes – UFV – Viçosa, 2007.

SAS - Statistical Analysis System, Version 8.1:SAS Institute Inc., Cary, NC, 2001.

SATTAR, A.; DEMAN, J. M. Stability of edible oils and fats to fluorescent light irradiation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.53, n.7, p,473-477, 1976.

SIQUEIRA, F. M. **Estabilidade Fotooxidativa dos óleos de soja, milho e canola**. 1998. 91f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SNYDER, J. M. FRANKEL, E. N.; WARNER, K. Headspace volatile analysis to evaluate oxidative and thermal stability of soybean oil. Effect of hydrogenation and additives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.63, n.8, p.1055-1058, 1986.

ULBERT, F. & ROUBICEK, D. Evaluation of a static headspace gas chromatographic method for the determination of lipid peroxides. **Food Chemistry**. v.46, p.137-141, 1993.

ULBERT, F. Static headspace gas chromatography in the analysis of oils and fats, In: **Lipids analysis in oils an fats**. Ed. HAMILTON, R. J. Blackie Academic and Professional, London, Liverpool, cap.3, p.59-85, 1998.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

Quadro 01: Resumo da análise de variância do índice de peróxidos (PER), ácidos graxos livres (AGL), ácidos graxos: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2), linolênico (18:3) e hexanal, de isolinhas de soja, a partir de óleo bruto, degomado, neutralizado e branqueado, armazenados em estufa a 60 °C, por 144 horas.

F.V.	G.L.	Quadrados Médios							
		PER	AGL	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	HEXANAL
Blocos	2	4,1766	0,0007	0,3302	0,0859	0,4189	0,1972	0,0289	59,7906
Isolinhas (L)	1	657,4397**	0,3077**	0,0152	0,0572	71,7621**	263,7514**	686,8814**	30664,5632**
Erro a	2	0,0104	0,0002	0,0316	0,0316	0,2576	1,1254	0,0043	128,7384
Tratamento (T)	3	13889,4198**	3,8644**	2,3492**	0,0443	0,2651	0,9879	0,0176	78016,0914**
(LxT)	3	88,6194**	0,0840**	0,8550**	0,1932**	0,0229	3,0711**	0,0149	10743,0311**
T/L1	3	12319,565**	4852,2813**	24,0023**	4,4312**	0,4350	3,9615**	0,8972	110,2520**
T/L2	3	15446,5931**	8787,9361**	3,9882**	6,6954**	0,4088	1,6846	0,5119	492,7229**
Erro b	12	0,5034	0,0002	0,0501	0,0213	0,1680	0,7189	0,0231	147,2020
Tempo (Te)	6 (3)	13492,2684**	0,0170**	5,6923**	1,0028**	0,8262*	3,6702**	0,2313**	101347,4725**
LxTe	6 (3)	87,6161**	0,0007**	0,4732**	0,0433	0,5350	0,5405	0,0563*	34233,1528**
TxTe	18 (9)	1079,7965**	0,0024**	1,1201**	0,1169**	0,1874	0,6991	0,0530**	20734,4125**
LxTxTe	18 (9)	15,2331**	0,0004**	0,7953**	0,0995**	0,3562	1,9196**	0,0165	14805,8901**
Erro c	96 (48)	0,3470	0,0002	0,1488	0,0305	0,3092	0,5255	0,0216	166,6050
Média		31,22	0,35	10,54	3,25	17,96	60,45	5,55	60,31
C.Va (%)		0,32	4,04	1,68	5,46	2,82	1,75	1,18	18,81
C.Vb (%)		2,27	4,04	2,12	4,49	2,28	1,40	2,73	20,11
C.Vc (%)		1,88	4,09	3,65	5,36	3,09	1,19	2,64	21,40

Valores entre parênteses representam os graus de liberdade para a variável Hexanal \* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F; \*\*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Quadro 02: Médias do índice de peróxidos (PER), ácidos graxos livres (AGL), ácidos palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2), linolênico (18:3) e hexanal, de isolinhas de soja, a partir óleos bruto, degomado, neutralizado e clarificado, armazenados em estufa a 60°C por 144 horas.

PER	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	0,18bC	1,52aB	0,67aD	1,54aC	1,17aD	2,06aC	3,78aD	3,50aD	6,87aD	6,96aD	8,80aD	9,46aD	8,56bC	10,82aD
2	0,70bBC	1,78aB	6,38bC	7,58aB	15,21bC	19,83aB	29,53bC	36,66aB	47,39bC	57,62aC	58,44bC	63,47aC	65,79bB	82,15aC
3	7,05aA	7,11aA	13,94bA	16,14aA	24,71bA	28,20aA	38,93bA	42,04aA	56,52bA	71,08aA	74,06bA	78,06aA	81,82bA	98,78aA
4	1,67aB	0,94aB	8,58aB	8,21aB	22,84aB	20,12bB	34,94aB	35,32aC	54,46bB	62,21aB	65,15bB	69,95aB	80,53bA	86,39aB

AGL	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	0,49bA	0,67aA	0,51bA	0,69aA	0,53bA	0,72aA	0,63bA	0,80aA	0,59bA	0,73aA	0,55bA	0,69aA	0,54bA	0,70aA
2	0,44bB	0,62aB	0,49bA	0,65aB	0,54bA	0,68aB	0,59bB	0,73aB	0,52bB	0,69aB	0,53bA	0,69aA	0,52bA	0,71aA
3	0,06aC	0,07aC	0,07aB	0,10aC	0,08aB	0,10aC	0,10aC	0,12aC	0,12aC	0,09aC	0,09aB	0,08aC	0,09aB	0,11aB
4	0,08aC	0,06aC	0,07aB	0,09aC	0,08aB	0,10aC	0,10aC	0,11aC	0,09aC	0,08aC	0,08aB	0,11aB	0,09aB	0,10aB

16:0	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	11,03aA	11,10aA	11,07aA	10,83aA	10,19bBC	11,43aA	11,46aA	11,20aA	9,82aA	9,23aB	9,80aBC	9,89aB	9,15bB	10,44aB
2	11,17aA	11,17aA	10,77aA	10,40aA	10,97aAB	10,62aB	10,57bB	11,23aA	10,50aA	10,99aA	10,17bAB	10,76aA	10,99aA	11,35aA
3	11,30aA	11,10aA	10,70aA	10,42aA	10,08aC	9,94aB	10,63aB	11,03aA	10,23bA	11,11aA	9,17aC	8,70aC	10,22aA	9,08bC
4	10,93aA	11,03aA	10,77aA	10,53aA	11,02aA	10,69aAB	11,12aAB	11,16aA	10,17aA	10,45aA	10,68aA	8,41bC	10,82aA	10,65aAB

<b>18:0</b>	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
T	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	3,47aA	3,43aA	2,93bB	3,23aA	3,40aA	3,32aAB	3,30aAB	3,27aA	3,25aA	3,10aB	3,18aA	3,09aA	2,93bB	3,49aA
2	3,60aA	3,20bA	3,13aAB	3,23aA	3,48aA	3,38aAB	3,08aB	3,11aA	3,41aA	3,43aAB	2,49bC	3,22aA	3,48aA	3,34aA
3	3,60aA	3,30bA	3,10aAB	2,85aB	3,32aA	3,19aB	3,58aA	3,39aA	3,47aA	3,54aA	2,93aAB	2,67aB	3,30aA	2,92bB
4	3,50aA	3,47aA	3,43aA	3,03bAB	3,51aA	3,56aA	3,46aA	3,44aA	3,42aA	3,36aAB	2,68aBC	2,61aB	3,36aA	3,29aA

<b>18:1</b>	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
T	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	18,87aA	17,43bA	18,30aA	16,57bA	18,70aA	17,24bA	18,65aA	17,43bA	18,69aA	17,51bA	18,63aA	17,16bA	17,51aB	17,33aA
2	18,60aA	17,33bA	18,60aA	16,50bA	18,68aA	17,32bA	18,60aA	17,49bA	18,86aA	17,60bA	18,19aA	17,48aA	18,74aA	17,39bA
3	18,60aA	17,87aA	18,43aA	17,37bA	18,51aA	17,31bA	19,08aA	17,49bA	18,83aA	17,57bA	18,82aA	16,45bA	18,59aAB	17,46bA
4	18,83aA	17,33bA	18,63aA	17,46bA	19,01aA	17,36bA	18,88aA	17,62bA	18,60aA	17,65bA	19,91aA	16,53bA	18,00aAB	17,54aA

<b>18:2</b>	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
T	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	62,70aA	59,93bA	60,77aB	60,03aA	61,72aA	59,34bA	62,11aA	59,71bA	61,66aA	59,09bA	61,53aA	58,89bA	61,73aA	59,00bA
2	62,57aA	59,90bA	59,57aB	59,73aA	62,24aA	59,12bA	60,79aA	59,30bA	61,86aA	59,00bA	60,60aA	59,41aA	62,13aA	59,23bA
3	61,93aA	60,03bA	60,90aB	59,12bAB	61,64aA	58,90bA	61,81aA	59,76bA	61,58aA	59,39bA	60,96aA	58,06bA	61,50aA	58,20bA
4	62,67aA	59,90bA	64,33aA	58,00bB	61,88aA	58,81bA	61,91aA	59,33bA	61,31aA	59,01bA	61,46aA	58,36bA	61,95aA	59,14bA

18:3 T	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	L2	IBL	IAL
1	3,70bA	7,80aA	3,50bA	7,43aA	3,60bA	7,69aA	3,48bA	7,74aA	3,57bA	7,55aA	3,58bA	7,70aA	3,17bB	7,19aB
2	3,67bA	7,77aA	3,60bA	7,57aA	3,64bA	7,59aA	3,53bA	7,66aA	3,58bA	7,35aA	3,31bA	7,65aA	3,60bA	7,57aA
3	3,70bA	7,83aA	3,47bA	7,67aA	3,59bA	7,49aA	3,49bA	7,66aA	3,51bA	7,57aA	3,32bA	7,49aA	3,46bAB	7,31aAB
4	3,67bA	7,77aA	3,53bA	7,45aA	3,57bA	7,49aA	3,61bA	7,53aA	3,52bA	7,51aA	3,32bA	7,48aA	3,60bA	7,52aA

As médias seguidas por uma mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna para cada intervalo de tempo e variável, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade

T= Tratamento 1= óleo bruto; 2= óleo degomado; 3= óleo neutralizado e 4= óleo branqueado; Te= tempo.

## APÊNDICE B

Quadro 01: Resumo da análise de variância do índice de peróxidos (PER), ácidos graxos livres (AGL), ácidos graxos: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2), linolênico (18:3) e hexanal, de isolinhas de soja a partir de óleo bruto, degomado neutralizado e clarificado acondicionados em câmara de luz por 144 horas.

F.V.	G. L.	Quadrados Médios							
		PER	AGL	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	HEXANAL
Blocos	2	1,1503	0,0007	0,6179	0,0866	0,8426	2,8576	0,0029	1523,373
Isolinhas (L)	1	99,6842**	0,3172**	7,0029**	4,7672**	71,3705**	331,2429**	650,5735**	253591,153**
Erro (a)	2	0,5275	0,0001	0,1075	0,0616	0,2755	0,1150	0,0248	1511,341
Tratamento (T)	3	492,7610**	3,7485**	1,7160**	0,2025	0,3635	0,3692	0,0220*	353506,009**
LxT	3	92,9188**	0,0877**	0,7864**	0,2714*	0,7375*	2,0121*	0,0116	92713,049**
T/L1	3	151,9523**	1,3445 **	0,3531	0,1355	0,8461 *	0,7505 *	0,0219 *	47099,9920 **
T/L2	3	99,1881**	2,4990 **	2,4193	0,3385 *	0,2549	1,6307 *	0,0515 **	399119,0663 **
Erro (b)	12	2,3344	0,0002	0,1789	0,0797	0,2260	0,3884	0,0058	1979,560
Tempo (Te)	6 (3*)	10366,0249**	0,0066**	3,2115**	0,7443**	2,4149**	4,4240**	0,1907**	67608,494**
LxTe	6 (3*)	5,8755**	0,0005**	0,5744**	0,2112	1,2949**	1,3327	0,0857**	104200,822**
TxTe	18 (9*)	11,3675**	0,0012**	0,7550**	0,2117**	0,3866*	0,9757	0,0320	187222,174**
LxTxTe	18 (9*)	27,4007**	0,0007**	0,8914**	0,1462**	0,6558**	0,8688	0,0618	1325393,515**
Erro c	96 (48*)	1,8854	0,0001	0,1766	0,0981	0,2240	0,6639	0,0209	1487,436
Média		32,58	0,34	10,43	3,21	17,92	60,36	5,54	167,91
C.Va(%)		2,22	2,94	3,14	7,73	2,92	0,56	2,84	23,15
C.Vb(%)		4,68	4,15	4,05	8,79	2,65	1,03	1,37	26,49
C.Vc(%)		4,21	3,77	4,02	9,73	2,64	1,34	2,60	22,96

Valores entre parênteses representam os graus de liberdade para a variável Hexanal; \* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F; \*\*Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Quadro 02: Médias do índice de peróxidos (PER), ácidos graxos livres (AGL), ácidos palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2), linolênico (18:3) e hexanal, de isolinhas de soja, a partir de óleos bruto, degomado, neutralizado e clarificado, armazenados em câmara de luz, por 144 horas.

PER	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	0,18aB	1,51aB	9,26bC	14,01aB	20,39bB	22,83aB	30,37bC	34,45aB	35,57bC	44,17aB	49,39bB	52,51aB	46,39bC	62,85aA
2	0,70aB	1,78aB	11,42bBC	14,63aB	21,86aB	23,47aB	32,45aAB	33,29aBC	43,52aA	41,88aB	50,47aB	52,32aB	60,41aB	58,96aB
3	7,05aA	7,10aA	17,60aA	17,99aA	26,81aA	28,98aA	34,57bA	41,78aA	45,42bA	50,05aA	57,98aA	56,36aA	71,67aA	62,97bA
4	1,66aB	0,93aB	12,95aB	12,01aB	21,38aB	21,52aB	30,38aB	30,87aC	39,47aB	37,07bC	48,79aB	48,92aC	62,48aB	58,50bB

AGL	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	0,49bA	0,66aA	0,53bA	0,69aA	0,52bA	0,70aA	0,53bA	0,75aA	0,53bA	0,67aA	0,51bA	0,67aA	0,51bA	0,67aA
2	0,44bB	0,61aB	0,52bA	0,69aA	0,52bA	0,68aB	0,54bA	0,74aA	0,55bA	0,67aA	0,51bA	0,67aA	0,51bA	0,66aA
3	0,05aC	0,07aC	0,07bB	0,10aB	0,08bC	0,11aC	0,08aB	0,08aB	0,08aB	0,08aC	0,07aB	0,07aB	0,08aB	0,08aB
4	0,07aC	0,06aC	0,09aB	0,11aB	0,11aB	0,08bD	0,08aB	0,08aB	0,08bB	0,11aB	0,08aB	0,08aB	0,07aB	0,09aB

16:0	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	11,03aA	11,10aA	10,70aA	10,56aAB	10,85aA	10,58aAB	10,92aA	10,20bAB	10,20aA	9,57aA	10,89aA	10,95aA	10,86aA	10,52aA
2	11,16aA	11,16aA	10,77aA	11,26aA	10,25aA	10,76aA	10,79aA	10,40aA	10,09aA	9,91aA	10,89aA	10,86aA	10,54aA	9,03bB
3	11,30aA	11,10aA	10,92aA	9,36bB	11,05aA	9,26bC	10,93aA	9,96bAB	10,53aA	10,40aA	10,78aA	9,20bB	9,06bB	9,87aA
4	10,93aA	11,03aA	10,51bA	11,31aA	10,48aA	9,73bBC	10,17aA	9,49bB	9,97aA	9,98aA	10,73aA	8,94bB	10,40aA	9,83aAB

<b>18:0</b>	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
T	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	3,46aA	3,43aA	3,23aA	2,72bB	3,15aA	3,31aA	3,57aA	3,41aA	3,15aA	2,99aA	3,52aA	3,37aA	3,18aA	3,32aA
2	3,60aA	3,20aA	3,59aA	3,00bAB	3,37aA	3,24aA	3,72aA	3,37aA	3,26aA	3,06aA	3,50aA	2,55bBC	3,47aA	2,90bAB
3	3,60aA	3,30aA	3,33aA	2,90aB	3,27aA	2,89aAB	3,61aA	3,34aA	3,33aA	2,76bA	3,34aA	2,65bB	2,99aA	2,96aAB
4	3,50aA	3,46aA	3,39aA	3,62aA	3,30aA	2,63bB	3,47aA	3,19aA	3,28aA	3,22aA	3,16aA	1,95bC	3,35aA	2,53bB

<b>18:1</b>	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
T	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	18,86aA	17,43bA	18,43aA	17,30bA	18,94aA	17,25bA	18,85aA	17,56bA	18,70aA	17,36bA	18,68aA	17,32bA	17,77aA	17,29aA
2	18,60aA	17,33bA	19,16aA	17,25bA	18,99aA	17,36bA	19,00aA	17,50bA	19,01aA	16,98bA	18,71aA	17,33bA	18,30aA	16,69bA
3	18,60aA	17,86bA	18,75aA	17,35bA	18,87aA	17,32bA	18,84aA	17,58bA	18,45aA	17,68bA	18,74aA	15,04bB	17,35aAB	17,24aA
4	18,83aA	17,33bA	18,44aA	17,46bA	18,56aA	17,51bA	18,88aA	17,23bA	18,82aA	17,42bA	18,43aA	17,37bA	16,42bB	17,23aA

<b>18:2</b>	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
T	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	62,70aA	59,93bA	61,13aA	59,16bA	62,13aA	59,29bA	62,15aA	58,44bA	60,17aA	58,47bA	62,17aA	59,46bA	60,04aB	59,32aA
2	62,56aA	59,90bA	61,21aA	59,06bA	61,71aA	59,19bA	61,96aA	59,30bA	61,20aA	58,08bA	62,10aA	58,67bA	61,93aA	58,67bA
3	61,93aA	60,03bA	62,09aA	58,75bA	61,98aA	58,52bA	62,16aA	59,02bA	61,20aA	59,16bA	61,73aA	59,33bA	61,46aAB	59,18bA
4	62,66aA	59,90bA	62,10aA	59,14bA	61,84aA	56,22bB	61,71aA	58,73bA	61,69aA	58,84bA	61,99aA	58,40bA	61,60aA	58,66bA

18:3 T	Te=0		Te=24		Te= 48		Te=72		Te=96		Te=120		Te=144	
	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL	IBL	IAL
1	3,70bA	7,80aA	3,58bA	7,58aA	3,64bA	7,63aA	3,60bA	7,43aA	3,51bA	7,58aA	3,63bA	7,65aA	3,64bA	7,44aA
2	3,66bA	7,76aA	3,50bA	7,36aAB	3,44bA	7,26aB	3,57bA	7,59aA	3,45bAB	7,44aA	3,69bA	7,47aA	3,62bA	7,51aA
3	3,70bA	7,83aA	3,63bA	7,18aB	3,60bA	7,43aA	3,61bA	7,38aA	3,54bA	7,58aA	3,54bA	7,60aA	3,53bA	7,49aA
4	3,66bA	7,76aA	3,65bA	7,56aA	3,60bA	7,36aAB	3,57bA	7,39aA	3,18bB	7,46aA	3,60bA	7,43aA	3,52bA	7,40aA

As médias seguidas por uma mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna para cada intervalo de tempo e variável, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade

T= Tratamento 1= óleo bruto; 2= óleo degomado; 3= óleo neutralizado e 4= óleo branqueado; Te= tempo.