

UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Qualidade de óleo de soja refinado embalado em PET  
(Polietileno Tereftalato) armazenado na presença e ausência  
de luz

Autora: Jaice da Silva Oliveira Vicari  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Palma Favaro

Campo Grande  
Mato Grosso do Sul  
Fevereiro - 2013

UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Qualidade de óleo de soja refinado embalado em PET  
(Polietileno Tereftalato) armazenado na presença e ausência  
de luz

Autora: Jaice da Silva Oliveira Vicari  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Palma Favaro

“Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM BIOTECNOLOGIA, no Programa de Pós- Graduação em Biotecnologia da Universidade Católica Dom Bosco - Área de concentração: Biotecnologia Aplicada à Agropecuária”

Campo Grande  
Mato Grosso do Sul  
Fevereiro - 2013

### Ficha catalográfica

Vicari, Jaice da Silva Oliveira

V628q Qualidade do óleo de soja refinado embalado em PET (polietileno tereftalato) / Jaice da Silva Oliveira Vicari; orientação Simone Palma Favaro. . 2013.

68 f.

Dissertação (mestrado em biotecnologia) - Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2013.

1. Óleo de soja - Qualidade 2. Oxidação 3. Óleo de soja - Embalagens  
I. Favaro, Simone Palma II. Título

CDD - 664.3



UNIVERSIDADE CATÓLICA DOM BOSCO  
Valorizando talentos

## Qualidade de Óleo de Soja Refinado Embalado em PET (Polietileno Tereftalato) Armazenado na Presença e Ausência de Luz

Autora: Jaice da Silva Oliveira Vicari  
Orientadora: Profa. Dra. Simone Palma Favaro

TITULAÇÃO: Mestre em Biotecnologia  
Área de concentração: Biotecnologia Aplicada à Agropecuária.

APROVADA em 28 de fevereiro de 2013.

---

Profa. Dra. Simone Palma Favaro – UCDB  
(orientadora)

---

Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira – UFMS

---

Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines – UFMS

A Deus pela vida.

Com muito amor e carinho ao meu esposo  
Edemir e ao meu filho amado Hugo.

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por todos os exemplos, principalmente pelo respeito, lealdade e humildade.

À Profª Dra. Simone pelos ensinamentos, paciência, carinho e confiança.

À Fabiana Mesquita Roese pela amizade, apoio e pelas valiosas contribuições na execução deste trabalho.

Aos amigos que conquistei ao longo do mestrado e a todos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho pudesse ser realizado.

Muito obrigada.

## **BIOGRAFIA DO AUTOR**

JAICE DA SILVA OLIVEIRA VICARI, filha de Jacinto de Souza Oliveira e Eremita Fernandes de Souza, nasceu em Pindai, Bahia em 14 de setembro de 1973.

Em março de 1999 concluiu o curso de Química - Licenciatura Plena - pela Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Em fevereiro de 2011 iniciou o Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, em nível de Mestrado, na Universidade Católica Dom Bosco, realizando estudos na área de tecnologia de alimentos.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xi
TABELAS DO APÊNDICE.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT .....	xiv

### **CAPÍTULO 1**

1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Soja como fonte oleaginosa.....	3
2.2 Legislação e características de identidade e qualidade do óleo de soja.....	4
2.3 Deterioração do óleo de soja .....	8
2.4 Processo de refino .....	12
2.4.1 Degomagem .....	12
2.4.2 Neutralização.....	12
2.4.3 Clarificação.....	13
2.4.4 Desodorização.....	13
2.5 Métodos analíticos de caracterização físico-química .....	14
2.5.1 Índice de acidez.....	14
2.5.2 Ponto de Fumaça .....	15
2.5.3 Índice de peróxido (IP) .....	15
2.5.4 Impurezas insolúveis em éter de petróleo .....	16
2.5.5 Umidade e matéria volátil .....	16
2.5.6 Análise de sabões .....	16

2.5.7 Análise sensorial: Aspecto a 25 °C, odor e sabor.....	17
2.5.8 Clorofila .....	18
2.5.9 Absortividade molar.....	19
2.6 Fatores que influenciam e afetam a qualidade dos óleos refinados .....	20
2.6.1 Fatores pró-oxidantes .....	20
2.6.2 Controle de temperatura .....	21
2.6.3 Controle de luz.....	21
2.6.4 Tempo de estocagem .....	22
2.6.5 Uso de antioxidantes .....	22
2.6.6 Utilização de nitrogênio.....	23
2.7 Estabilidade do óleo de soja e sistemas de embalagens.....	23
3 - OBJETIVOS .....	26
3.1 Objetivo Geral .....	26
3.2 Objetivos específicos .....	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	27

## **CAPÍTULO 2**

Qualdade de óleos de soja refinados embalado em PET (polietileno tereftalato) armazenados no claro e no escuro .....	35
Resumo.....	35
Abstract.....	36
1 - INTRODUÇÃO.....	34
2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	35
2.1 Material .....	35
2.2 Delineamento experimental .....	36
2.3 Análises físico-químicas .....	36
2.4 Análise sensorial.....	38
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
3.1 Caracterização do óleo de soja refinado recém fabricado.....	38
3.2 Avaliação da Qualidade durante o armazenamento .....	41
3.2.1 Índice de Acidez.....	41
3.2.2 Índice de peróxido.....	43
3.2.3 Umidade .....	45
3.2.4 Ponto de Fumaça.....	47

3.2.5 Sensorial.....	49
3.2.6 Clorofila.....	51
3.2.7 Absortividade Molar K 232 nm.....	53
3.2.8 Absortividade Molar K 268 nm.....	55
3.2.9 Impurezas insolúveis em éter de petróleo, aspecto a 25 °C e sabões.....	57
3.3 Correlação entre os parâmetros de qualidade.....	58
4 - CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
APÊNDICE.....	69

## LISTA DE TABELAS

	Página
<b><u>CAPÍTULO 1</u></b>	
Tabela 1. Composição e propriedades físico-químicas dos ácidos graxos do óleo de soja.....	4
Tabela 2. Características de qualidade dos óleos vegetais refinados de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ....	5
Tabela 3. Características de identidade dos óleos vegetais refinados de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ....	6
Tabela 4. Parâmetros de identidade do óleo de soja refinado de acordo com regulamentação da Agência de Vigilância Sanitária. ....	7
Tabela 5. Parâmetros de qualidade do óleo de soja refinado .....	7
Tabela 6. Descritivos sensoriais do óleo de soja.....	17
Tabela 7. Relação entre descritivos sensoriais e suas respectivas notas.....	18
<b><u>CAPÍTULO 2</u></b>	
Tabela 1. Caracterização inicial de óleos de soja refinados dos fabricantes A, B e C e limites dos parâmetros estabelecidos pela legislação. ....	39
Tabela 2. Impurezas insolúveis em éter de petróleo, aspecto a 25 °C e sabões de óleos de soja armazenados na presença no claro e no escuro.....	58
Tabela 3. Matriz de correlação de Pearson para parâmetros de qualidade de óleo de soja armazenado no claro e no escuro.....	59
Tabela 4. Matriz de correlação de Pearson em relação aos fabricantes (A, B e C) nas condições de armazenamento (claro e escuro).....	60

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b><u>CAPÍTULO 1</u></b>	
Figura 1. Esquema da reação de hidrólise do triglicerídeo .....	8
Figura 2. Esquema do triglicerídeo com o sítio de oxidação .....	9
Figura 3. Esquema do processo de oxidação dos triglicerídeos .....	10
Figura 4. Esquema do processo de fotoxidação .....	11
Figura 5. Estrutura da clorofila .....	19
 <b><u>CAPÍTULO 2</u></b>	
Figura 1. Acidez em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B) .....	42
Figura 2. Índice de peróxido em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B) .....	44
Figura 3. Umidade em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B) .....	46
Figura 4. Ponto de fumaça em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B) .....	48
Figura 5. Avaliação sensorial em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B), utilizando escala de 0 a 10 (0 pior- 10 melhor qualidade).....	500
Figura 6. Teor de clorofila em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B) .....	52
Figura 7. Absortividade molar (k) a 232 nm em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).....	54

Figura 8 - K 268 (nm) em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B) .....	56
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - ampere

ABIOVE- Associação Brasileira das Indústrias de Óleo

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET

AOCS - American Oil Chemistry Society

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BHA - Butil-hidroxi-anisol

BHT - Butil-hidroxi-tolueno

Hz - hertz

HP - horse power

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

PET - Polietileno tereftalato

RPM - rotações por minuto

TBHQ - terc-butil-hidroquinona

UV - Radiação ultravioleta

PPM - parte por milhão

## TABELAS DO APÊNDICE

	Página
Tabela 1. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de índice de acidez. ....	65
Tabela 2. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de índice de peróxido. ....	65
Tabela 3. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de umidade.....	66
Tabela 4. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de ponto de fumaça.....	66
Tabela 5. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise sensorial.....	67
Tabela 6. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de clorofila.....	67
Tabela 7. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de absorvidade molar K232 nm.....	68
Tabela 8. Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de absorvidade molar K268 nm.....	68

## RESUMO

No Brasil, o óleo de soja refinado é o mais consumido para fins alimentícios em razão da alta disponibilidade e baixo custo. Sua composição em ácidos graxos predominantemente insaturados favorece as reações de oxidação. As garrafas de polietileno tereftalato (PET) transparentes, que são as embalagens majoritárias utilizadas para óleos vegetais, podem também favorecer a fotoxidação. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características de qualidade do óleo de soja refinado em garrafa de polietileno tereftalato (PET), sob diferentes condições de armazenamento. Óleos de soja de três fabricantes (A, B e C) embalados em polietileno tereftalato (PET), produzidas por diferentes indústrias, foram mantidos sob exposição à luz (700 lux) e no escuro por seis meses. A qualidade foi monitorada através da determinação dos seguintes parâmetros: índice de acidez, umidade, índice de peróxido, ponto de fumaça, absorvidade molar a 232 nm e 268 nm, clorofila, impurezas insolúveis em éter de petróleo, sabões, aspecto a 25 °C, odor e sabor durante 6 meses, com frequência mensal de análises em todos os lotes. A passagem de luz através da embalagem PET contribuiu para a formação de compostos oriundos de processos de oxidação. Verificou-se aumento da acidez em todos os óleos, independentemente da condição de armazenamento. A análise sensorial indicou que a partir do terceiro mês de armazenamento todas as amostras apresentaram qualidade insatisfatória. Os óleos de soja avaliados não mantiveram, durante o prazo de validade, os padrões de qualidade determinados pela legislação brasileira.

Palavras-chave: *Glycinemax*, oxidação, vida de prateleira, legislação de óleos vegetais.

## ABSTRACT

In Brazil, soybean oil is the most consumed for food purposes in reason of its high availability and low cost. Its fatty acid composition predominantly unsaturated favors autoxidation reactions. The transparent PET bottles, which are used for packaging vegetable oils, may also favor the photooxidation. The aim of this study was to evaluate the quality of edible soybean oil in PET bottle under different storage conditions. Soybean oils of three brands (A, B and C) packed in PET, produced by different industries, were kept under light exposition (700 lux) and darkness for six months. The quality was monitored through the determination of the following parameters: acidity value, moisture, peroxide value, smoke point, molar absorptivity at 232nm and 268nm, chlorophyll, insoluble impurities in petroleum ether, soaps, appearance at 25 °C, odor and flavor for 6 months with monthly frequency in all lots. The passage of light through the PET bottle affects the formation of compounds derived from oxidation processes. There was an increase in acidity in all oils, regardless of the storage condition. The sensory analysis showed that from the third month of storage all samples showed unsatisfactory quality. The soybean oils did not keep the shelf life based on the standards of quality set by Brazilian legislation.

Keywords: *Glycine max*, oxidation, shelf life, vegetable oil regulation

## 1. INTRODUÇÃO

A soja é um produto de grande importância no âmbito do agronegócio mundial, devido principalmente ao caráter proteico do grão, utilizado para atender as demandas crescentes dos setores ligados à fabricação de ingredientes para a alimentação animal e outros produtos de alto valor agregado. Por outro lado, embora o grão de soja contenha apenas 18% de óleo, configura-se também como a principal fonte oleaginosa no Brasil em função da quantidade produzida. Trata-se de uma cultura de cadeia produtiva organizada, com sistema de produção dominado e mercado estabelecido e diversificado. Por essas razões, nos últimos anos, países como Brasil, Argentina e Estados Unidos, utilizam o óleo de soja como a principal fonte de óleo comestível e para a produção de biodiesel, um biocombustível de origem renovável, que tem relevância mundial como importante substituto do combustível de origem fóssil.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de óleo de soja, sendo responsável em 2010/2011 por 7,3 milhões de toneladas, correspondente a 18% da produção mundial [1].

A composição do óleo de soja depende da cultivar e das condições climáticas do cultivo. As cultivares tradicionais de soja, em média, contém predominantemente em sua composição lipídica o ácido linoleico (C18:2), em torno de 55% e significativo teor de ácido linolênico (C18:3), ao redor de 7%. A característica de elevada insaturação confere ao óleo de soja maior susceptibilidade a processos oxidativos.

A oxidação é a principal causa da degradação dos óleos vegetais, seguida pelo processo de hidrólise dos ácidos graxos. Como resultado destes processos degradativos ocorrem mudanças na cor, sabor e odor do óleo, levando à rejeição do produto pelo consumidor, além da perda da qualidade nutricional com importantes consequências para a saúde [2].

Os óleos vegetais refinados para consumo humano, disponíveis nos supermercados, estão acondicionados em sua maioria em embalagens de

polietileno tereftalato (PET). Atualmente, mais de 90% dos óleos vegetais comercializados no Brasil são envasados neste tipo de embalagem.

A função da embalagem é proteger o produto contra a ação deteriorativa dos fatores ambientais que afetam a qualidade do óleo, tais como oxigênio, luz e umidade. No entanto, o PET não se apresenta como uma boa barreira ao vapor d'água, ao oxigênio e à luz, especialmente na faixa de comprimento de onda do visível. A presença destes fatores promotores de reações degradativas dificulta a manutenção da qualidade dos óleos durante o período de vida de prateleira.

No Brasil, o óleo de soja refinado, por ser um bem voltado para o consumo humano, está sujeito a normas definidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o qual estabelece os padrões de identidade e qualidade em dois tipos (1 e 2). Os limites estabelecidos pelo MAPA são bastante restritivos se comparado às normas para óleos vegetais estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que se baseia no CODEX [3].

Vale ressaltar que a migração de tipo 1 para tipo 2 de óleo vegetal não acarreta riscos à saúde humana, visto que a indústria brasileira de óleos vegetais refinados garante o atendimento a todas as normas de sanidade regidas pela ANVISA [4].

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo demonstrar o comportamento do óleo de soja refinado em relação às suas características de qualidade quando acondicionado em embalagens PET expostos à luz e protegidos da mesma, baseado na legislação vigente.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Soja como fonte oleaginosa

O óleo de soja é o produto obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente dos grãos de soja (*Glycinemax*), uma leguminosa pertencente à família Fabaceae [5].

A soja é originária da Ásia, mais precisamente da China e, somente no século XIX seu cultivo foi difundido pela América Latina. No Brasil, é o principal produto agrícola, com importante papel econômico, gerando divisas tanto no mercado interno como nas exportações. Na safra 2010/2011 o país produziu 76 milhões de toneladas de soja, representando 29% da produção mundial, sendo que desse total 40% foi exportado [1].

A soja contém 18 a 20% de óleo e o farelo representa cerca de 80%, com um teor médio de proteína de 45% [6]. O óleo surgiu como um subproduto do seu processamento, e pela alta disponibilidade tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos vegetais, atingindo a produção mundial de 41,17 milhões de toneladas no período 2010/11 [1].

O consumo médio *per capita* anual de óleo vegetal refinado pelo brasileiro corresponde atualmente a 15 L. É liderado pelo óleo de soja, seguido do óleo de girassol, milho e canola. O óleo de soja corresponde a 89% das compras nas residências segundo dados do IBGE [7].

A composição do óleo de soja caracteriza-se pelo alto teor de ácidos graxos insaturados, predominando o ácido linoleico (C18:2), em torno de 48,0-59,0%, seguido pelo ácido oleico (C18:1) com 17,0-30,0% e pelo ácido polinsaturado linolênico (C18:3), com 3,5-8,0 %, (Tabela 1) [8]. No entanto, a mesma pode variar dependendo da região, das condições climáticas do cultivo e variedade dos grãos [9].

**Tabela 1.** Composição e propriedades físico-químicas dos ácidos graxos do óleo de soja.

Nº DE CARBONOS	Ác. Graxos	Concentração (%)	Peso Molecular	Índice Acidez (mg KOH/g)	Ponto Ebulição °C	Ponto Fusão °C
C 12:0	Láurico	0,1 (máx)	200,31	280	170	43,6
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx)	228,37	240	190	53,8
C 16:0	Palmítico	9,9 - 12,2	256,42	219	210	62,9
C 16:1 ( <sup>Δ</sup> 9)	Palmitoleico	Traços - 0,2	----	----	----	----
C 18:0	Esteárico	3,0 - 5,4	284,47	197,5	226	69,9
C 18:1 ( <sup>Δ</sup> 9)	Oleico	17,7 - 26,0	282,46	198,5	----	4
C 18:2 ( <sup>Δ</sup> 9,12)	Linoleico	49,7 - 56,9	280,44	181	----	5
C 18:3 ( <sup>Δ</sup> 9,12,15)	Linolênico	5,5 - 9,5	278,42	273,5	----	11
C 20:0	Araquídico	0,2 - 0,5	312,52	179	240	72,5
C 20:1 (5)	Gadoleico	0,1 - 0,3	----	----	----	----
C 22:0	Behêmico	0,3 - 0,7	340,58	164,5	257	80,2
C 22:1	Erúcico	0,3 (máx)	338,56	75	----	33,5
C 24:0	Lignocérico	0,4 (máx)	368,63	152	272	84,2

Δ: posição da dupla ligação

Fonte: Brasil [8] adaptado pelo autor

## 2.2 Legislação e características de identidade e qualidade do óleo de soja

O óleo de soja refinado no Brasil é regulamentado pela Instrução Normativa nº 49, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), de 22 de dezembro de 2006, que contém os padrões de identidade e qualidade de óleos vegetais refinados [8].

De acordo com o MAPA, a classificação é o ato de determinar as qualidades intrínsecas e extrínsecas de um produto vegetal, seus subprodutos e resíduos de valor econômico, com base em padrões oficiais, físicos ou descritos, e está sujeita à organização normativa, à supervisão técnica, ao controle e à fiscalização pelo mesmo [8]. Sujeito a essa classificação estão todos os produtos vegetais destinados diretamente à alimentação humana, importados ou relacionados à compra e venda do poder público.

Assim, produtos como o arroz e o feijão, por exemplo, são classificados em tipos, estando os mesmos disponíveis no mercado e cujas diferenças na tipificação

são perceptíveis ao consumidor, tais como grãos quebrados e impurezas [8]. No entanto, a classificação do óleo de soja não é imprescindível, já que o mesmo possui um caráter homogêneo, não sendo percebidas pela população diferenças na sua qualidade em relação aos tipos. Vale ressaltar que o Brasil é o único país no mundo que classifica os óleos vegetais refinados por tipos de qualidade, ao passo que nos outros países a classificação dos mesmos é feita em único tipo, tendo como referência mundial os parâmetros do *Codex Alimentarius* [4].

De acordo com o MAPA, os óleos vegetais refinados são classificados em tipo 1 e tipo 2 quanto às análises de acidez, ponto de fumaça e índice de peróxido (Tabela 2). As demais características de qualidade, impurezas insolúveis em éter de petróleo, umidade e matéria volátil, sabões, aspecto a 25°C, odor, sabor e cor, não são tipificadas.

**Tabela 2.** Características de qualidade dos óleos vegetais refinados de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Característica	Óleo de Soja		Óleo de Canola		Óleo de Girassol		Óleo de Milho		Óleo de Algodão	
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2
Índice de acidez (mg KOH/g)	≤0,20	>0,20 ≤0,60	≤0,20	>0,20 ≤0,60	≤0,20	>0,20 ≤0,60	≤0,20	>0,20 ≤0,60	≤0,20	>0,20 ≤0,60
Ponto de Fumaça °C	≥210	≥190	*	*	*	*	*	*	*	*
Índice de peróxido (mEq/ Kg)	≤2,5	>2,5 ≤5,0	≤2,5	>2,5 ≤5,0	≤2,5	>2,5 ≤5,0	≤2,5	>2,5 ≤5,0	≤2,5	>2,5 ≤5,0
Impurezas insolúveis em éter de petróleo	≤0,05									
Umidade e matéria volátil (%)	≤0,1									
Sabões (mg/Kg)	≤10,0									
Aspecto a 25 °C	Límpido e isento de impurezas									
Odor e sabor	Odor e sabor característico do produto									
Cor	Cor característica do produto									

\* Valores não definidos de Ponto de Fumaça (°C) para os óleos de algodão, canola, girassol e milho a se definir em estudo futuro.

Fonte: Brasil [8] adaptado pelo autor

Na Tabela 3, podem ser observadas as características de identidade dos óleos vegetais refinados, de acordo com o MAPA.

**Tabela 3.** Características de identidade dos óleos vegetais refinados de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Característica	Óleo de Soja	Óleo de Algodão	Óleo de Canola	Óleo de Girassol		Óleo de Milho
				*	(alto conteúdo de ácido oleico)	
Matéria Insaponificável (g/100g)	≤ 1,50	≤ 1,50	≤ 2,00	≤ 1,50	(médio conteúdo de ácido oleico) ≤ 1,50	≤ 2,80
Densidade Relativa (a 20°C)	≥ 0,919	≥ 0,918	≥ 0,914	≥ 0,918	≥ 0,914	≥ 0,917
Índice de Refração (Raia D a 40°C)	≤ 0,925	≤ 0,926	≤ 0,920	≤ 0,923	≤ 0,916	≤ 0,925
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	≥ 1,466	≥ 1,458	≥ 1,465	≥ 1,461	≥ 1,461	≥ 1,465
Índice de Iodo (Wijs)	≤ 1,470	≤ 1,466	≤ 1,467	≤ 1,468	≤ 1,467	≤ 1,468
C < 12	≥ 189	≥ 189	≥ 182	≥ 188	≥ 190	≥ 187
C12:0 (%)	≤ 195	≤ 198	≤ 193	≤ 194	≤ 191	≤ 195
C14:0 (%)	≥ 124	≥ 100	≥ 105	≥ 118,0	≥ 94	≥ 103
C16:0 (%)	≤ 139	≥ 123	≤ 126	≤ 141,0	≤ 122	≤ 135
C16:1 (%)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
C18:0 (%)	≤ 0,1	≥ 0,2	(**)	≤ 0,1	(**)	≤ 0,3
C18:1 (%)	≤ 0,2	≥ 0,6	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 1	≤ 0,3
C18:2 (%)	≥ 8,0	≥ 21,4	≥ 2,5	≥ 5,0	≥ 4,0	≥ 8,6
C18:3 (%)	≤ 13,5	≤ 26,4	≤ 7,0	≤ 7,6	≤ 5,5	≤ 16,5
C20:0 (%)	≤ 0,2	≤ 1,2	≤ 0,6	≤ 0,3	≤ 0,05	≤ 0,5
C20:1 (%)	≥ 2,0	≥ 2,1	≥ 0,8	≥ 2,7	≥ 2,1	≥ 2,9
C22:0 (%)	≤ 5,4	≤ 3,3	≥ 3,0	≥ 6,5	≤ 5,0	≤ 6,2
C22:1 (%)	≥ 17	≥ 14,7	≥ 51,0	≥ 14,0	≥ 43,1	≥ 75
C24:0 (%)	≤ 30,0	≤ 21,7	≤ 70,0	≤ 39,4	≤ 71,8	≤ 90,7
C24:1 (%)	≥ 48,0	≥ 46,7	≥ 15,0	≥ 48,3	≥ 18,7	≥ 2,1
C26:0 (%)	≤ 59,0	≤ 58,2	≤ 30,0	≤ 74,0	≤ 45,3	≤ 17
C26:1 (%)	≥ 3,5	≤ 0,4	≥ 5,0	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 0,3
C28:0 (%)	≤ 8		≤ 14			≤ 2,0
C28:1 (%)	≥ 0,1	≥ 0,2	≥ 0,2	≥ 0,1	≥ 0,2	≥ 0,3
C28:2 (%)	≤ 0,6	≤ 0,5	≤ 1,2	≤ 0,5	≤ 0,4	≤ 1,0
C28:3 (%)	≤ 0,5	≤ 0,1	≥ 0,1	≤ 0,3	≥ 0,2	≥ 0,2
C30:0 (%)			≤ 4,3		≤ 0,3	≤ 0,6
C30:1 (%)	≤ 0,7	≤ 0,6	≤ 0,6	≥ 0,3	≥ 0,6	≥ 0,5
C30:2 (%)				≤ 1,5	≤ 1,1	≤ 1,6
C30:3 (%)	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 2,0	≤ 0,3	(**)	≤ 0,3
C32:0 (%)	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,5	≥ 0,3	≤ 0,5
C32:1 (%)					≤ 0,4	≤ 0,5
C32:2 (%)	(**)	(**)	≤ 0,4	(**)	(**)	(**)

Fonte: Brasil [8] adaptado pelo autor

(\*) - Óleo de girassol sem alteração no conteúdo de ácido oleico; (\*\*) - não detectável.

Por ser um produto destinado ao consumo humano, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) também regulamenta a identidade e qualidade dos óleos vegetais. A regulamentação da ANVISA está baseada no *Codex Alimentarius* [3], através da resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 que trata dos padrões de identidade e qualidade, Tabela 4 e 5, respectivamente, visando à segurança alimentar da população [9]. O óleo de soja deve atender às

características físico-químicas, como índice de iodo (Wijs), índice de peróxido e acidez, além das características sensoriais, como cor, odor e sabor característicos, aspecto límpido e isento de impurezas.

**Tabela 4.** Parâmetros de identidade do óleo de soja refinado de acordo com regulamentação da Agência de Vigilância Sanitária.

Parâmetro	Óleo de Soja refinado
Matéria Insaponificável (g/100g)	Máximo 1,50
Densidade Relativa	0,919- 0,925 (20 °C/20 °C) 0,916 - 0,922 (25 °C/25 °C)
Índice de Refração (Raia D a 40°C)	1,466 - 1,470
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	189 - 195
Índice de Iodo (Wijs)	120 - 143
C < 14	<0,1 g/100g
C 14:0	< 0,5
C 16:0	7,0 - 14,0
C 16:1	< 0,5
C 18:0	1,4 - 5,5
C 18:1	19,0 - 30,0
C 18:2	44,0 - 62,0
C 18:3	4,0 - 11,0
C 20:0	< 1,0
C 20:1	< 1,0
C 22:0	< 0,5

Fonte: Adaptado de CODEX [3]

**Tabela 5.** Parâmetros de qualidade do óleo de soja refinado.

Parâmetro	Óleo de soja refinado
Acidez (mg KOH/g)	Máximo 0,6
Índice de peróxido (mEq/ Kg)	Máximo 10
Aspecto	límpido e isento de impurezas a 25°C
Cor	Característica
Odor	Característico
Sabor	Característico
Matéria volátil a 105°C, g/100g	Máximo 0,2%
Impurezas insolúveis em éter de petróleo, g/100g	Máximo 0,05%
Sabões, g de oleato de sódio /100g	Máximo 0,005%

Fonte: Adaptado de CODEX [3] adaptado pelo autor

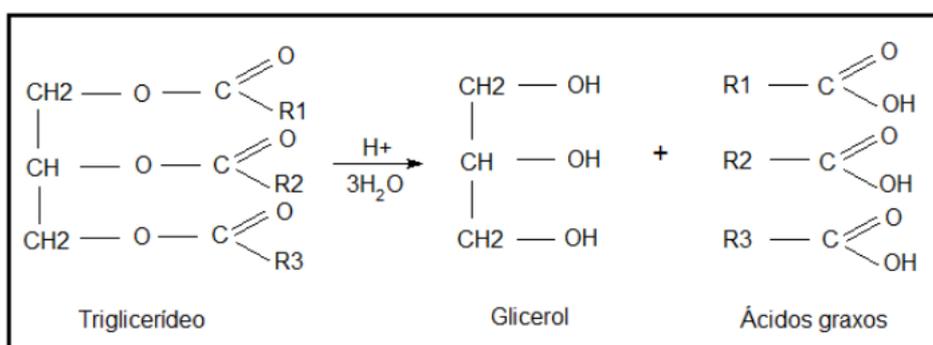
A diferença mais significativa entre as duas legislações está no limite do índice de peróxido, cujo valor é de  $\leq 10$  mEq/kg de acordo com a ANVISA, enquanto que pelo MAPA é de  $\leq 2,5$  mEq/kg para o tipo 1 e  $> 2,5 \leq 5,0$  mEq/kg para o tipo 2. Já na análise do índice de acidez, a ANVISA estabelece 0,6 mg KOH/g, ao passo que o MAPA, define de  $\leq 0,20$  mg KOH/g para o tipo 1 e  $> 0,20 \leq 0,60$  mg KOH/g para o tipo 2. Por fim, a ANVISA preconiza um valor de 0,2% de umidade e matéria volátil, enquanto que no MAPA o valor é de  $\leq 0,1\%$ . No Brasil, as indústrias produtoras de

óleos vegetais, devem atender a legislação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

De acordo com a ABIOVE, o MAPA estabeleceu seu primeiro parâmetro de identidade e qualidade para óleos vegetais com base em análises fiscais periódicas, realizadas nos pontos de vendas; enquanto que os parâmetros da ANVISA foram baseados no *Codex Alimentarius* [1]. Este consiste em uma coletânea de padrões reconhecidos internacionalmente para a produção de alimentos, segurança alimentar, códigos de conduta e outras orientações relativas a alimentos.

### 2.3 Deterioração do óleo de soja

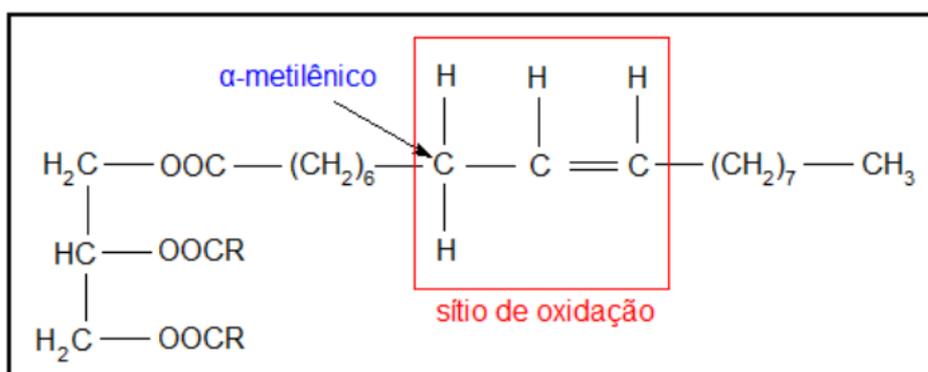
Os óleos estão sujeitos a diversas reações que levam a deterioração físico-química, sensorial e nutricional do produto comestível. De maneira geral o processo de deterioração é denominado de rancidez, a qual pode ser proveniente de reações hidrolíticas (rancidez hidrolítica) ou reações de oxidação (rancidez oxidativa). A rancidez hidrolítica pode ocorrer na presença de umidade devido à ação de lipases no grão que são ativadas quando a temperatura de estocagem for de 45-60 °C e a umidade relativa do ar estiver alta [10]. Essas enzimas, originárias de sementes oleaginosas ou de microrganismos, catalisam a reação de hidrólise da ligação éster, liberando ácidos graxos livres e glicerol (Figura 1), podendo ainda ser desencadeada de forma não enzimática a altas temperaturas, obtendo os mesmos produtos da reação anterior [11].



**Figura 1.** Esquema da reação de hidrólise do triglicerídeo

Fonte: Gupta [10] adaptado pelo autor

A rancidez oxidativa pode ocorrer por ação da lipoxigenase ou por via não enzimática (autoxidação e fotoxidação). A autoxidação ocorre quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido no produto reage com os ácidos graxos insaturados. A região do triglicerídeo onde se inicia o processo oxidativo é na primeira insaturação próxima ao carbono alfa-metilênico (Figura 2).



**Figura 2.** Esquema do triglicerídeo com o sítio de oxidação

Fonte: próprio autor

A oxidação é a principal causa de degradação dos óleos refinados, resultando em mudanças sensoriais, como cor, produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos facilmente percebidos pelo consumidor [12]. Além disso, a oxidação causa perda do valor nutritivo, devido à inativação de vitaminas, ácidos graxos essenciais, compostos antioxidantes e fontes de proteína, não só inviabilizando o consumo do produto. Também pode causar grandes perdas econômicas para as indústrias que utilizam o óleo como insumo, como no caso do setor alimentício [13].

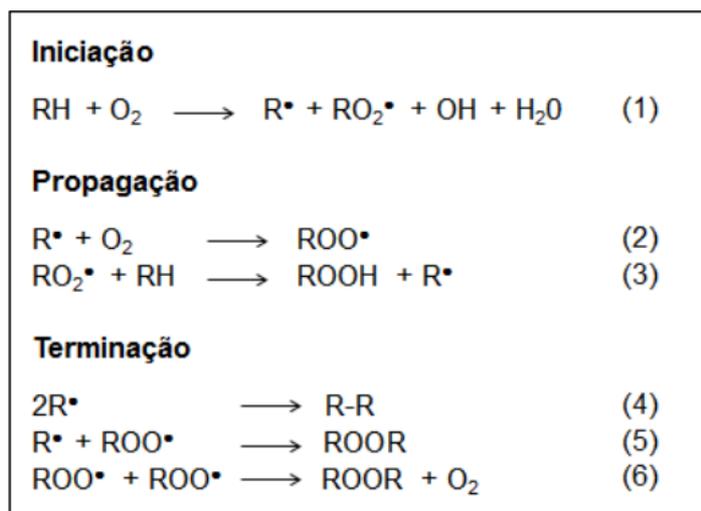
Os ácidos graxos poliinsaturados são reconhecidamente essenciais à saúde humana, sendo necessários para o bom desempenho de várias funções biológicas. No entanto, na indústria alimentícia, o grau de insaturação dos ácidos graxos pode ser uma desvantagem tecnológica.

Quanto maior o número de insaturações de um óleo ou gordura, maior sua susceptibilidade à oxidação, por esta razão, as taxas relativas de oxidação dos ácidos oleico, linoleico e linolênico (com uma, duas e três insaturações, respectivamente) são da ordem de 10:120:250 [14].

A autoxidação é uma reação que ocorre entre uma molécula de oxigênio e um ácido graxo insaturado através do mecanismo de radicais livres, cuja formação é

influenciada pela luz UV, pelo calor e por alguns íons metálicos como ferro, níquel e cobre [15,10].

À medida que progride a reação de autoxidação, o grau da mesma aumenta, caracterizando dessa forma um mecanismo autocatalítico, através de três etapas: iniciação ou indução (1), propagação (2) e terminação (Figura 3).



**Figura 3.** Esquema do processo de oxidação dos triglicerídeos

Fonte: Gupta [10] adaptado pelo autor

Na primeira etapa, iniciadores como calor, metais, enzimas e luz, formam os primeiros radicais livres ( $R^\bullet$ ) que são muito instáveis e altamente reativos. Esses radicais livres podem reagir rapidamente com o oxigênio em seu estado singlete ou triplete formando radicais peróxido ( $ROO^\bullet$ ), os quais podem se romper para formar aldeídos e cetonas. Podem também continuar a reação catalítica removendo átomos de hidrogênio (H) de grupamentos alílicos de outras moléculas do lipídio insaturado para formar um hidroperóxido (ROOH) e novos radicais, que por sua vez reagem com  $O_2$ , e assim se estabelece uma sequência de reações em cadeia (fase de propagação) [10].

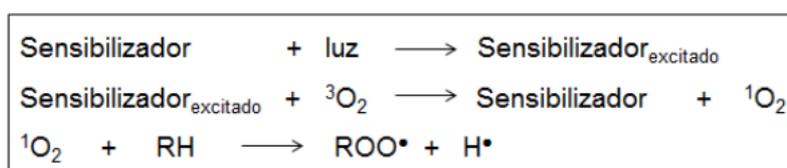
Nessa etapa, há um rápido aumento no consumo de oxigênio e as alterações sensoriais começam a ser perceptíveis, devido ao aumento na concentração de hidroperóxidos, permitindo sua decomposição em aldeídos, cetonas, álcoois, os principais responsáveis pelo odor de ranço [16].

Por fim, há o término da oxidação, onde dois radicais combinam-se formando produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos [10].

A fotoxidação é uma reação aproximadamente 1500 vezes mais rápida que a autooxidação, quando no óleo refinado contiver pró-oxidantes e estiver exposto à luz visível. O óleo também pode ser oxidado quando exposto à luz ultravioleta na presença de metais [10].

O mecanismo da fotoxidação envolve uma reação direta da luz ativada e do oxigênio singlete com ácidos graxos insaturados formando hidroperóxidos, sendo sua velocidade de formação de 10 a 30 vezes maior que na autooxidação, pois não há período de indução [17].

O efeito fotoquímico direto da luz nos ácidos graxos ocorre com a participação de fotossensibilizadores ou cromóforos presentes no óleo, como clorofilas, feofitinas, riboflavina, entre outros [18]. Essas substâncias podem absorver energia luminosa na faixa do visível e na região da radiação ultravioleta (UV) tornando-se eletronicamente excitadas e capazes de sensibilizar fotoquimicamente radicais livres e transferir essa energia para o oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ), gerando o estado singlete ( $^1\text{O}_2$ ), que como mencionado reage aproximadamente 1500 vezes mais rápido com ácidos graxos dos óleos vegetais. A degradação posterior dos hidroperóxidos leva à formação de aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos (Figura 4) [19].



**Figura 4.** Esquema do processo de fotoxidação

Fonte: Gunstone [18] adaptado pelo autor

Os hidroperóxidos, produtos primários da oxidação, são compostos inodoros, porém muito instáveis, decompondo-se a partir do momento de sua formação. Sua decomposição forma produtos secundários responsáveis pela rancidez [20]. A maioria desses produtos, especialmente os de cadeia curta, é perceptível a concentrações muito baixas, tornando o óleo impróprio para consumo [21; 22; 16]. Esses produtos secundários de oxidação são também responsáveis por reações que afetam os tecidos biológicos e o organismo humano [20; 9].

## 2.4 Processo de refino

O processo de refino consiste em remover impurezas indesejáveis do óleo bruto, visando oferecer ao mercado um produto com características adequadas para as diversas aplicações. As principais etapas do refino são: degomagem, neutralização, clarificação e desodorização.

### 2.4.1 Degomagem

A degomagem é o processo de remoção dos fosfatídeos do óleo bruto de soja e outros óleos vegetais. Os fosfatídeos também são chamados de gomas e lecitina. O último termo é também o nome comum da fosfatidil colina, no entanto lecitina refere-se ao conjunto de fosfatídeos presentes em todos os óleos vegetais.

Embora todo óleo bruto contenha gomas, o óleo de soja é a maior fonte de lecitina comercial devido ao seu maior conteúdo de gomas [23].

A degomagem do óleo de soja é feita pelas seguintes razões:

- 1) Para produção de lecitinas;
- 2) Para preparar o óleo para o longo tempo de estocagem;
- 3) Para preparar o óleo para as etapas de refino [6].

O processo de degomagem é simples, porém a qualidade do óleo bruto tem uma influência na eficácia deste processo. Os fosfatídeos no óleo bruto existem tanto na forma hidrossolúvel como na forma apolar. Os fosfatídeos hidrossolúveis são removidos facilmente pela adição de água, enquanto que as formas apolares não são afetadas pela água e tendem a ser mais solúveis em óleo (ou seja, permanecem na fase oleosa). Os fosfatídeos apolares são normalmente os sais de cálcio e magnésio ou sais de ácidos fosfatídicos que provêm da ação enzimática de fosfolipases provocadas pelo dano à estrutura celular da soja [6]. Além disso, os fosfolipídeos que permanecem no óleo refinado carregam íons de ferro diminuindo a estabilidade oxidativa, em função do caráter pró-oxidante [24].

### 2.4.2 Neutralização

A neutralização alcalina do óleo vegetal consiste na reação de ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do óleo, com uma solução de soda cáustica. Estes

ácidos graxos são transformados em sabões e removidos do óleo neutro por processo físico. Neste processo, consegue-se também uma remoção de fosfatídeos não hidratáveis. A separação dos sabões é feita em centrífugas e de forma contínua [6].

#### 2.4.3 Clarificação

A clarificação é uma etapa do processo de refino onde o principal objetivo é a remoção dos pigmentos indesejáveis. Esses pigmentos existem normalmente no óleo, porém alguns outros são produzidos por modificações e decomposição da matéria-prima durante a estocagem, transporte e processamento [23].

Esta etapa consiste na adição de adsorvente ao óleo, aquecimento e filtração. O adsorvente realiza uma remoção seletiva de pigmentos como os carotenos, xantofilas, clorofilas, produtos de degradação de proteína e carboidratos (cor marrom) e  $\gamma$ -tocoferol, através da retenção destes nos poros da superfície adsorvente. Os sabões, metais, peróxidos, fosfatídeos, ácidos graxos livres e umidade são outros componentes removidos nessa etapa [6].

As argilas ácidas ativadas, argilas neutras, carvão ativado e adsorventes especiais são os principais adsorventes utilizados no processo de clarificação. Suas características mais importantes são: tamanho e volume do poro, capacidade de troca iônica e superfície específica [25].

As argilas ácidas ativadas, um silicato completo cujo principal componente mineral é a montmorillonita, são amplamente aceitas nas indústrias de óleo como eficiente eliminadora dos promotores de oxidação solúveis no óleo.

O processo de clarificação é uma etapa importante que contribui para a melhoria da qualidade do óleo e para sua estabilidade [10].

#### 2.4.4 Desodorização

A desodorização, a última etapa do processo de refino de óleos, tem como finalidade a remoção de substâncias que dão ao produto odor desagradável, visando também uma melhoria no aspecto sabor, cor e estabilidade do produto.

O processo de desodorização, além de remover os produtos indesejáveis como cetonas, aldeídos, álcoois, e ácidos graxos livres de baixo peso molecular, remove

também traços de pesticidas utilizados durante o plantio da semente e solubilizados no óleo na etapa de extração [10].

A desodorização nada mais é do que uma destilação efetuada com auxílio de vapor direto, utilizado como veículo de arraste dos voláteis. A utilização do vapor direto (*stripping*) permite uma redução da pressão de volatilização dos componentes a serem removidos, de forma que o processo seja realizado a uma temperatura que não cause dano ao óleo [6].

Após esta etapa, são adicionados ao óleo os antioxidantes ácido cítrico e terc-butil-hidroquinona (TBHQ), podendo ser utilizados juntos ou separadamente.

As condições de estocagem, movimentação e acondicionamento do óleo desodorizado tem significativo impacto na estabilidade do óleo durante a vida de prateleira [26].

## 2.5 Métodos analíticos de caracterização físico-química

Existem vários métodos analíticos disponíveis para avaliar alterações nos lipídeos. Podem ser empregados procedimentos químicos, físicos e sensoriais para se determinar o nível de adulteração dos óleos. Entretanto, não existem métodos padrões ou uniformes para detectar todas as mudanças oxidativas numa única medida. Assim, deve-se usar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras [27]. As modificações primárias podem ser detectadas pela perda dos ácidos graxos insaturados, ganho de massa por incorporação de oxigênio ou formação de hidroperóxidos e dienos conjugados. Modificações secundárias podem ser monitoradas pela detecção da presença de compostos carbonil, malonaldeído e outros aldeídos, hidrocarbonetos e produtos fluorescentes formados. Contudo, os resultados devem ser comparados com análise sensorial e aceitabilidade do produto [28].

### 2.5.1 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos

brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais, por meio de método titulométrico, com solução de álcali-padrão [29].

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. A deterioração do óleo, seja por hidrólise ou oxidação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio, sendo acelerada por aquecimento e pela luz. A rancidez é frequentemente acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, expressos em termos de índice de acidez, que considera o ácido graxo predominante, que no caso do óleo de soja é o ácido oleico [30].

### 2.5.2 Ponto de Fumaça

O ponto de fumaça é a temperatura na qual são constatadas as primeiras substâncias voláteis do óleo refinado sob aquecimento. Esse método está relacionado com o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo, que são muito mais voláteis que os triglicerídeos. Quando o processo de refino não é eficiente, a liberação destes compostos torna-se perceptível durante o preparo dos alimentos através do desprendimento de fumaça, a temperaturas abaixo de 230 °C [30].

### 2.5.3 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxidos determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura.

O índice de peróxido é o índice mais usual para determinar o estado oxidativo de um óleo, entretanto, seu uso se limita aos estágios iniciais da oxidação, pois quantifica produtos primários da reação [31]. Esse método apresenta limitação pela instabilidade dos produtos medidos, além da sensibilidade do método à variação de temperatura [32]. De acordo com Rossel [22] é um método sensível a alterações oxidativas e de alta correlação com a análise sensorial.

#### 2.5.4 Impurezas insolúveis em éter de petróleo

O método para impurezas insolúveis em éter de petróleo, aplicável para todos os tipos de gorduras e óleos, determina sujidades e/ou outras substâncias estranhas insolúveis em éter de petróleo. É um item que não altera a estabilidade e a qualidade do óleo com o tempo, pois fornece somente informação sobre as boas práticas de fabricação do produto [29].

#### 2.5.5 Umidade e matéria volátil

A determinação da umidade e matéria volátil é um dos parâmetros legais e um dos mais importantes para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras, já que a estabilidade está diretamente relacionada com a presença da água [33].

O método gravimétrico por aquecimento direto a 105 °C é um dos mais utilizados. Baseia-se na determinação da perda de massa do material submetido ao aquecimento a 105 °C até massa constante, expressa em percentual [30]. O método de Karl Fisher também é utilizado para determinação de umidade, o qual consiste na determinação de traços de água em uma amostra por titulação. O processo de teste envolve uma reação química em meio anidro entre as moléculas de água da amostra e o iodo produzido pelo eletrodo gerador, até que o ponto final da reação é atingido. A quantidade de iodo utilizado na reação é diretamente proporcional à quantidade de água presente na amostra [34]. Embora a análise de umidade pelo método de Karl Fisher seja mais preciso, o método oficial é o da estufa.

#### 2.5.6 Análise de sabões

A análise de sabões é um método titulométrico que determina a alcalinidade da amostra como oleato de sódio, produzido durante a neutralização dos ácidos graxos livres. Sabões são provenientes de metais alcalinos que provém do óleo (bruto e degomado) ou são incorporados, durante o processo de refino [30].

### 2.5.7 Análise sensorial: Aspecto a 25°C, odor e sabor

A avaliação sensorial sempre será necessária e provavelmente permanecerá como a mais importante técnica na determinação da oxidação de lipídeos. É desejável eliminar os erros e os resultados subjetivos por métodos físico-químicos, mas a última decisão na qualidade dos sabores e odores deve ser dada por atributos sensoriais e, portanto, serão sempre subjetivos [35].

A análise sensorial de óleos, usada como medida analítica qualitativa e quantitativa deve ser feita por uma equipe selecionada capaz de detectar diferenças entre as amostras utilizando escalas estruturadas de referência, onde os atributos sabor, odor e aspecto são analisados (Tabela 6).

**Tabela 6.** Descritivos sensoriais do óleo de soja.

<b>Atributo</b>	<b>Característica</b>
Amendoado	Lembra castanhas, nozes, manteiga boa, gosto doce
Afeijoado	Grãos de soja, feijão, soja condicionada, soja aquecida ou soja molhada
Herbáceo	Cheiro de erva, grama recém-cortada, "verde", ácido, ardido
Oxidado	Óleo velho, reutilizado, ferrugem, lata, ranço
Peixe	Óleo velho lembra peixe

Fonte: Próprio autor

A escala dos descritivos sensoriais foi desenvolvida pela American Oil Chemistry Society (AOCS) para avaliar a intensidade geral dos óleos no que se refere aos atributos e suas respectivas intensidades, definidas em valores absolutos, onde valores acima de 7 são os desejáveis e abaixo deste são tidos como impróprios para consumo (Tabela 7).

**Tabela7.** Relação entre descritivos sensoriais e suas respectivas notas.

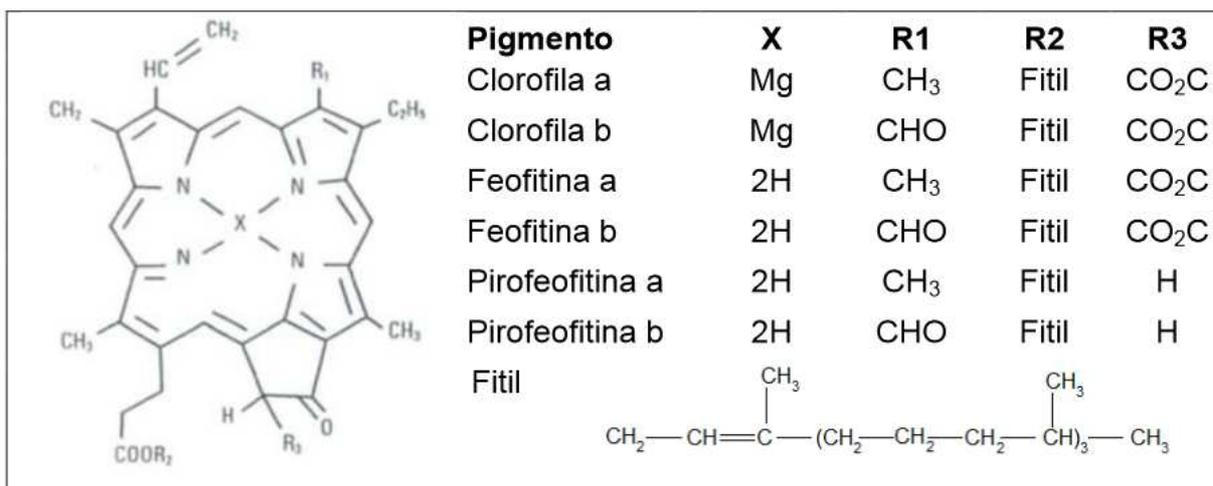
Atributo	Intensidade leve	Intensidade moderada	Intensidade forte
Amanteigado, adocicado, nozes	8	7	6
Afeijoado	7	6	5
Herbáceo	6	5	4
Oxidado	4	5	3
Ácido graxo	4	3	2
Ranço, óleo velho, peixe	3	2	1

Fonte: Próprio autor

#### 2.5.8 Clorofila

A clorofila está presente nos óleos vegetais como clorofilas A e B, numa relação de 3/1. As clorofilas A e B apresentam uma cor verde e possuem o íon magnésio no centro da molécula. As clorofilas não são destruídas pelas altas temperaturas (200-250°C), durante as etapas de hidrogenação ou desodorização do processo de refino. Essas altas temperaturas irão torná-las mais estáveis [10].

Devido aos processos de refino do óleo bruto, as clorofilas se convertem em feofitinas A e B, como consequência da substituição dos íons de magnésio nas moléculas de clorofila por dois hidrogênios. Quando perdem o íon Mg e o grupo carbometoxil, convertem em pirofeofitinas A e B (Figura 5). Como resultado desta mudança, as feofitinas e pirofeofitinas possuem uma coloração verde opaca ou acinzentada e conservam a mesma atividade promotora de oxidação das clorofilas nos óleos vegetais.



**Figura 5.** Estrutura da clorofila

Fonte: Moyano [36] adaptado pelo autor

A presença de feofitina está relacionada com as condições de processamento, atividade enzimática, manejo e o tempo de estocagem [36].

A análise de clorofila é realizada por espectrometria de absorção eletrônica na região do UV/Vis. Este método é usado para determinar mg/ Kg (ppm) de clorofila relacionado aos pigmentos, predominantemente as feofitinas a e b, em óleos através das medições espectrométricas a 630, 670 e 710 nm.

### 2.5.9 Absortividade molar

O método de absortividade molar é realizado por espectrometria de absorção eletrônica na região do UV. A absorbância no ultravioleta de óleos e gorduras fornece informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento. Quando os ácidos linoleico e linolênico são oxidados, eles formam hidroperóxidos, e as duplas ligações dos óleos se tornam conjugadas. A oxidação de lipídeo contendo ácidos graxos insaturados é acompanhada por alterações na posição de duplas ligações, com formação de compostos conjugados, aumentando a absorção na região do ultravioleta. Os dienos conjugados exibem uma absorção intensa a 234 nm, trienos conjugados a 268 nm [32].

Estas absortividades são expressas como extinções específicas (a absorbância de uma solução a 1% do óleo no solvente especificado, numa cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm de espessura), convencionalmente indicadas por K.

## 2.6 Fatores que influenciam e afetam a qualidade dos óleos refinados

A qualidade do óleo refinado depende primeiramente da origem da matéria-prima, das condições de estocagem, do processo de extração e das condições de armazenamento do óleo bruto [10].

Após o processo de refino, se as etapas anteriores não forem igualmente eficazes não será possível obter um produto de excelente qualidade e longo tempo de vida de prateleira, pois todos os processos são igualmente importantes.

Alguns fatores que afetam a estabilidade oxidativa dos óleos refinados estão descritos a seguir.

### 2.6.1 Fatores pró-oxidantes

Os metais presentes no óleo possuem importante atividade pró-oxidante., sendo provenientes do solo, de equipamentos e tubulações e principalmente da decomposição de certas enzimas do grão [37]. Os mesmos ainda podem ser incorporados durante o processo de refino, como por exemplo, o fósforo do ácido fosfórico e o sódio do hidróxido de sódio, usados na neutralização do óleo [10].

Durante o processo de refino, os metais são removidos, no entanto os mesmos podem continuar em pequenas frações contribuindo para degradação oxidativa do óleo. O ferro e o cobre reduzem o período de indução, aumentam a taxa de geração de radicais livres e quanto maior seu número de oxidação, maior sua efetividade [37].

Os metais promovem ainda a oxidação de produtos secundários formando aldeídos, cetonas e ácidos, eles degradam produtos antioxidantes fenólicos inativando-os, e sua catálise ocorre através da aceleração da decomposição dos hidroperóxidos, reação direta com o substrato não oxidado e ativação do oxigênio molecular para produzir oxigênio singlete e radicais peroxil [16].

O ácido cítrico, o ácido fosfórico e o ácido etilenodiamina tetracético (EDTA) atuam como quelantes de metais, retardando a autooxidação, sendo os mais comuns inativadores de metais em uso [10]. O ácido cítrico pode ser efetivo como sequestrando de metais em concentrações que variam de 10 a 100 ppm [23, 26].

A presença de clorofila nos óleos tem um significado importante no processo de auto-oxidação, podendo ser um sensibilizador de oxigênio, na presença de luz,

agindo como pró-oxidante, pois absorvem luz na região do UV próximo e do visível, transferindo a energia para o oxigênio tripleto ( $^3\text{O}_2$ ), tornando-o 1500 vezes mais reativo na forma de  $^1\text{O}_2$ . No escuro as clorofilas agem como antioxidantes, possivelmente pela doação de hidrogênio aos radicais livres.

### 2.6.2 Controle de temperatura

A reação de iniciação na oxidação requer energia através da temperatura ou da luz. Quanto mais alta for a temperatura de estocagem, maior será a velocidade da oxidação. Dessa forma, a temperatura de armazenamento de óleos e gorduras deve ser mantida tão baixa quanto seja possível durante o manuseio. O óleo deverá ser resfriado até uma temperatura de 38°C a 48°C antes de sair do desodorizador, enquanto está protegido pela ação do vácuo [10].

### 2.6.3 Controle de luz

Todos os alimentos disponíveis nos supermercados estão, em sua maioria, expostos a luz, e, portanto susceptíveis a fotoxidação. O grau de fotoxidação está relacionado com o tipo de luz. A radiação da luz ultravioleta (UV), que compreende a faixa de comprimento de onda (cerca de 200 a 380nm), tem maior energia e maior efeito sobre a oxidação [39]. Os efeitos da oxidação nos alimentos são verificados pela formação de sabores e odores indesejáveis, perda de vitaminas e reversão de sabor. Os óleos vegetais sofrem oxidação acelerada quando expostos à luz, que é potencializada pela ação dos prooxidantes, principalmente a clorofila e metais como ferro e cobre remanescentes no mesmo [40].

A fotoxidação encurta a vida de prateleira do óleo e o uso dos absorvedores de anti UV a baixas concentrações que agem como filtros não resolvem o problema. Um óleo bem refinado e uma embalagem mais espessa e pigmentada são alternativas eficientes para manter o prazo de validade do produto [39].

A energia luminosa que o alimento absorve é diretamente proporcional à capacidade de transmissão da embalagem. Nos alimentos líquidos ocorre uma maior passagem da luz e a fotoxidação é maior devido à movimentação interna, que ocorre com os radicais livres produzidos pela luz emitida [39].

#### 2.6.4 Tempo de estocagem

Mesmo que o óleo for manuseado e estocado em condições ideais, pode sofrer degradação. Os tanques de estocagem ou compartimento contendo óleo devem ser projetados para que o óleo permaneça por no máximo três semanas ou dentro do prazo de estocagem estabelecido. Os óleos recém-fabricados não devem ser misturados a óleos que tenham sido produzidos anteriormente, porque o produto mais velho poderá estar em estado de degradação, o que afetaria a qualidade do óleo novo misturado [26].

#### 2.6.5 Uso de antioxidantes

Antioxidantes são substâncias fundamentais para prevenir a oxidação dos alimentos. Eles estão presentes naturalmente ou são adicionados aos lipídeos para impedir ou retardar a oxidação, e também diminuem a taxa de reação dos materiais auto-oxidativos [16].

A reação de autooxidação é impossível de ser evitada, a não ser que todo o sistema esteja ausente de oxigênio ou outras substâncias oxidantes. No entanto, os antioxidantes retardam o início da oxidação ou diminuem a taxa de propagação da mesma, reagindo com todos os radicais livres existentes no meio antes do substrato [37].

O  $\alpha$ -tocoferol, o mais importante antioxidante natural, é encontrado em níveis consideráveis no óleo de soja refinado. Os tocoferóis são conhecidos por atuar como antioxidantes doando um átomo de hidrogênio para radicais peróxido durante sua propagação [41].

Os antioxidantes sintéticos recomendados para uso em alimentos são: butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e os alquilgalatos. O mais efetivo para uso em óleos é o TBHQ porque sua estrutura química o difere ante o BHA e BHT, pelo não impedimento estérico e presença dos dois grupos hidroxilas na molécula que confere moderada solubilidade no óleo [42].

Além da capacidade química do antioxidante, sua efetividade é também influenciada por sua solubilidade no óleo e sua volatilidade. Sua solubilidade afeta o ataque aos radicais, enquanto que a volatilidade afeta sua permanência no óleo durante a estocagem ou tratamento térmico a altas temperaturas [16].

### 2.6.6 Utilização de nitrogênio

Por ser um gás inerte, a aplicação de nitrogênio é muito importante em três áreas críticas nas indústrias de óleos comestíveis: matéria-prima, processamento e envase [43].

O nitrogênio pode ser usado para prevenir processos oxidativos no óleo em três etapas: a) *Stripping*: usado para expulsar qualquer teor de ar dissolvido no óleo; b) *Blanketing*: prevenir que o óleo que sai desaerado do desodorizador entre em contato com o ar durante a etapa de estocagem nos tanques; c) *Sopro*: usado para inertizar o espaço livre da embalagem antes do seu fechamento [44].

### 2.7 Estabilidade do óleo de soja e sistemas de embalagens

As principais causas de oxidação dos óleos vegetais para consumo humano são a auto-oxidação e a foto-oxidação ao longo do processamento, estocagem e disposição dos produtos nos pontos de venda. O oxigênio triplete e o oxigênio singlete atuam neste sistema de oxidação. A auto-oxidação é uma reação de radicais livres que ocorre em cadeia, em que o oxigênio triplete atmosférico ( $^3\text{O}_2$ ) reage com um radical lipídico. A fotoxidação de óleos comestíveis ocorre na presença de luz, calor, sensibilizadores e oxigênio atmosférico, em que o oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) é produzido [45].

A oxidação lipídica desenvolve uma série complexa de reações, em que há participação de temperatura, oxigênio, radiações luminosas e agentes pro-oxidantes. Os produtos oriundos destas reações afetam a qualidade dos óleos, desencadeando uma alteração sensorial conhecida como rancidez oxidativa, que frequentemente resulta em rejeição do produto [46].

Uma grande variedade de embalagens de óleos e gorduras está disponível no supermercado. Vidro, metal e diferentes tipos de filmes plásticos são usados para a embalagem de óleos vegetais [47]. Atualmente, a estabilidade de estocagem e a vida de prateleira para óleos e gorduras têm recebido grande atenção por parte dos consumidores, fabricantes e órgãos governamentais de regulamentação. A qualidade e a vida de prateleira das embalagens alimentícias são determinadas

pelas propriedades de barreira que a embalagem possui contra umidade, oxigênio e a interação dos constituintes do alimento e os materiais da embalagem [48].

Depois da matéria-prima, a embalagem é o segundo item mais caro para fabricação do óleo refinado embalado, seguido de materiais, equipamentos e mão de obra. Recipientes de vidro e lata predominavam no mercado até a década de 90, sendo que a embalagem padrão eram as latas cilíndricas de 3 peças (corpo, tampa e fundo) de 900 mL, representando 94,3% do mercado brasileiro de embalagens para óleos vegetais [49]. Em 2009, as embalagens com composição metálica tiveram a participação de 7,9% no envase total de óleos comestíveis, enquanto que as garrafas de resina PET atingiram 91,6% de todo envase [1].

A partir de dados da ABIPET (Associação Brasileira da Indústria do PET), quanto ao mercado de PET, os óleos comestíveis foram responsáveis, em 2008, por 13% de todo consumo desse tipo de embalagem, ficando atrás somente do consumo para o envase de água mineral (14%) e de refrigerantes (61%).

Um dos fatores que mais influenciou na substituição das embalagens de vidro e metálicas por embalagens PET nas últimas décadas, foram suas vantagens logísticas, permitindo que grandes volumes sejam carregados com facilidade, tornando o transporte mais eficiente, e não requerendo grandes espaços físicos destinados ao estoque de embalagens nas indústrias [49]. Comparando-se, por exemplo, o transporte de embalagens em carreta, para a capacidade/carga completa desta modalidade, chegam-se ao montante um pouco superior a 970 mil preformas, em contraste com a quantidade de 28 mil latas de aço (900 ml) [49].

Um polímero obtido pela reação do ácido tereftálico com o etilenoglicol, o PET é o mais inerte dos materiais plásticos. Além de conferir ao produto maior atratividade em decorrência da sua transparência e brilho, permitindo ao consumidor visualizar o produto, satisfaz muitos outros requisitos importantes como: fácil reciclagem, boas propriedades mecânicas, resistência térmica, novos designs de embalagens, uso de bicos dosadores e por possuir baixo custo de produção em relação a outros tipos de embalagens [50; 51].

Contudo, a principal desvantagem da embalagem PET é a suscetibilidade do óleo a fotoxidação, a qual ocorre quando há produção de oxigênio singlete na presença de fotosensibilizadores como a clorofila e a luz [52]. Além disso, a permeabilidade do PET a vapores de água e ao oxigênio e a possível migração de

compostos de baixo peso molecular da embalagem para o óleo, mostra uma preocupação com esse tipo de embalagem [47; 51].

A embalagem para óleos vegetais deve apresentar baixa permeabilidade ao oxigênio, bom isolamento e oferecer proteção contra a incidência de luz, principalmente a luz ultravioleta, ou seja, atuar fundamentalmente nos principais parâmetros que afetam a oxidação. Também é essencial que a tampa da embalagem impeça o vazamento do produto e garanta ao sistema de embalagem pelo menos a mesma barreira ao oxigênio oferecida pelo corpo da embalagem [53].

Outras propriedades desejadas são a resistência à carga vertical e a resistência ao colapso, que pode ocorrer devido ao consumo do oxigênio residual no interior da embalagem e deve ser também compatível ao produto, não absorvendo óleo e não contaminando sensorialmente o mesmo [54].

As embalagens de vidro são amplamente utilizados para o envase de azeites, principalmente os extra virgem, isto é devido não só aos requisitos de marketing, mas também porque os recipientes de vidro impedem a permeação de moléculas de  $O_2$  na garrafa, diminuindo a taxa de oxidação de ácidos graxos poliinsaturados. Vidro transparente, no entanto, conduz à fotoxidação de azeite e redução da sua vida de prateleira. A utilização de cor em garrafas de vidro previne ou atrasa o processo de oxidação: garrafas verdes, por exemplo, protegem o óleo de comprimentos de onda de 300-500 nm [50].

O vidro confere certa proteção mecânica ao seu conteúdo, é relativamente inerte aos produtos e totalmente reciclável. Porém, assim como os demais tipos de embalagens, o vidro apresenta inconvenientes: o peso, a fragilidade e a ocorrência de fraturas [55].

As latas de folha-de-flandres foram usadas por um longo tempo para o acondicionamento de óleo, no entanto ainda possuem ampla variedade de aplicações a outros produtos. As embalagens metálicas apresentam resistência térmica e mecânica, versatilidade de formatos e tamanhos, baixa permeabilidade a gases e pode ser reciclada. A sua opacidade é uma característica de grande importância, por prevenir alterações induzidas pela luz e radiação ultravioleta [54]. Porém, as latas não permitem a visualização do produto e envolvem maiores custos e quantidade de materiais em relação às embalagens plásticas [56].

### **3. OBJETIVOS**

#### 3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral foi avaliar as características de qualidade de óleos de soja refinado e embalados em garrafa polietileno tereftalato (PET) com e sem exposição à luz.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Avaliar as características físico-químicas das amostras de óleo de soja refinado de diferentes marcas e lotes de acordo com a Instrução Normativa Nº 49 do MAPA;
- Avaliar os parâmetros de qualidade das amostras de óleo de soja refinado com exposição à luz ao longo do prazo de validade;
- Avaliar os parâmetros de qualidade das amostras de óleo de soja refinado sem exposição à luz ao longo do prazo de validade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE. [acesso em Jun 2012]. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br>>.
2. Carvalho SM, Ogliari PJ, Barrera-Arellano D, Block JM (2008). Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. Braz. J. Food Tech 11:134-143.
3. CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (1999). Food Standards Programme. Codex Alimentarius for Edible Fats and Oils. CODEX - STAN 210: v.11, pp. 1-13 FAO/WHO Rome.
4. Análise dos impactos socioeconômicos para a adequação da indústria 2011. Relatório de análise econômica. ESALQ pp.55 Piracicaba São Paulo.
5. Brasil, MAARA (1993). Características físico-químicas de óleo de soja [Physical-Chemical Characteristics of Soybean Oil], Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da
6. Reforma Agrária. Portaria nº 795 de 15/12/93. Brasília.
7. Dorsa R (2001). Tecnologia de Óleos Vegetais. 1º edição. Westafilia Separator do Brasil Ltda. Campinas, São Paulo, Brazil.
8. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2010). Indicadores de Preços. IPCA. 2011. [acesso em jun. 2012]. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/precos/inpc\\_ipca/shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/precos/inpc_ipca/shtm)>.

9. BRASIL. MAPA, Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; [Technical specification of identity and quality for vegetables edibles oils] a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados, Seção 1, Página 140. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União de 26/12/2006. Brasília.
10. Hammond EG, Johnson LA, Su C, Wang T, White PJ. (2005) Soybean Oil. In: Shahidi F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible oils. 6th edn. V.2. EUA: Wiley-interscience.
11. Gupta MK (2008). Practical Guide for Vegetable Oil Processing, 3th edn. AOCS Press, Urbana.
12. Hui YH (1996). Bailey's Industrial Oil & Fat Products 5th edn. Vol 4 Wiley Press, New York.
13. O'Brien RD, Farr WC, Wan PJ (2000). Introduction to fats and oils technology. 2edn. AOCS Press, Champaign.
14. Kim JK, Hahm ST, Mim BD (2007). Hydroperoxide as a Prooxidant in the oxidative stability of soybean oil. J Am oil Chem Soc 84:349-355.
15. Miller KL (1993). High-Stability oils. Am Ass of Cereal Chem, Inc. Vol. 38, n 7.
16. Sherwin ER (1978). Antioxidants for vegetable oils. J Am Oil Chem Soc 53:430-436.
17. Nawar WW (1993). Lipidos. In: Fennema, OR. Química de los alimentos, 2 edn. Acribia 4:157-274.
18. Rovellini P, Cortesi N, Fedeli E (1997). Ossidazione dei lipid. La Rivista Italiana dele Sostanze Grasse, n. 5, 74:181-189.

19. Gunstone FD (1994). Chemical properties. In: Gunstone FD, Harwood JL, Padley FB (eds) *The Lipid Handbook*. Chapman & Haal, London, pp 566-571.
20. Scrimgeour C (2005). In: Shahidi Fereidoon. *Bailey's Industrial Oil & Fat Products: Chemistry of Fatty Acids*. 6th edn. New Jersey: Wiley Interscience Cap. 1, 1:17-18.
21. Kamal-Eldin A, Mäkinen M, Lampi AM (2003). The challenging contribution of hidroperoxides to the lipid oxidation mechanism. In: Kamal-Eldin A. *Lipid Oxidation Pathways*. AOCS Press, Champaign.
22. Hamilton RJ (1983). The chemistry of rancidity in foods. In: Allen JC, Hamilton RJ (eds.) *Rancidity in Foods*. Essex: Applied Science Publishers Ltda, pp1-20.
23. Rossel JB (1997). Measurement of rancidity. In: Allen JC, Hamilton RJ *Rancidity in Foods*. Applied Science pp21-45 London.
24. Erickson DR (1995). *Practical Handbook Of Soybean Processing and Utilization*, 1st edn. AOCS Press, Champaign.
25. Patterson HB, W (1992). *Bleaching e purifying fats and oils. Theory and practice*. AOCS Press 242-289 Champaign.
26. Block JM, Barrera-Arellano D (2009). *Temas Selectos en Aceites y Grasas*, 1st edn. Blücher Press, São Paulo.
27. Arruda CS, Garcez WS, Barrera-Arellano D, Block JM (2006). Industrial trial to evaluate the effect of oxygen concentration on overall quality of refined, bleached and desodorized soybean oil in PET bottles. *J Am Oil Chem Soc* 83:797-802.
28. Shahidi F (1995). Stability of fats and oils. In: *Latin American Congress and Exhibition on Fats and Oils Processing. Proceedings...*: FEA -UNICAMP pp.47-54 Campinas.

29. Almeida-Dória RF, Regitano-D'arce MAB (2000). Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 97:201-203.
30. IAL, Instituto Adolfo Lutz (2008). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*, 4ed. Instituto Adolfo Lutz, São Paulo.
31. AOCS, *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS* (2004). 4<sup>th</sup>edn. Champaign.
32. Hahm TS, Min DB (1995). Analyses of peroxide values and headspace oxygen. In: Warner KW, Eskin NAM. (Eds.) *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods* p146-158 AOCS Press, Champaign.
33. Gray JI (1985). Simple chemical and physical methods for measuring flavor quality of fats and oils. In: Min DB, Smouse TH *Flavor chemistry of fats and oils*. *Am Oil Chem Soc* 223-239.
34. Kaijser A, Dutta P, Savage G (2000). Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. *Food Chem* 71:67-70.
35. Koch M, Tenbohlen S, Blennow J, Hoehleinet I (2007). Reliability and Improvements of Water Titration by the Karl Fischer Technique. In: 15th International Symposium On High Voltage Engineering (ISH), Ljubljana, pp27-31.
36. Jackson HW (1981). Techniques of flavor and odor evaluation of soy oil. *J Am Oil Chem Soc* 3:227-231.
37. Moyano JM, Heredia F Meléndez-Martínez J (2010). The Color of Olive Oil: The Pigments and Their Likely Health Benefits and Visual and Instrumental Methods of Analysis. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 9, pp 278- 291.
38. Pokorný J (1987). Major factors affecting the autoxidation lipids. In: Chan HS (Ed.) *Autoxidation of unsaturated lipids*. Academic Press Inc, pp 141-206. London

39. Endo Y Usuki R Kaneda T (1984). Prooxidant activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *J Am Oil Chem Soc* 61:781-784.
40. Faria JAF (1991). A função da embalagem na estabilidade de óleos vegetais. *Óleos & Grãos* 6:50-52 out/Nov.
41. Pokorny J, Schmidt S, Parkányiová J (2005). Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in the Analysis of Lipid. In: Kamal-Eldin A, Pokorny J *Anal of Lipid Oxidation* 3:17-39 AOCS Press, Champaign.
42. Psomiadou E, Tsimidou M, Boskou D (2000). Tocopherol content of Greek virgin olive oils. *J Agr Food Chem* 48:1770-1775.
43. Sherwin ER (1985). Synthetic antioxidants for fats and oils. In: Min DB, Smouse TH (eds) *Flavor chemistry of fats and oils*. Am Oil Chem Soc 155-173.
44. Paradis A (1993). Nitrogen in total quality for snack food *INFORM* 4 (12) 1378-1382.
45. Barrera-Arellano D (1998). Estabilidad y utilización de nitrógeno en aceites y grasas. *Grasas Aceites* 49:55-63.
46. Choe E, Lee J, Min DB (2005). Chemistry for Oxidative Stability of Edible Oils In: Akoh CC, Lai OM (eds) *Healthful Lipids*. AOCS Press, Champaign, pp. 99-126.
47. Azeredo HMC, Faria JAF, Da Silva MAAP (2003). The efficiency of TBHQ,  $\beta$ -carotene, citric acid and Tinuvin 234 on the sensory stability of soybean oil packaged in PET bottles. *J Food Sci* 68:302-306.
48. Tawfik MS, Huyghebaert A (1999). Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chem* 64:451-459 Ghent.
49. Sharma GK, Madhura CV, Arya SS (1990). Interaction of plastic films with foods. 2: Effect of PE and PP films on the stability of vegetable oil. *J. Food Sci. Tech* 27:328-331.

50. Associação Brasileira da Indústria do Pet - ABIPET [acesso em Jun 2012]. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html>>.
51. Piergiovanni L, Limbo S (2010). Packaging and shelf life of vegetable oils. In: Robertson GL (edn), Food Packaging and Shelf Life: a practical guide, Taylor & Francis. 17:318-334.
52. Brooks DW, Giles GA (2002). PET Packaging Technology, 1st edn. Blackwell Press.
53. Cecchi T, Passamonti P, Cecchi P (2010). Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger. Food Chem 120:730-735.
54. Oliveira LM, DE Antonio JT, Sarantopoulos CIGL (2005). Embalagens plásticas para óleo. Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens Vol 17 nº 2 Campinas São Paulo.
55. Oliveira LM (2006). Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas. CETEA/ITAL 228p Campinas.
56. Hanlon JF, Kelsey RJ, Forcinio HE (1998). Handbook of package engineering. 3 ed., RC Press. p. 698. Disponível em: <http://books.google.com/books>. Acesso em: Junho, 2012.
57. Faria JAF (2004). Recipientes de vidro para embalagem. Campinas: FEA - Unicamp 13p. Publicação interna Campinas São Paulo

## **CAPÍTULO 2**

Artigo elaborado de acordo com as normas da revista Journal of American Chemistry Society - JAOCS

(<http://mc.manuscriptcentral.com/societyimages/jaoacs/11746instupdatedJune2011.pdf>)

# QUALIDADE DE ÓLEO DE SOJA REFINADO EMBALADO EM PET (POLIETILENO TEREFALATO) ARMAZENADO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ

## RESUMO

No Brasil, o óleo de soja refinado é o mais consumido para fins alimentícios em razão da alta disponibilidade e baixo custo. Sua composição em ácidos graxos predominantemente insaturados favorece as reações de autooxidação. As garrafas PET transparente, que são as embalagens majoritárias utilizadas para óleos vegetais, podem também favorecer a fotoxidação. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características de qualidade do óleo de soja refinado em garrafa PET, sob diferentes condições de armazenamento. Óleos de soja de três fabricantes (A, B e C) embalados em PET, produzidas por diferentes indústrias, foram mantidos sob exposição à luz (700 lux) e no escuro por seis meses. A qualidade foi monitorada através da determinação dos seguintes parâmetros: índice de acidez, umidade, índice de peróxido, ponto de fumaça, absorvidade molar a 232 nm e 268 nm, clorofila, impurezas insolúveis em éter de petróleo, sabões, aspecto a 25 °C, odor e sabor durante seis meses, com frequência mensal em todos os lotes. A passagem de luz através da embalagem PET afetou a formação de compostos oriundos de processos de oxidação. Verificou-se aumento da acidez em todos os óleos, independentemente da condição de armazenamento. A análise sensorial indicou que a partir do terceiro mês de armazenamento todas as amostras apresentaram qualidade insatisfatória. Os óleos de soja avaliados não mantiveram, durante o prazo de validade, os padrões de qualidade determinados pela legislação brasileira.

**Palavras-chave:** *Glycine max*, oxidação, legislação, rancidez hidrolítica, rancidez oxidativa, prazo de validade.

## ABSTRACT

In Brazil, soybean oils are the most consumed for food purposes due to their high availability and low cost. Their fatty acid composition is predominantly unsaturated, which favors autoxidation reactions. The transparent polyethylene terephthalate (PET) bottles, which are the main used for packaging vegetable oils, may also favor photooxidation. The aim of this study was to evaluate the shelf life of edible soybean oil in polyethylene terephthalate (PET) bottles under different storage conditions. Soybean oil of three brands (A, B and C) packaged in PET, produced by different industries, were kept under light (700 lux) and darkness for six months. The quality was assessed by analyzing the following parameters: acid value, moisture, peroxide index, smoke point, dienes and trienes, chlorophyll, insoluble impurities in petroleum ether, soap, appearance at 25 °C, smell and flavor for 6 months, being analyzed monthly in every batch. The light through the packaging polyethylene terephthalate (PET) has damaged the oils through formation of compounds derived from oxidation processes. An increase in acid value and peroxide value in all oils was observed mainly in the samples stored at light. Sensory analysis indicated that from the first month of storage all samples showed unsatisfactory quality. The soybean oils evaluated do not keep during the shelf life, the quality standards established by the Brazilian law.

**Keywords:** PET, oxidation, stability, rancidity hydrolysis, rancidity oxidative, shelf life, soybean oil.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de óleo de soja, sendo responsável em 2010/2011 por 7,3 milhões de toneladas, correspondente a 18% da produção mundial [1].

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do grão e, atualmente, é o mais consumido no país [2,3], em função da disponibilidade e baixo custo.

A oxidação é a causa mais significativa da degradação dos óleos vegetais e acarreta mudanças na cor, sabor, odor do óleo e perda da qualidade nutricional [4]. Dependendo da intensidade desta reação o produto passa a ser rejeitado pelo consumidor devido às alterações sensoriais associadas.

Os principais mecanismos de oxidação de óleos comestíveis durante o processamento e armazenamento são a autooxidação e a fotoxidação. A autooxidação é uma reação que ocorre entre uma molécula de oxigênio e um ácido graxo insaturado através do mecanismo de radicais livres, cuja formação é influenciada pela luz UV, calor e íons metálicos como ferro, níquel e cobre [5]. A fotoxidação é uma reação aproximadamente 1500 vezes mais rápida que a autooxidação, e depende de agentes pró-oxidantes e exposição à luz na faixa do comprimento de onda visível. O óleo também pode ser oxidado quando exposto à luz ultravioleta na presença de metais [5].

A embalagem tem um papel fundamental na proteção do produto contra a ação deteriorativa de fatores ambientais que afetam a qualidade do óleo, tais como oxigênio, luz e umidade. Atualmente, mais de 90% dos óleos vegetais comercializados no Brasil são envasados em embalagens de polietileno tereftalato (PET) [6], apresentando prazo de validade de seis meses.

O PET se tornou uma embalagem atrativa em decorrência da sua transparência e brilho, permitindo ao consumidor visualizar o produto. Outros requisitos também são atendidos por este material: fácil reciclagem, boas propriedades mecânicas, resistência térmica, novos designs de embalagens, uso de bicos dosadores e baixo custo de produção [7,8].

Contudo, a principal desvantagem da embalagem PET é a suscetibilidade do óleo à fotoxidação, a qual ocorre quando há produção de oxigênio singlete na presença de fotosensibilizadores como a clorofila e a luz [9]. A permeabilidade do

PET a vapores de água e ao oxigênio e a potencial migração de compostos de baixo peso molecular da embalagem para o óleo, também são fatores de fragilidade desta em embalagem [8].

Os padrões de qualidade e identidade de óleos vegetais são regidos legalmente no Brasil pelo do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e estão estabelecidos na Instrução Normativa nº49 de 28 de dezembro de 2006 [10]. O perfil de ácidos graxos estabelecidos para o óleo de soja considera a seguinte composição percentual: mirístico (C14:0)  $\leq 0,2$ ; palmítico (C16:0)  $\geq 8,0 \leq 13,5$ ; palmitoleico (C16:1)  $\leq 0,2$ ; esteárico (C18:0)  $\geq 2,0 \leq 5,4$ ; oleico (C18:1)  $\geq 17 \leq 30,0$ ; linoleico (C18:2)  $\geq 48,0 \leq 59,0$ ; linolênico (C18:3)  $\geq 3,5 \leq 8$ ; araquídico (C20:0)  $\geq 0,1 \leq 0,6$ ; eicosenoico (C20:1)  $\leq 0,5$ ; behênico (C22:0)  $\leq 0,7$ . A proporção de ácidos graxos pode variar em função do genótipo da soja, bem como das condições agroclimáticas.

Os valores limites para cada parâmetro de qualidade devem ser mantidos durante todo o prazo de validade indicado no rótulo pelo fabricante. Considerando a baixa eficiência da embalagem PET (contendo em média 0,2% de barreira à luz ultravioleta ou na ausência destes) em proteger o óleo contra a fotoxidação, existe a possibilidade de ocorrerem alterações que levem o produto a não conformidade com as especificações legais ao longo do armazenamento. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a qualidade dos óleos de soja refinados durante o prazo de validade em relação às suas características de quando acondicionado em embalagens de polietileno tereftalato (PET) expostos ou não à luz baseada na Instrução Normativa nº 49 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

Amostras de óleo de soja refinado de três diferentes fabricantes, denominadas neste trabalho de A, B e C, foram adquiridas em supermercados. Os óleos estavam em caixas de papelão e embalados em garrafa de polietileno tereftalato - PET, cuja capacidade é de 900 mL. Os prazos de validade eram de seis meses para todos os

fabricantes. Os óleos dos fabricantes A e C continham apenas ácido cítrico como antioxidante e do fabricante B, além do ácido cítrico, continha terc-butilhidroquinona - TBHQ (antioxidante sintético). As amostras de óleo foram adquiridas até 10 dias após a data de fabricação.

As amostras foram expostas aleatoriamente à luz, cuja intensidade luminosa foi de 700 lux, e rearranjadas mensalmente para evitar efeitos de sombreamento. A temperatura e a umidade relativa do ambiente foram monitoradas diariamente durante todo o experimento utilizando um termo-higrômetro marca Incoterm com intervalo de temperatura entre  $0 - 50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar entre  $30 - 90\% \pm 8\%$ . A média e o desvio padrão observados para a temperatura foram de  $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e para umidade relativa do ar  $71 \pm 3\%$ .

## 2.2 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido em esquema fatorial (tempo de armazenamento condição de armazenamento x fabricante do óleo). Os níveis empregados foram: sete tempos de armazenamento (amostragem com intervalos de 30 dias totalizando seis meses), condição de armazenamento (presença e ausência de luz) e fabricante de óleo (três fabricantes). A cada mês, uma garrafa selada/inviolável era retirada para análises a fim de evitar a interferência de oxigênio no resultado das mesmas. Foram realizadas cinco repetições de cada tratamento. Para compor as repetições foram adquiridos cinco lotes distintos de cada fabricante, objetivando reduzir o erro por condição específica de um lote e não representatividade das condições gerais de processo de cada fabricante.

Os dados foram avaliados por análise de variância e regressão.

## 2.3 Análises físico-químicas

As amostras de óleo de soja refinado foram analisadas em triplicata de acordo com os parâmetros recomendados para óleos refinados pela legislação brasileira vigente (Instrução normativa nº49 de 18/12/2006 do Ministério da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento MAPA) [10]. Os óleos foram caracterizados no tempo 0 (zero) e sua qualidade foi monitorada mensalmente durante seis meses para os seguintes parâmetros:

- Ácidos graxos livres (AOCS Official Method Ca 5a - 40, 2004). Os resultados do teor de ácidos graxos livres foram expressos em porcentagem de ácido oleico pelo método titulométrico, utilizando balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY 220) e bureta semi-automática (marca Metrohm, modelo Dosimate 725), acoplada de unidade intercambiável (marca Metrohm, modelo 20);

- Umidade por estufa a 105 °C (AOCS Official Method Ca 2c - 25, 2004). Os resultados da umidade foram expressos em porcentagem;

- Índice de peróxido (AOCS Official Method Cd 8b - 90, 2004). Primeira análise a ser realizada após a abertura da embalagem. Os resultados do índice de peróxido foram expressos em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo (mEq O<sub>2</sub>/ kg), utilizando balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY 220), bureta semi automática (marca Metrohm, modelo Dosimate 725), acoplada de unidade intercambiável (marca Metrohm, modelo 20);

- Ponto de fumaça (AOCS Official Method Cc 9a - 48, 2004). Temperatura na qual as substâncias voláteis se desprendem em quantidade suficiente para se tornarem visíveis no ambiente analisado. Valores altos de fosfolípídeos e ácidos graxos livres interferem na análise. A determinação exata do Ponto de Fumaça requer observação crítica da área da amostra.

- Absortividade molar (AOCS Official Method Ch 5 - 91, 2004). Realizado em balança analítica (marca Shimadzu; modelo AY 220) e espectrofotômetro UV/Visível (marca Shimadzu, modelo UVPC 1601), com leituras de absorbância conduzidas em comprimentos de onda de 232 nm e 270nm, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de espessura e tendo-se o isooctano como referência;

- Clorofila (AOCS Official Method Cc13d - 55, 2004). Realizado em colorímetro automático (marca Lovibond, modelo Tintometer) e calculado pela equação:

$$C \text{ (mg de clorofila/kg de óleo)} = A_{670} - (A_{630} + A_{710} / 2) / L$$

Onde A é a absorbância do óleo no respectivo comprimento de onda em nanômetros e L é a espessura da cubeta em mm;

- Impurezas insolúveis em éter de petróleo (AOCS Official Method Ca 3a- 46, 2004). Trata-se de um procedimento gravimétrico seguido de filtração. Foi utilizada a

balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY) para pesar o óleo no cadinho previamente tarado e revestido com papel de microfibras (marca Whatman, modelo GF/C), seguido pela filtração em kitassato de vidro, usando bomba de vácuo marca Exipump vazão 37L/min Vácuo 600mm Hg (800 mbar), potência, rotação e corrente do motor ¼ HP, 1725 rpm (60 Hz) e 5,0/2,5A respectivamente;

- Sabões (AOCS Official Method Cc17 - 95, 2004). Os resultados da análise de sabões foram expressos em ppm de oleato de sódio, utilizando balança analítica (marca Shimadzu, modelo AY 220) e bureta semi-automática (marca Metrohm, modelo Dosimate 725), acoplada de unidade intercambiável (marca Metrohm, modelo 20).

## 2.4 Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada em laboratório adequado de acordo com (AOCS Official Method Cg 2 - 83, 2004). O painel de provadores foi composto de seis pessoas selecionadas, treinadas e com vasta experiência em análise sensorial de óleo.

Primeiramente, as amostras foram aquecidas a 45 °C para serem avaliadas quanto ao odor, pois nesta temperatura a percepção dos voláteis é facilitada. A seguir, a amostra foi degustada para a avaliação do sabor. O provador foi orientado a descrever os atributos de odor e sabor, utilizando escala de zero a dez, de acordo com treinamento prévio. As amostras foram servidas em três repetições de 20 mL, em copos plásticos descartáveis codificados com algarismos de três dígitos, utilizando uma amostra de óleo padrão como referência.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do óleo de soja refinado recém fabricado

Os valores obtidos para os parâmetros de qualidade (índice de acidez, ponto de fumaça, índice de peróxido, impurezas insolúveis em éter de petróleo, umidade e

matéria volátil, sabões, aspecto a 25°C, odor e sabor, clorofila e absorvidade molar) para os três fabricantes dos óleos de soja avaliados, estavam dentro dos limites especificados pela instrução normativa nº 49 estabelecidos pelo MAPA [10] (Tabela 1).

**Tabela 1.** Caracterização inicial de óleos de soja refinados dos fabricantes A, B e C e limites dos parâmetros estabelecidos pela legislação.

	Fabricantes de óleo de soja			Limites *
	A	B	C	
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,00 ± 0	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,02	≤ 0,20
Ponto de Fumaça (°C)	230 ± 0	220 ± 1	220 ± 2	≥ 210
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	0,0 ± 0	0,3 ± 0,4	0,3 ± 0,2	≤ 2,5
Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0	≤ 0,05
Umidade e material volátil (%)	0,0 ± 0	0,0 ± 0	0,0 ± 0	≤ 0,1
Sabões (mg/kg)	0,0 ± 0	0,0 ± 0	0,0 ± 0	≤ 10,0
Aspecto a 25 °C	1 ± 0	1 ± 0	1 ± 0	1***
Odor e sabor	7 ± 0	7 ± 1	6 ± 1	****
**Absorvidade molar K232 nm	2,34 ± 0,16	3,75 ± 0,81	3,68 ± 1,12	-
**Absorvidade molar K268 nm	1,63 ± 0,12	2,43 ± 0,81	2,01 ± 0,84	
**Clorofila (ppb)	29 ± 15	10 ± 8	64 ± 6	-

\*Instrução Normativa nº 49 de 18/12/2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2006).

\*\* Itens não controlados pelo MAPA

\*\*\*Límpido e isento de impurezas

\*\*\*\*Características descritivas na legislação apenas como odor e sabor característico do produto

Apesar de estar dentro dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira [10], a presença de peróxidos nos fabricantes B e C pode ser resultado do intervalo de tempo entre a fabricação e as análises, em torno de 10 dias. Por outro lado, o óleo do fabricante A foi avaliado imediatamente após a fabricação. Óleos recém

produzidos deveriam ter índice de peróxido igual ou próximo a zero [5], ou no máximo 0,50 mEq/kg [11].

As absorptividades molares em 232 e 268 nm também foram superiores nos óleos dos fabricantes B e C, corroborando como indicativo da presença de compostos de degradação nestes óleos (Tabela 1). A absorptividade molar K232/268 nm dos fabricantes B e C apresentaram valores de 3,75/2,43 e 3,68/2,01. Apesar de não haver legislação específica para óleos vegetais refinados, utiliza-se como referência para essa análise a resolução 270/2005 da ANVISA, a qual estabelece os limites de  $\leq 2,50$  (232 nm) e  $\leq 0,20$  (268 nm) para o azeite de oliva extra virgem [12]. Como esse parâmetro indica a formação de produtos de oxidação estáveis dos óleos refinados, os fabricantes de óleos refinados vegetais o têm utilizado para monitorar a qualidade dos mesmos.

Os desvios padrões dentro de cada fabricante amostrado foram bastante elevados para acidez e, sobretudo para índice de peróxido. Este resultado pode indicar falta de padronização nestes produtos uma vez que foram utilizados lotes de datas distintas de fabricação como repetições.

Os valores de índice de acidez para os óleos dos fabricantes B e C (0,07 e 0,08, respectivamente) foram superiores ao recomendado por Gupta [5], cujo valor considerado ideal é de 0,01 mg KOH/g.

Em relação às características de odor e sabor, C obteve a nota mínima (6) desejável para óleo de boa qualidade durante a vida de prateleira, de acordo com AOCS [13].

O óleo do fabricante C foi o único que apresentou conteúdo de clorofila (64 ppb) (Tabela 1) superior ao recomendado de 30 ppb para envase de óleo de soja refinado em garrafas plásticas [14]. Pode ser que este fabricante tenha realizado o processo de branqueamento parcial, deixando o valor de clorofila acima do recomendado pelos pesquisadores, e comprometendo assim a qualidade e estabilidade do óleo.

## 3.2 Avaliação da Qualidade durante o armazenamento

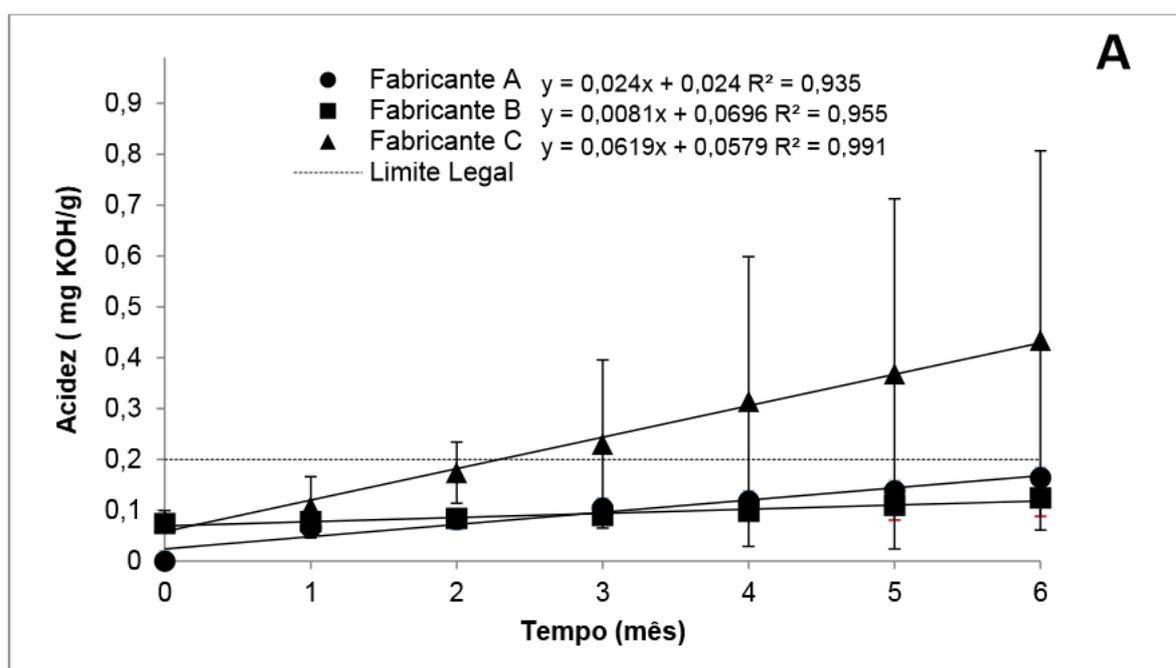
### 3.2.1 Índice de acidez

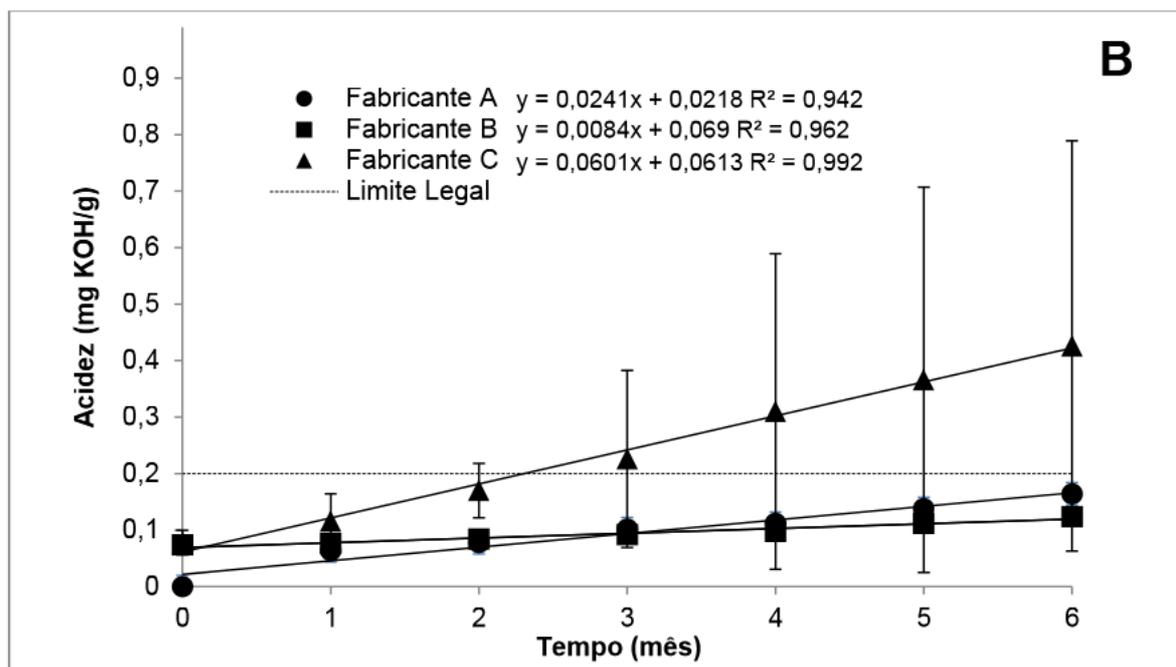
De acordo com a instrução normativa nº 49, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o óleo de soja não deve ultrapassar 0,2 mg KOH/g de acidez, durante o prazo de validade do produto [10].

De acordo com a análise de variância do índice de acidez, os resultados foram significativos ( $p < 0,05$ ) em relação ao fabricante e para a interação fabricante x tempo. Não houve diferença em relação às condições de armazenamento, isto é, as amostras expostas à luz e no escuro se comportaram da mesma maneira.

Os fabricantes A e B atenderam as especificações do índice de acidez determinadas pelo MAPA durante o período de seis meses em ambos os ambientes de exposição (Figura 1).

O comportamento do óleo do fabricante C diferenciou-se dos fabricantes A e B ao longo do armazenamento por apresentar coeficiente angular mais elevado (Figura 1). Conseqüentemente, a liberação de ácidos graxos livres foi mais acelerada nas amostras do fabricante C, ultrapassando o limite legal após o terceiro mês (0,23 mg KOH/g) nas duas condições (claro e escuro).





**Figura 1.** Acidez em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

Como o índice de acidez determina, além dos ácidos graxos livres, os ácidos orgânicos e inorgânicos presentes na amostra, a elevada acidez encontrada no óleo do fabricante C pode ser pela presença de ácido cítrico em excesso, pois no tempo inicial o mesmo já apresentou uma acidez maior (0,08 mg KOH/g) comparada com as amostras dos fabricantes A (0,00 mg KOH/g) e B (0,07 mg KOH/g). Esse comportamento pode ser também justificado pela presença de uma maior umidade na amostra C, desde o início do experimento, comparada às amostras dos fabricantes A e B, já que o índice de umidade contribui para que ocorram as reações de hidrólise, formando os ácidos graxos livres.

Fuentes [15] avaliou a qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol embalados em polietileno tereftalato durante o armazenamento no escuro, mantendo-se as embalagens dentro da caixa de papelão durante um período de 375 dias. Observou que uns dos fabricantes de óleo de soja apresentou índice de acidez de 0,21 mg KOH/g após 195 dias, valor acima do estabelecido pelo MAPA [10]. Contudo, o outro fabricante também de óleo de soja permaneceu dentro dos parâmetros de referência ao longo do período do estudo. Anwar et al. [16] encontraram valores de 2,91 mg KOH.g<sup>-1</sup> e 1,77 mg KOH.g<sup>-1</sup> para óleo de soja em amostras expostas a luz e no escuro, respectivamente, durante seis meses de

armazenamento. Outros autores também reportaram aumento linear significativo de ácidos graxos livres durante a estocagem por 180 dias de óleo de soja embalado em PET [17, 18].

Grujicet al. [19] estudando o efeito do material de embalagem na estabilidade do óleo de girassol durante a estocagem, observaram que o índice de acidez teve um aumento ligeiramente maior quando estocados em PET em relação ao vidro. Da mesma forma, Kucuk & Caner [20] em estudo realizado com óleo de girassol, embalado em vidro e PET estocados no claro e no escuro, também observaram aumento significativo da acidez no produto exposto à luz.

Valores de índice de acidez menor que 0,03% indicam um refino eficiente [5]. Provavelmente, o aumento da acidez durante a estocagem ocorreu em função da reação de hidrólise, uma vez que, a umidade presente no óleo, mesmo que em níveis baixos, acelera esta reação.

### 3.2.2 Índice de peróxido

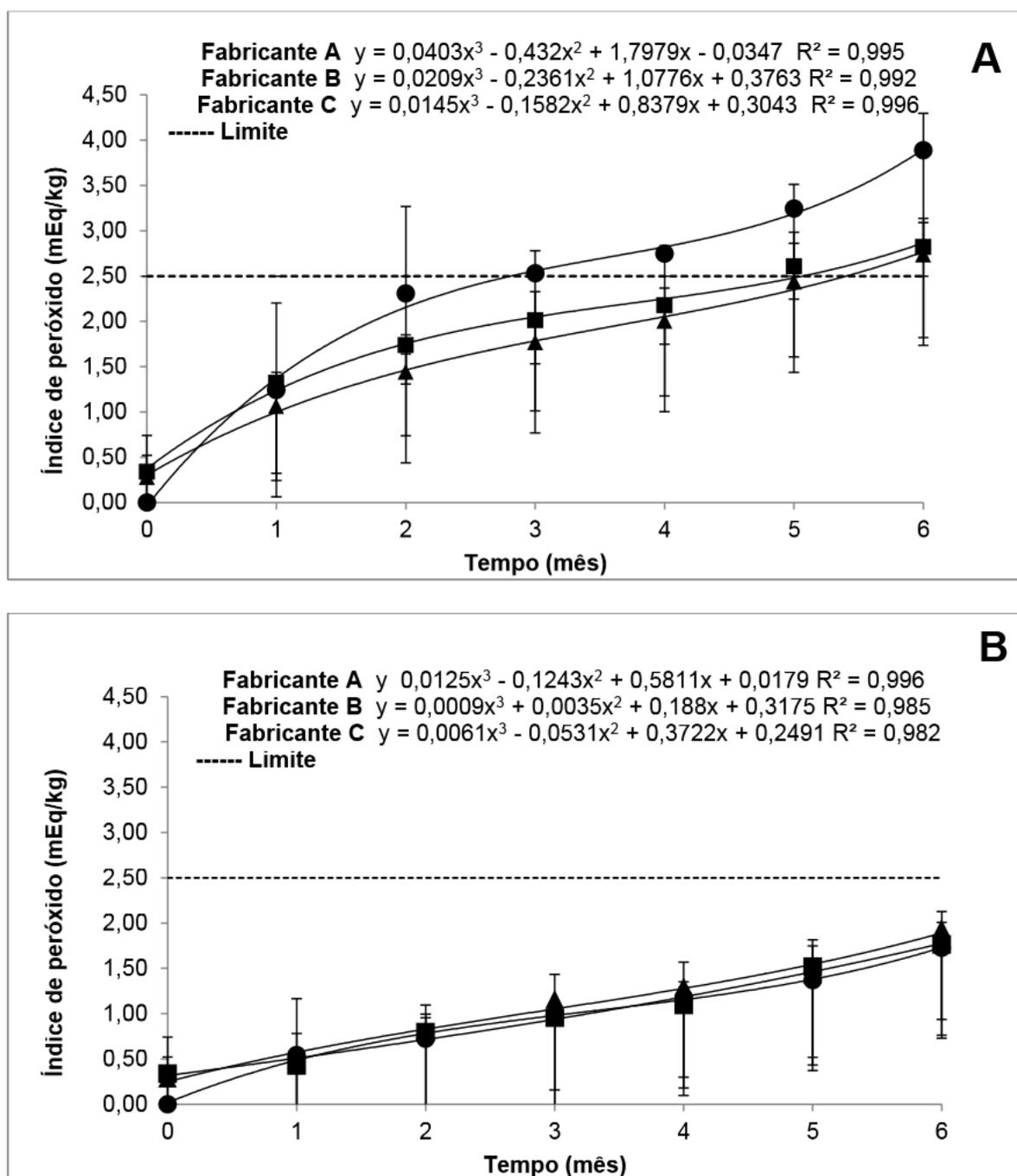
O índice de peróxido foi dependente dos efeitos entre fabricante x tempo ( $p < 0,024$ ), fabricante x condição de armazenamento ( $p < 0,0001$ ) e tempo x condição de armazenameto ( $p < 0,0001$ ). No entanto, a interação entre os três fatores não foi significativa.

A formação de peróxidos foi mais uniforme entre os óleos armazenados no escuro (Figura 2B). Apesar do aumento linear na concentração de peróxidos no ambiente escuro, o limite máximo permitido de 2,50 mEq/kg não foi ultrapassado durante todo o periodo de avaliação. Por outro lado, os óleos expostos à luz apresentaram formação de peróxidos muito mais intensa (Figura 2A). As amostras dos fabricantes A, B e C expostas à luz ficaram fora da legislação após o terceiro (2,53 mEq/Kg), quinto (2,61 mEq/Kg) e sexto (2,74 mEq/Kg) mês de fabricação, respectivamente.

Os altos índices de peróxido encontrado nas amostras expostas à luz demonstram a forte influência do ambiente através do processo de fotoxidação.

A maior susceptibilidade à degradação foi observada no óleo do fabricante A quando exposta à luz, atingindo 3,89 mEq/kg ao final do sexto mês de armazenamento. Esse alto índice de peróxido pode ser decorrente da disponibilidade de oxigênio no espaço livre da garrafa, que passa a ser dissolvido e

é consumido pelo óleo sendo convertido em peróxido através das reações de oxidação [17].



**Figura 2.** Índice de peróxido em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

Diferentemente do comportamento observado para acidez, o óleo do fabricante C resistiu mais à formação de peróxidos. Provavelmente, uma maior adição de ácido cítrico no óleo deste fabricante tenha retardado a oxidação. Já o óleo do fabricante B

também não apresentou elevação tão acentuada como o óleo do fabricante A, pois o mesmo continha além do ácido cítrico, o antioxidante TBHQ.

A incidência de luz tem influência marcante na reação de oxidação de lipídeos. O menor comprimento de onda, compreendendo a região do ultravioleta, tem efeitos mais prejudiciais do que comprimentos de onda maiores. Portanto, o acondicionamento de óleos em garrafas transparentes pode favorecer a oxidação do óleo [21], como foi demonstrado neste trabalho para óleo de soja.

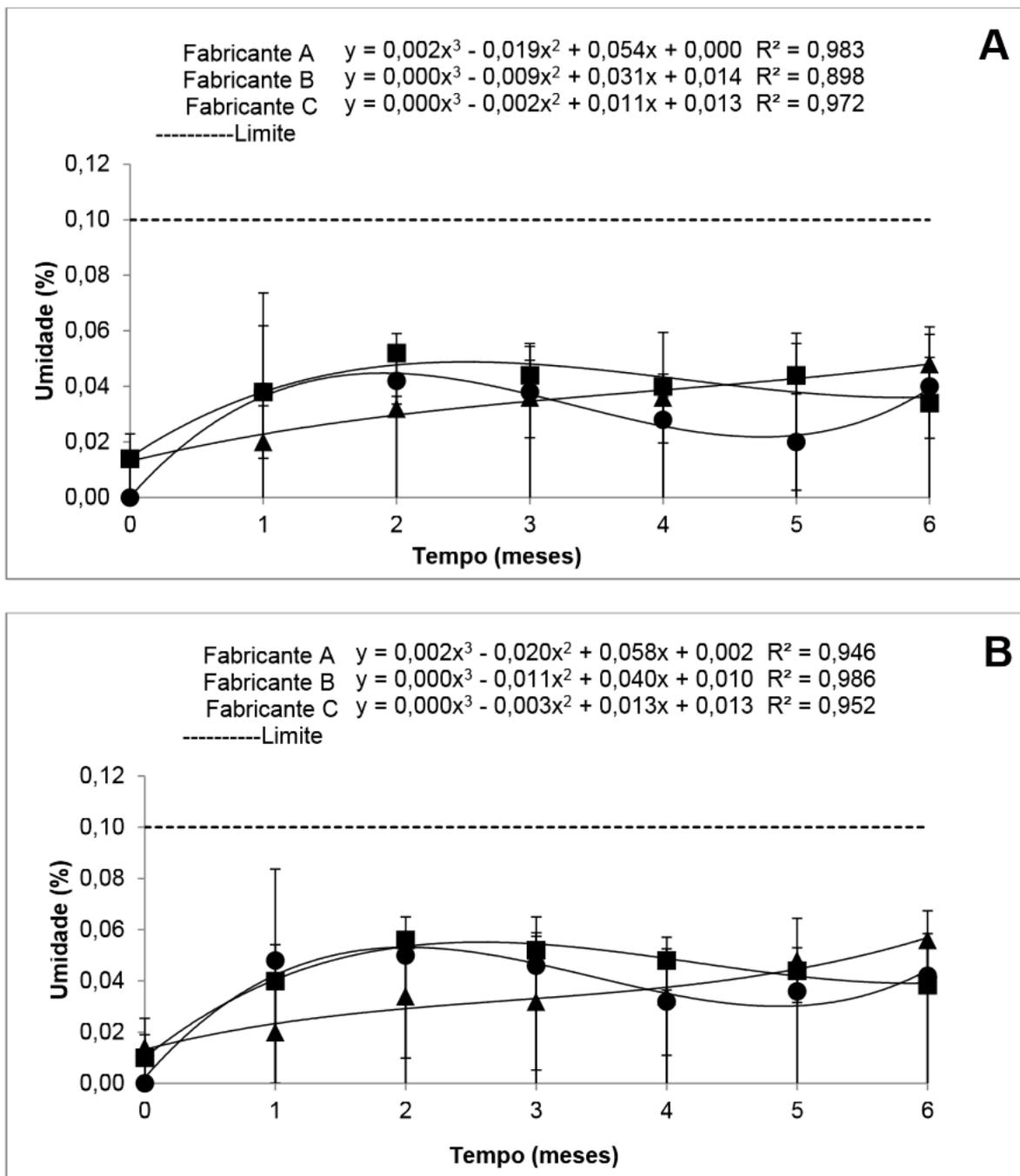
Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados por Kucuk e Caner [20] que ao analisarem óleo de girassol em embalagem PET e vidro armazenadas na luz e no escuro durante nove meses, encontraram maior estabilidade no óleo mantido na embalagem de vidro sob abrigo da luz. Fuentes [15], avaliando índice de peróxido em óleos de soja refinado em embalagem PET, verificou que os prazos máximos para que o óleo ultrapassasse o limite da especificação do MAPA foram de 3,5 e 2,5 meses para os dois fabricantes de óleo de soja analisadas.

Óleos com maior proporção de ácidos graxos monoinsaturados também estão sujeitos à deterioração promovida pela exposição à luz. Tawfik e Huyghebaert [22] constataram aumento significativo do índice de peróxido durante 60 dias de armazenamento em azeite de oliva embalado em PET.

### 3.2.3 Umidade

Somente o efeito da interação entre fabricante x tempo foi significativa para a umidade ( $p < 0,0003$ ). A umidade variou em maior intensidade no fabricante C armazenada no escuro. Nos demais tratamentos ocorreram alterações bastante discretas (Figura 3).

Os valores de umidade ficaram abaixo do que preconiza a legislação, ou seja, menor ou igual 0,1%, ao longo do tempo nas condições de exposição à luz e no escuro (Figura 3).



**Figura 3.** Umidade em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

Uma vez que todas as amostras apresentavam inicialmente traços de umidade, o aumento pouco significativo no decorrer do tempo pode ser devido à permeação da embalagem, qualidade da vedação, processamento, entre outros [17, 15]. A presença de água, mesmo em valores tão baixos, não inibiu a rancidez hidrolítica observada durante o experimento, o que pode ser observado através da análise de acidez, que obteve comportamento semelhante (Figura 1).

Arruda et al. [17] e Carvalho et al. [22] observaram um aumento linear significativo ( $p < 0,05$ ) no análise de teor de umidade em amostras de óleo de soja refinado embalado em PET, obtendo valores 0,05% a 0,08% de umidade após seis meses de armazenamento.

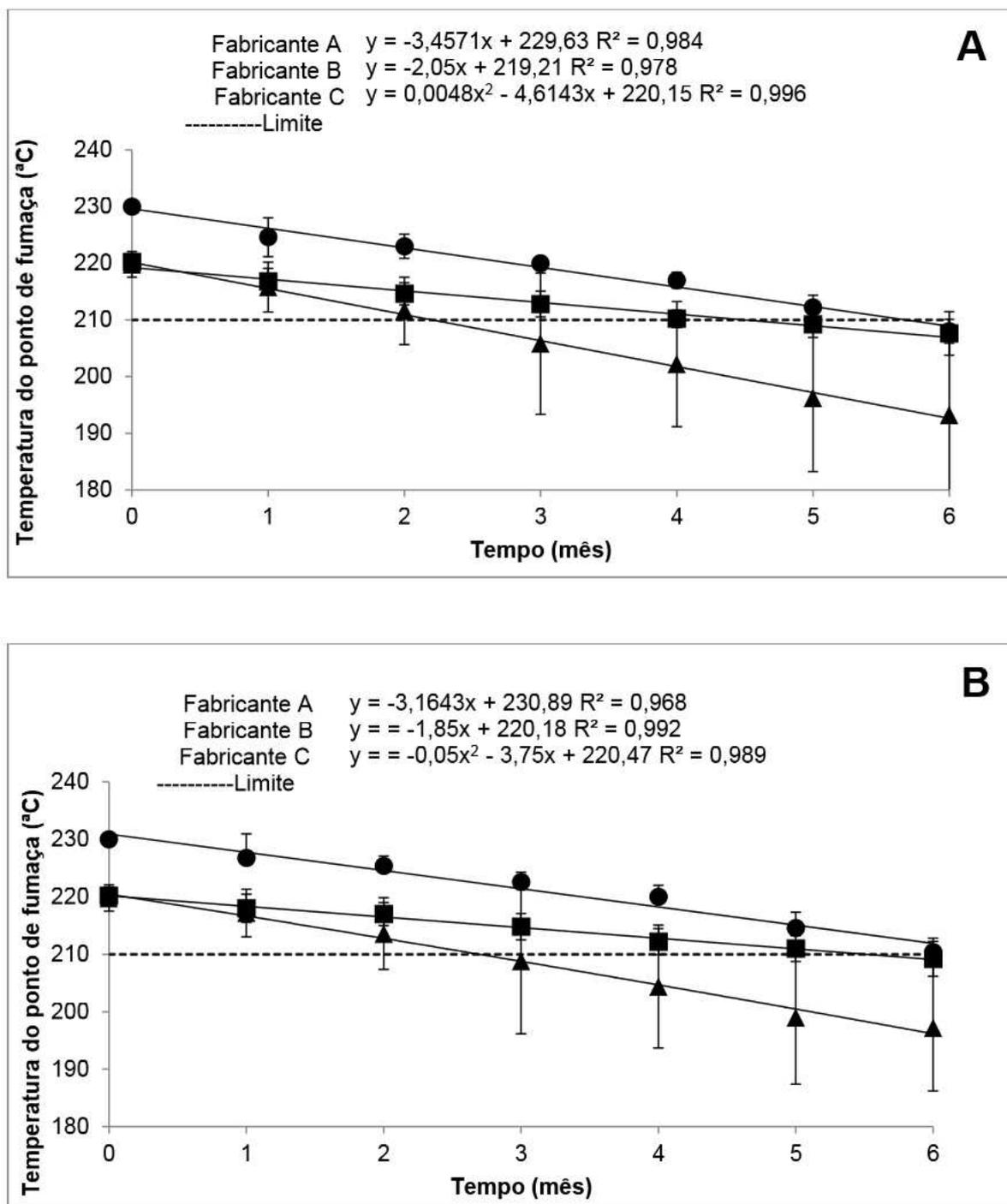
Fuentes [15] em estudo comparativo entre metodologias para determinação de umidade em óleo vegetais durante 12 meses demonstrou, através da metodologia gravimétrica, que a variação da umidade ao longo do tempo não ocorreu de forma crescente e continua, mas apresentou várias oscilações entre as determinações, como foi observado no presente trabalho.

Essa oscilação no teor de umidade nos óleos vegetais refinados, ao longo do tempo de análise, pode estar relacionada com as variações climáticas do ambiente, e a própria permeação da embalagem PET ao vapor de água.

#### 3.2.4 Ponto de Fumaça

A temperatura do ponto de fumaça reduziu ao longo do armazenamento de forma linear (Figura 4). Os óleos submetidos à luz, não conseguiram manter o que especifica a legislação do MAPA [10], cujo valor deve ser superior ou igual a 210 °C, durante os seis meses (Figura 4). Na condição de escuro somente o fabricante A apresentou o valor mínimo preconizado em lei no último mês da avaliação.

Independentemente das condições de armazenamento, o óleo do fabricante C sofreu a queda mais pronunciada no ponto de fumaça e a partir do terceiro mês já estava abaixo do limite estabelecido, tanto no claro quanto escuro.



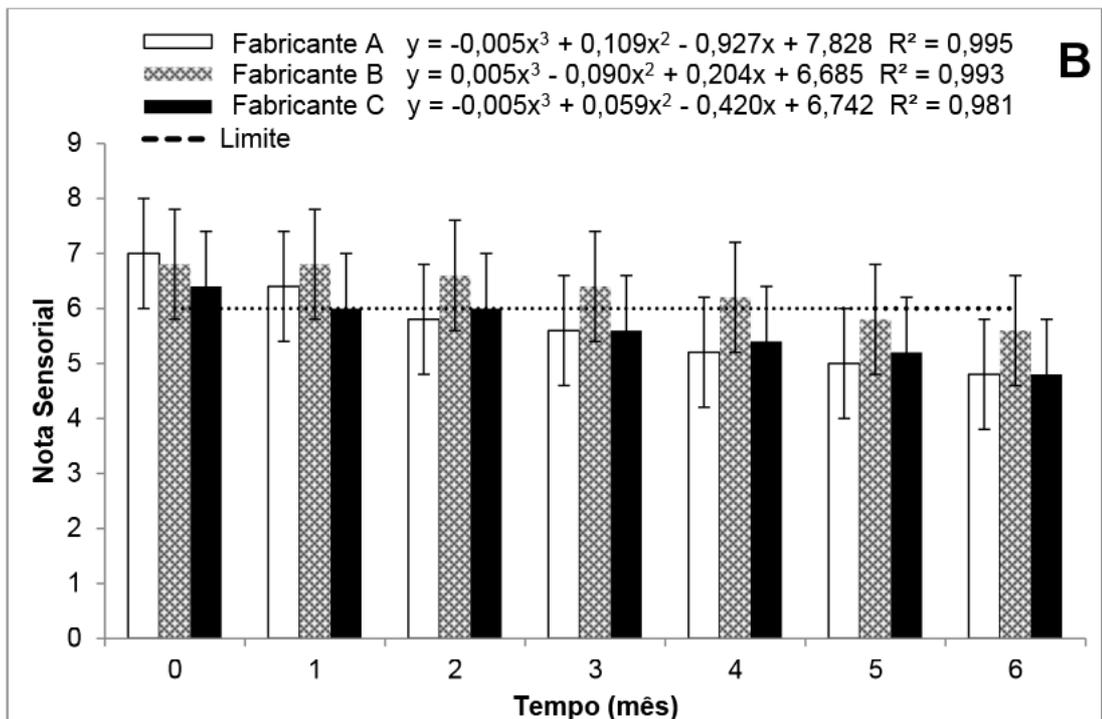
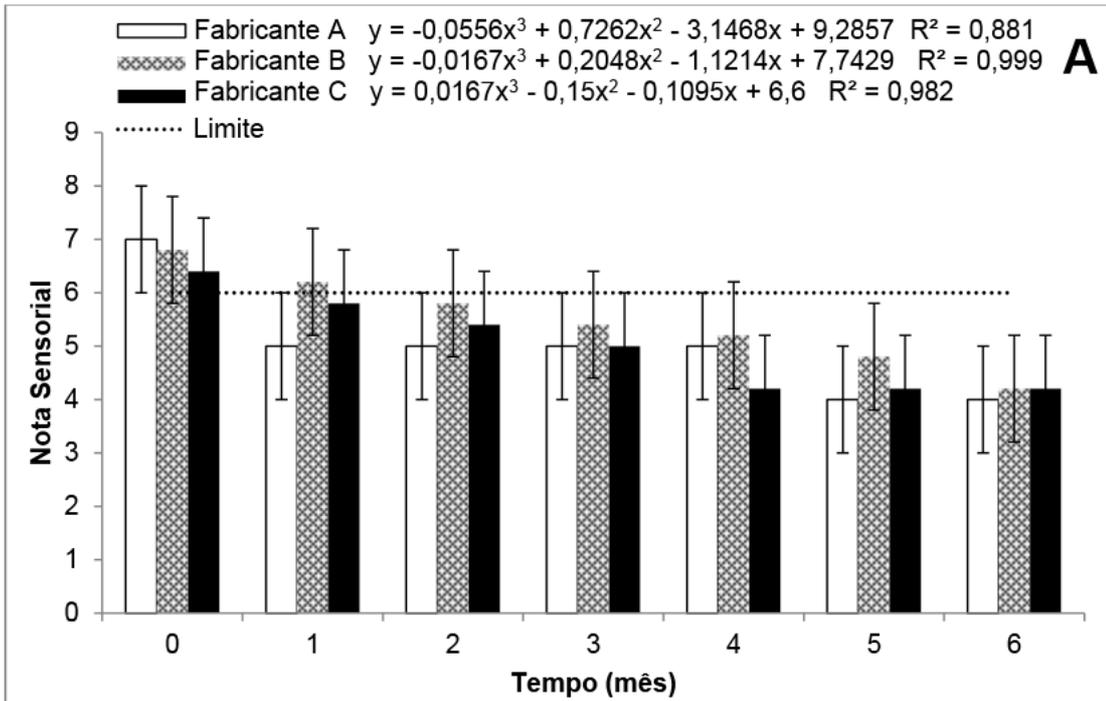
**Figura 4.** Ponto de fumaça em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

O acúmulo dos produtos de degradação tais como ácidos graxos livres, glicerídeos e voláteis faz com que temperatura do ponto de fumaça diminua. Portanto, a redução do ponto de fumaça apresenta boa correlação com o aumento do índice de acidez e o teor de umidade, o que foi observado no presente trabalho com o óleo C e corroborado pelo estudo de Arruda et. al. [17].

Os voláteis que provocam a diminuição da temperatura do ponto de fumaça ao longo do tempo podem ser provenientes da reação de hidrólise ou se formarem pelo mecanismo de fotoxidação, que também produzem compostos voláteis de baixo peso molecular. Trabalhos como os de Carvalho et al. [22] em ausência de luz obtiveram no óleo de soja embalado em PET, ponto de fumaça de 210°C após 6 meses de armazenamento. Já Arruda et al. [17] também usando amostras armazenadas no escuro verificaram valores entre 180°C e 190°C, também após seis meses de armazenamento.

### 3.2.5 Sensorial

A escala de nota para óleo de soja de maneira geral estabelece que o valor 6 é o mínimo aceitável. Zehnder [23] relatou que o óleo de soja recém produzido é classificado como aceitável em termos sensoriais quando apresenta uma nota mínima de sete e meio, enquanto que Wan [24] publicou que seis é a nota considerada de corte para óleos vegetais. Em uma análise interlaboratorial, com participação de oito laboratórios, foram atribuídas as notas de 7,6 (não oxidado); 6,0 (pouco oxidado); 4,8 (moderadamente oxidado) e 3,9 (altamente oxidado) para óleo de soja [25]. A nota sensorial mínima aceitável para os óleos neste estudo definida por uma equipe sensorial treinada foi sete, o que já de início descaracterizaria o óleo do fabricante C.



**Figura 5.** Avaliação sensorial em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B), utilizando escala de 0 a 10 (0 pior- 10 melhor qualidade).

Considerando a análise de variância, apenas a interação tempo x condição foi significativa para a variável de avaliação sensorial do óleo nas condições experimentais ( $p < 0,05$ ).

A análise de correlação linear demonstrou alta correlação entre as análises sensorial e peróxido (-0,743), ou seja, os produtos primários da oxidação (peróxidos) foram facilmente perceptíveis pelos provadores através da olfação. Arruda et. al [17] e Azeredo [26] também encontraram altas correlações ( $r = 0.98$ ) entre o índice de peróxido e análise sensorial.

Embora as amostras dos fabricantes A e B tenham iniciado com nota sete, após um mês de armazenamento os óleos estavam fora dos padrões sensoriais, ou seja, apresentando odor e sabor não característico do óleo de soja (Figura 5). O decréscimo da nota sensorial ocorreu de forma menos acentuada nas amostras mantidas no escuro, pois nessa condição o processo oxidativo ocorreu de forma mais lenta.

Carvalho et al. [22], Arruda et al. [17] e Alves et al. [18] publicaram notas iniciais para óleo de soja de 7,7, 8,0 e 9,0, respectivamente. Estes observaram também redução linear das notas sensoriais, que atingiram após seis meses de armazenamento notas entre 6,0, 3,0 e 4,9, respectivamente.

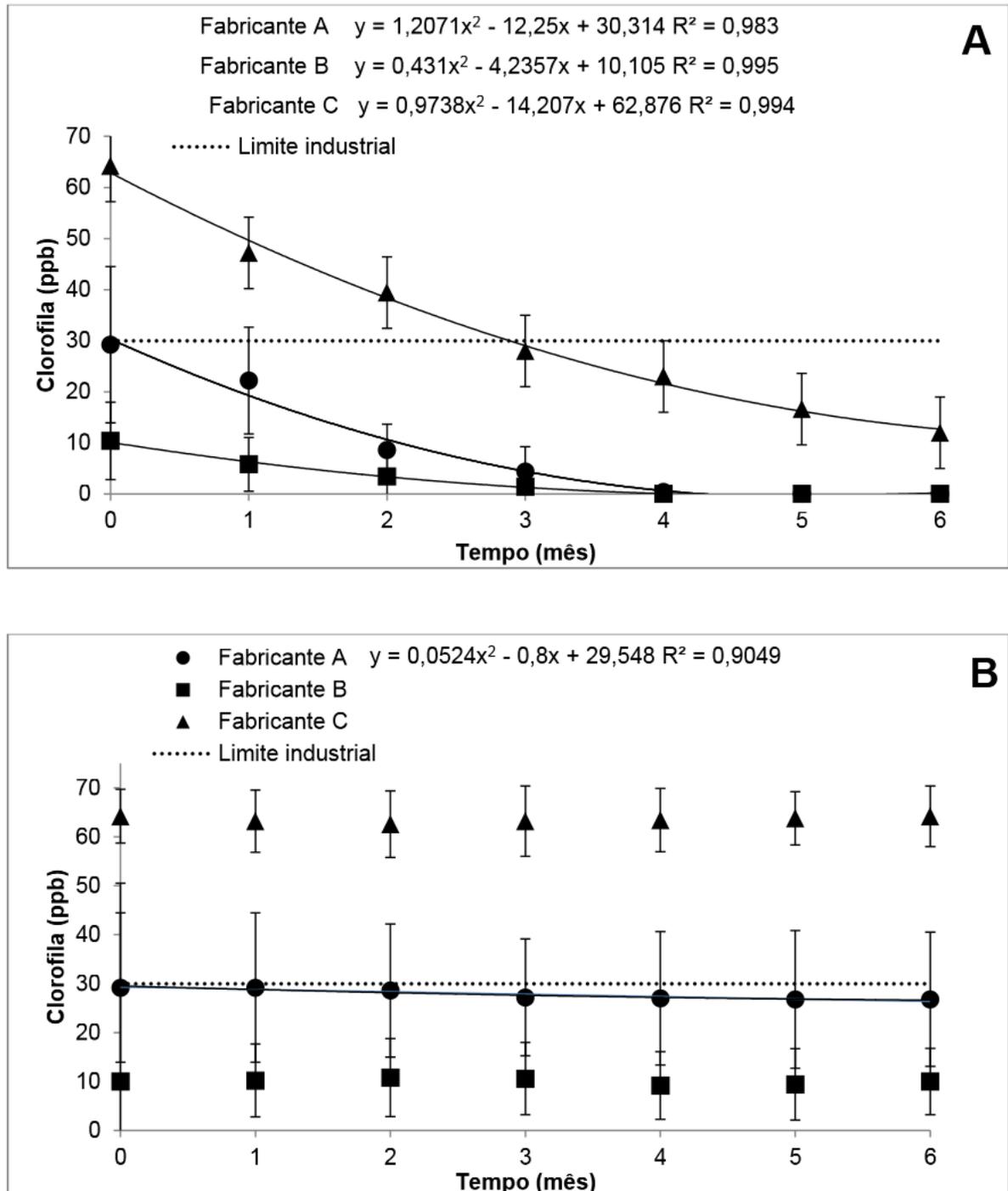
Shen [27] estudando óleos armazenados a 60°C por 12 dias sob abrigo da luz, atribuíram notas sensoriais iniciais e finais de 8,5 a 2,9 para o óleo de canola, de 8,6 a 4,5 para o óleo de milho e de 8,7 a 3,5, para o óleo de soja.

### 3.2.6 Clorofila

Clorofilas são os pigmentos verdes dos vegetais e nos óleos são indesejáveis por serem fotosensibilizadores, favorecendo a degradação do óleo na presença da luz e oxigênio atmosférico [28,5].

A clorofila não é um parâmetro especificado pela legislação para óleo de soja refinado. No entanto, a indústria busca reduzir seu teor na etapa de branqueamento do óleo para minimizar a susceptibilidade às reações de fotoxidação. A concentração de clorofila em óleo de soja bruto e branqueado sugeridas como limites máximos por Jung et al [29] são 300 e 80ppb, respectivamente.

Durante este estudo, observou-se que ao longo do tempo, a concentração de clorofila teve uma redução drástica para as amostras expostas à luz. No entanto, no escuro houve um ligeiro decréscimo (Figura 6).



**Figura 6.** Teor de clorofila em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

No sexto mês de armazenamento não foi detectada a presença de clorofila nas amostras A e B, quando expostas à luz, ficando evidente o efeito da fotoxidação (Figura 6).

A energia radiante de fontes luminosas ou artificiais seja ultravioleta ou visível, afeta de modo significativo a estabilidade de alimentos fotossensíveis, pois tem efeito deteriorativo, uma vez que inicia e acelera reações de degradação através da ação fotoquímica. A degradação das clorofilas resulta na formação de cinco grupos de compostos intermediários, com um deles julgando-se ser o produto final. As clorofilas são degradadas a produtos incolores, expondo, dessa forma, outros pigmentos [30].

Trabalho como o de Silva [31], estudando estabilidade de azeite de oliva extra virgem em diferentes sistemas de embalagem, também obteve igual performance para a amostra exposta à luz em embalagem de polietileno tereftalato (PET).

Quantidades significativas de compostos voláteis foram produzidas em óleo de soja contendo clorofila na presença de luz e não no escuro. A formação de compostos voláteis no óleo de soja na luz a 10 °C aumentou com o incremento da clorofila [32].

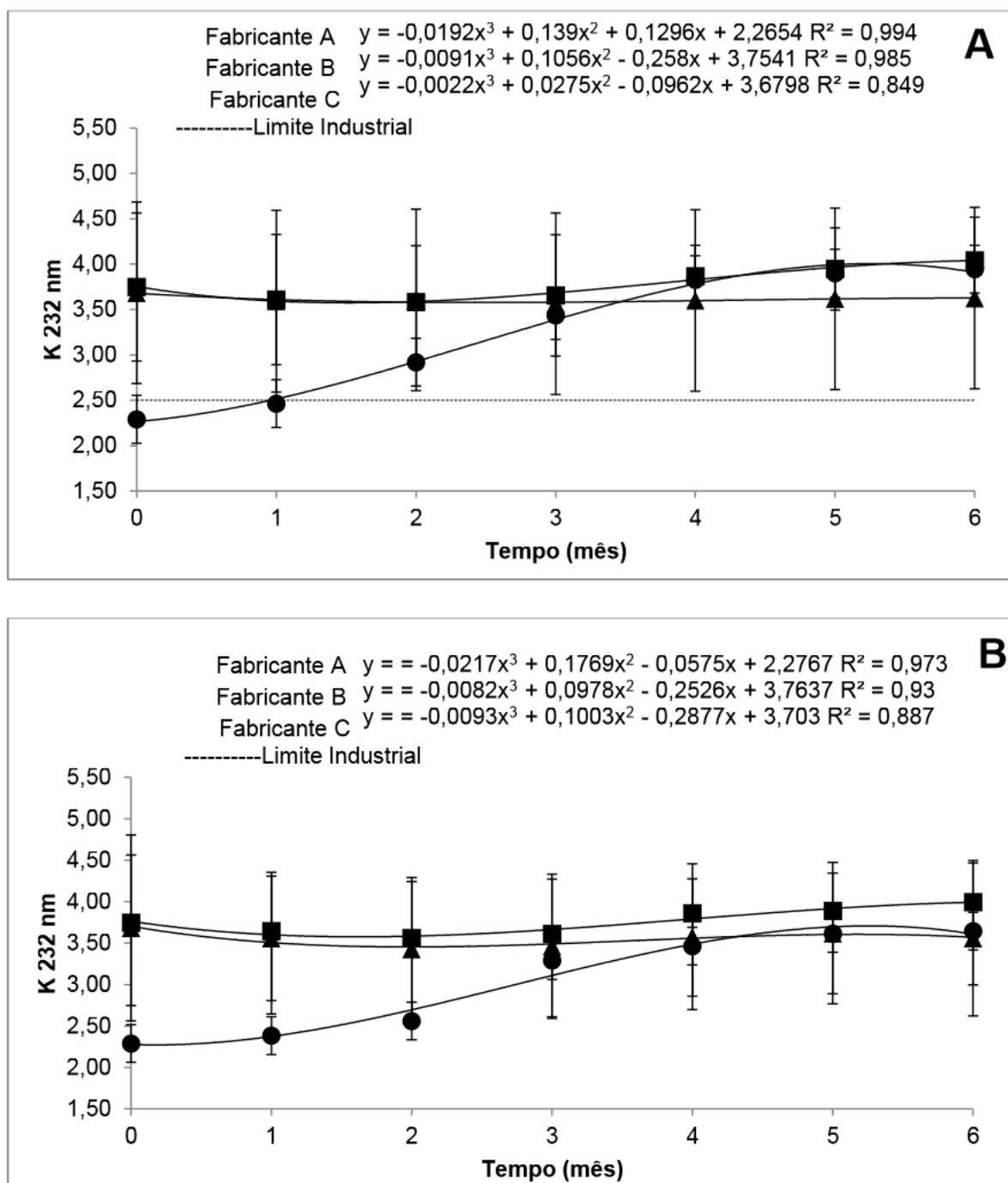
Silva [31], em estudo realizado com azeite de oliva extra virgem, verificou que o teor de clorofila foi influenciado pelo tipo de embalagem e condição de armazenamento. Em embalagem PET transparente, a redução foi mais acentuada, em comparação com outros tipos de embalagens, como âmbar, lata e vidro.

### 3.2.7 Absortividade Molar K 232 nm

A análise de absortividade molar não possui parâmetro legal para óleos de soja que foi submetido ao processo de refino. No entanto, a absortividade molar é uma ferramenta usada nas refinarias para monitorar a qualidade dos óleos podendo ser substituída pela análise de peróxido, por sua rapidez, facilidade e objetividade [14, 33]. Com base em análises experimentais realizadas nas refinarias das indústrias o valor encontrado para os óleos refinados foi o mesmo do azeite de oliva virgem extra, que segundo a resolução 482/2000 da ANVISA [34] deve ser  $\leq 2,5$ .

A absortividade molar (K 232 nm) do fabricante A esteve dentro deste limite até o primeiro mês de armazenamento (Figura 7). Enquanto que os fabricantes B e C já

apresentaram valores superiores desde o início do ensaio, no entanto, sem acréscimos nos intervalos avaliados.



**Figura 7.** Absortividade molar (k) a 232 nm em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

De acordo com a análise de variância somente a interação fabricante x tempo teve efeito significativo sobre a absortividade molar a 232 nm. Houve correlação linear entre a análise de absortividade molar K 232 nm e índice de peróxido.

Alves et al. [18] reportaram valores entre 1,8 a 2,5 e 1,2 a 1,5 para absorvidade molar a K 232 nm e K 270 nm, respectivamente, e observaram um aumento linear desses valores ao longo do tempo em óleo de soja embalado em PET com diferentes concentrações de absorvedores UV (0%; 0,12% e 0,22%). Estes absorvedores foram testados a fim de verificar sua eficiência na retenção da luz, a qual favorece as reações de fotoxidação que incide sobre o produto, no entanto, a adição dos absorvedores não contribuiu para manter a estabilidade do óleo. Espinoza-Atencia [35] estudou o efeito da radiação luminosa dos dienos conjugados (K 232 nm) no óleo de soja embalado em PET e observou que o aumento dos mesmos é dependente do aumento da emissão de luz

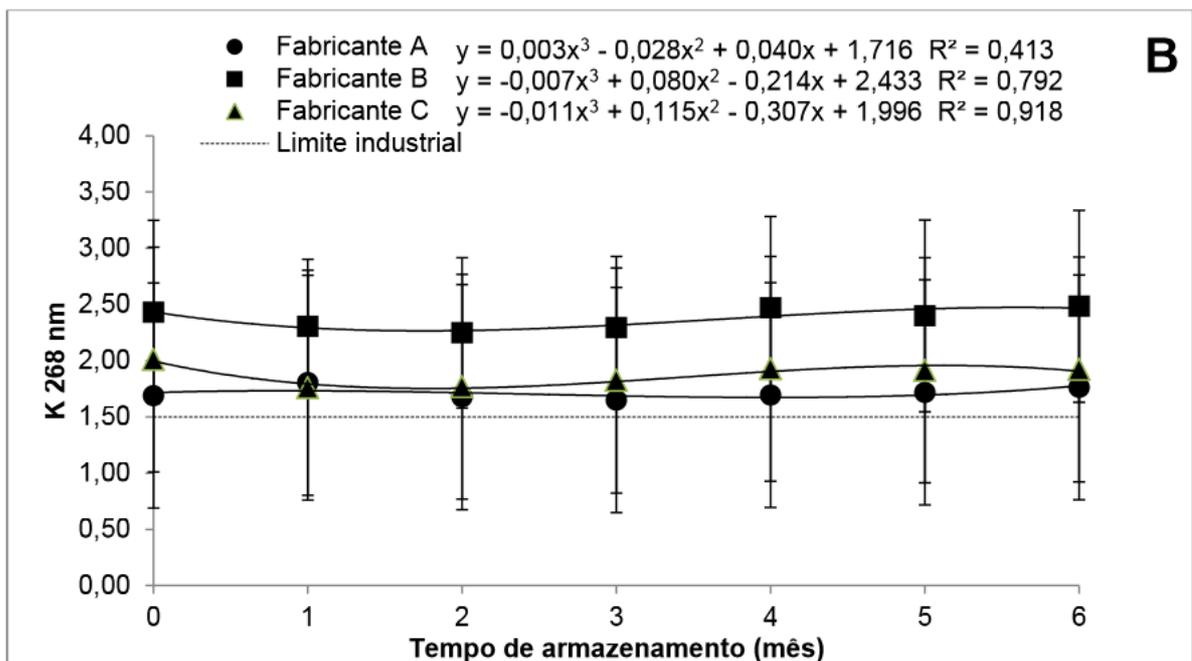
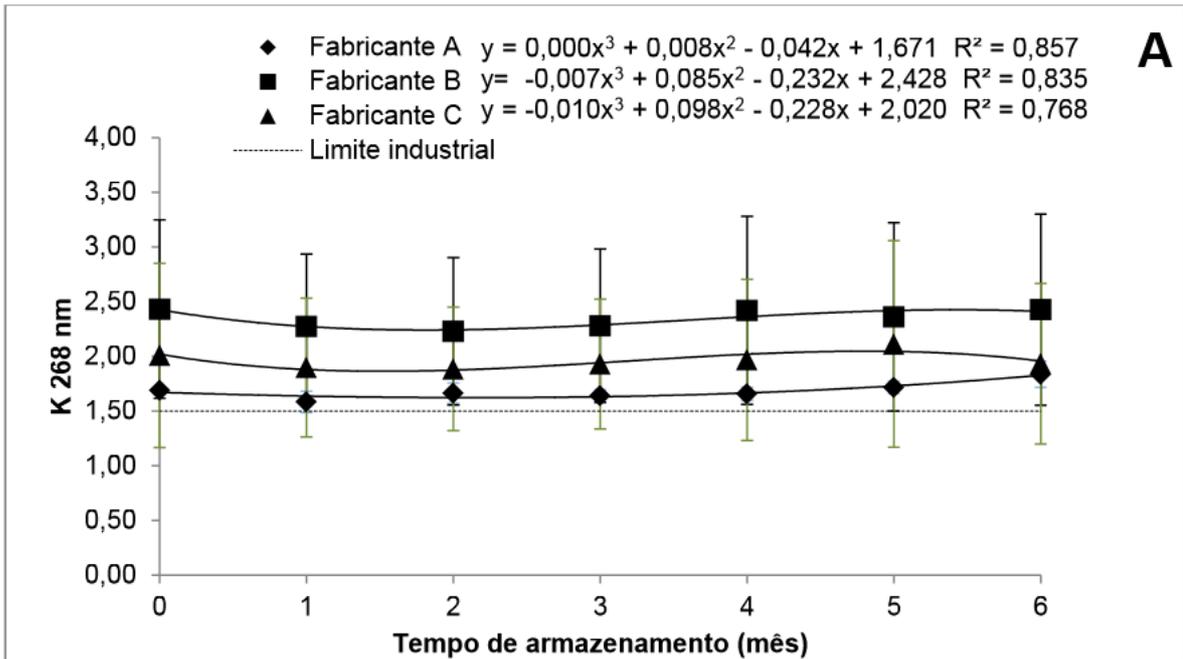
Carvalho et al. [22] estudou adição de diferentes concentrações de tocoferol no óleo de soja refinado embalado em PET (polietileno tereftalato) e encontrou baixa correlação (0,46) para K 232nm com o tempo.

### 3.2.8 Absortividade Molar K 268 nm

Os trienos conjugados que absorvem a K 268nm e K 270 nm (extinção específica ou absorvidade molar) indicamos produtos secundários da oxidação lipídica.

O Regulamento da Comunidade Européia 702/2007 e o CODEX *Alimentarius* [36,37] estipulam que o valor de absorvidade molar K268 nm deve ser  $\leq 0,22$  em azeites de oliva extra virgem e a ANVISA [12] estabelece  $\leq 0,20$ . Neste caso para óleos de soja que foram submetidos ao processo de refino com base em análises experimentais feitas na refinaria, o valor recomendado é de 1,50.

Apenas as amostras do fabricante A, quando exposta à luz, estavam com valores para K 268 nm muito próximos ao sugerido. Enquanto que B e C estavam fora do valor recomendado desde o tempo inicial do experimento (Figura 8).



**Figura 8.** K 268 (nm) em óleo de soja refinado acondicionado em embalagem de Polietileno Tereftalato (PET) e armazenado na presença de luz (A) e no escuro (B).

Praticamente não houve alteração nos valores de K 268 nm para todos os fabricantes ao longo do armazenamento, independentemente da exposição à luz ou não (Figura 8).

O alto valor de absortividade molar K268 nm observado nos óleos de soja refinados no início do experimento pode estar relacionado à oxidação dos mesmos

durante o tempo em que ficaram estocados desde sua produção até o início das análises que compreende o período de dez dias.

Méndez e Falqué [38] analisando quatro amostras de azeite de oliva extra virgem em embalagens de PET e vidro transparentes, PET opaco, lata e Tetra Brik® armazenadas sob luz ambiente por 12 horas/dia, observaram que amostras acondicionadas em PET e vidro transparente resultaram em um maior aumento de K270 nm em relação aos demais tratamentos no decorrer dos 6 meses de estocagem.

Silva [31] estudando azeite de oliva virgem extra em diferentes embalagens e condições de estocagem obteve, no início do tratamento, valores de K 270 nm muito próximos ao limiar do recomendado, apresentando aumento gradual ao longo do experimento nas amostras expostas à luz.

### 3.2.9 Impurezas insolúveis em éter de petróleo, aspecto a 25 °C e sabões

Não houve variações do aspecto a 25°C em todo o experimento realizado (Tabela 2). Esta característica é avaliada visualmente e indica possível contaminação do produto. O óleo deve apresentar-se límpido e isento de quaisquer materiais em suspensão que, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos óleos. Da mesma forma a análise de sabões não apresentou alterações ao longo do estudo. Resíduos de sabões no óleo de soja são indicativos de um processo de neutralização no qual a dosagem de hidróxido de sódio foi excessiva.

As análises de impurezas insolúveis em éter de petróleo que permitem determinar qualquer resíduo sólido, sujidades e outras substâncias estranhas insolúvel em querosene e éter de petróleo, também, não apresentaram variações durante os seis meses de estudo (Tabela 2).

**Tabela 2.** Impurezas insolúveis em éter de petróleo, aspecto a 25 °C e sabões de óleos de soja armazenados na presença no claro e no escuro.

Fab.		Tempo em meses						
		Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)						
		0	1	2	3	4	5	6
A	Claro	0,03* ± 0	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0
	Escuro	0,03 ± 0	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0				
B	Claro	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0	0,01 ± 0
	Escuro	0,03 ± 0	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0				
C	Claro	0,01 ± 0,01	0 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	Escuro	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0	0,01 ± 0,01
<b>Aspecto a 25 °C</b>								
A	Claro	1**	1	1	1	1	1	1
	Escuro	1	1	1	1	1	1	1
B	Claro	1	1	1	1	1	1	1
	Escuro	1	1	1	1	1	1	1
C	Claro	1	1	1	1	1	1	1
	Escuro	1	1	1	1	1	1	1
<b>Sabões (mg/Kg)</b>								
A	Claro	0	0	0	0	0	0	0
	Escuro	0	0	0	0	0	0	0
B	Claro	0	0	0	0	0	0	0
	Escuro	0	0	0	0	0	0	0
C	Claro	0	0	0	0	0	0	0
	Escuro	0	0	0	0	0	0	0

Fab.: Fabricante

\*média ± desvio padrão

\*\* Límpido e isento de impurezas

### 3.3 Correlação entre os parâmetros de qualidade

A análise de correlação de Pearson foi realizada para os principais parâmetros relacionados à oxidação (índice de acidez, índice de peróxido, ponto de fumaça, sensorial) nas amostras expostas à luz e no escuro ao longo do estudo (Tabela 3).

**Tabela 3.** Matriz de correlação de Pearson para parâmetros de qualidade de óleo de soja armazenado no claro e no escuro.

Parâmetros	Índice de correlação de Pearson
Índice de acidez x Ponto de Fumaça	-0,822*
Índice de acidez x Índice de Peróxido	0,236
Índice de acidez x Sensorial	-0,408
Índice de acidez x Umidade	0,113
Índice de Peróxido x Ponto de Fumaça	-0,453
Índice de Peróxido x Sensorial	-0,743*
Índice de Peróxido x K232	0,258
Sensorial x k232	-0,100
Sensorial x Ponto de Fumaça	-0,100

(\*) significativo  $p < 0,01$

O maior índice de correlação foi obtido entre o índice de acidez e ponto de fumaça (Tabela 3). Esta alta dependência entre as variáveis pode ser explicada pela diminuição observada na temperatura do ponto de fumaça à medida que os ácidos graxos livres aumentam ao longo do tempo de estudo, já que estes apresentam maior volatilidade que seus triglicerídeos correspondentes [39].

Arruda et al. [17] encontraram uma alta correlação entre a redução do ponto de fumaça e o aumento do teor de ácidos graxos livres.

Fazendo-se a decomposição entre os fabricantes e condições de armazenamento, observa-se que a correlação entre acidez e ponto de fumaça foi mais alta para o fabricante A armazenado no claro (Tabela 4).

A análise sensorial somente apresentou correlação com o índice de peróxido (Tabela 6), sendo mais alta na condição de claro para o Fabricante B (Tabela 4).

Portanto, pode-se inferir que para óleo de soja a análise de índice de peróxidos neste trabalho foi o melhor indicador relacionado à resposta sensorial.

Carvalho et al. [22] reportaram correlações positivas ( $p < 0,05$ ) entre os índices de peróxido, acidez e umidade ao longo da estocagem, e negativa para análise sensorial e ponto de fumaça, não observadas neste trabalho.

**Tabela 4.** Matriz de correlação de Pearson em relação aos fabricantes (A, B e C) nas condições de armazenamento (claro e escuro)

Parâmetros	Fabricante A		Fabricante B		Fabricante C	
	Claro	Escuro	Claro	Escuro	Claro	Escuro
Índice de Acidez x Ponto de Fumaça	-0,9099*	-0,8673*	-0,6078*	-0,623*	-0,8939*	-0,8842*
Índice de Peróxido x Sensorial	-0,7443*	-0,7314*	-0,8451*	-0,6068*	-0,7877*	-0,6377*

(\*) significativo  $p < 0,01$

## 4. CONCLUSÃO

Os óleos de soja refinados embalados em garrafa polietileno tereftalato (PET) tiveram alterações importantes em suas características de qualidade, durante o armazenamento à luz e menos acentuado no armazenamento no escuro, pelo período de seis meses. Os resultados mais relevantes que ficaram fora da especificação preconizada pela Instrução Normativa 49 do MAPA foram: índice de acidez, índice de peróxido e ponto de fumaça. Todas as amostras analisadas tanto as expostas à luz, quanto as armazenadas no escuro teriam ficado dentro das especificações, se fossem comparadas as legislações especificadas pela ANVISA e pelo *Codex Alimentarius*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE (acesso em Jun. 2012). Disponível em: <<http://www.abiove.org.br>>.
2. Análise dos impactos socioeconômicos para a adequação da indústria: relatório de análise econômica. Piracicaba: ESALQ, 2011. 55 p.
3. O'Brien RD, Farr WC, Wan PJ (2000) Introduction to fats and oils technology 2nd edn. AOCS Press, Champaign.

4. Sherwin ER (1978) Antioxidants for vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc* 53:430-436.
5. Gupta MK (2008) *Practical Guide for Vegetable Oil Processing*, 3edn. AOCS Press, Urbana.
6. Associação Brasileira da Indústria do Pet - ABIPET [acesso em Jun 2012]. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br./index.html>>.
7. Piergiovanni L, Limbo S (2010) Packaging and shelf life of vegetable oils. In: Robertson GL (edn), *Food Packaging and Shelf Life: a practical guide*, Taylor & Francis. 17:318-334.
8. Brooks DW, Giles GA (2002) *PET Packaging Technology*, 1st edn. Blackwell Press.
9. Cecchi T, Passamonti P, Cecchi P (2010) Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger. *Food Chem* 120:730-735.
10. BRASIL (2006), MAPA, Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; [Technical specification of identity and quality for vegetables edibles oils] a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados, Seção 1, Página 140. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União de 26/12/2006. Brasília, Brasil.
11. Farhoosh R, Einafsha S, Sharayei P (2009) The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chem* 115:933-938.
12. BRASIL (2005), ANVISA, Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal [Techninal Regulation for vegetables oils, fats and shortenings] Resolução n. 270, de 22 de setembro de 2005, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Diário Oficial da União, 23 de setembro de 2005, p. 2134. Brasília, Brasil.

13. AOCS, Official Methods and Recommended Practices of the AOCS (2001), 4th edn. Champaign.
14. Hammond EG, Johnson LA, Su C, Wang T, White PJ (2005) Soybean Oil. In: Shahidi F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible oils. 6th edn. V.2. EUA: Wiley-interscience.
15. Fuentes Paula HA (2011) Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento. Florianópolis, SC, 2011. 134 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Florianópolis.
16. Anwar F, Chatha SAS, Hussain AI (2007) Assessment of oxidative deterioration of soybean oil at ambient and sunlight storage. *Grasas Y Aceites* 58:390-395 Faisalabad.
17. Arruda CS, Garcez WS, Barrera-Arellano D, Block JM (2006) Industrial trial to evaluate the effect of oxygen concentration on overall quality of refined, bleached and desodorized soybean oil in PET bottles. *J Am Oil Chem Soc* 83:797-802.
18. Alves MA de O (2005) Effect of the addition of ultraviolet absorber (UV) about the quality of soybean oil packaged in PolyethyleneTerephthalate (PET). *Grasas y aceites* 56:245-253.
19. Grujic S, Vojislav A, Milan V, Zoran P (2011) The Effect of Packing Material on the Storage Stability of Sunflower Oil. *Quality of life* 2 (3-4):75-83.
20. Kucuk M, Caner C (2005) Effect of Packaging Materials and Storage Conditions on Sunflower Oil Quality. *J Food Lipids* 12:222-231.
21. Choe E, Lee J, Min DB (2005) Chemistry for Oxidative Stability of Edible Oils In: Akoh CC, Lai OM (eds) *Healthful Lipids*. AOCS Press, Champaign, pp 99-126.

22. Carvalho SM, Ogliari PJ, Barrera-Arellano D, Block JM (2008) Efeito da adição de tocoferóis naturais sobre a qualidade de óleo de soja refinado e embalado em PET durante a estocagem. *Braz. J. Food Tech* 11:134-143.
23. Zehnder CT (1995) Deodorization. In: Erickson DR *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. 14:239-257 AOCS and USB Press Champaign.
24. Wan PJ (2000) Properties of fats and oils. In: O'Brien RD, Farr WC, Wan PJ *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2 edn. 2:20-48 AOCS Press, Champaign.
25. Warner K, Nelsen T (1996) AOCS Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. *J Am Oil Chem Soc* 73:157-166.
26. Azeredo HMC, Faria JAF, Da Silva MAAP (2003) The efficiency of TBHQ,  $\beta$ -carotene, citric acid and Tinuvin 234 on the sensory stability of soybean oil packaged in PET bottles. *J Food Sci* 68:302-306.
27. Shen N (2001) Relationship of Electronic Nose Analyses and Sensory Evaluation of Vegetable Oils During Storage. *J Am Oil Chem Soc* 9:937-940.
28. O'Brien RD (1998) *Fats and Oils Formulation and Processing for Applications*. Lancaster, PA Technomic p. 130-150, 550-650.
29. Jung MY, Yoon SH, Min DB (1989) Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 66:118-120.
30. Streit NM, Canterle LP, CANTO MW, Hecktheuer LHH (2005) As Clorofilas. *Ciência Rural*, Santa Maria 3:748-755.
31. Silva SF (2011) Estabilidade de azeite de oliva extra virgem (*Oleauropea*) em diferentes sistemas de embalagem [stability in different packaging systems] Dissertação de mestrado Universidade Estadual de Campinas UNICAMP Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, Brasil.

32. Choe E, Min DB (2006) Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety* 5:169-186.
33. Kulas E, Ackman RG (2001) Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. *J Agric Food Chem* 49:1724-1729.
34. BRASIL (2000), ANVISA, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais [Technical Regulation for Defining the Identity and Quality of Vegetable Fats and Oils], Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Diário Oficial da União, Brasília, Brasil.
35. Espinoza-Atencia E (1995) Fotoxidação de óleos de soja e de milho acondicionados em embalagens plásticas [Photooxidation of soybean and corn oil packaged in the plastic packaging] Dissertação de mestrado Universidade Estadual de Campinas UNICAMP Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, Brasil.
36. UNIÃO EUROPEIA. Regulamento (CE) nº 702/2007. *Jornal Oficial da União Européia*. 21 de julho de 2007. p. 11-27. 2007.
37. CODEX *Alimentarius Commission*. CODEX Standards for olive oils, and olive pomace oils, CODEX STAN 33, 1981. CODEX *Alimentarius*, Rome: FAO/WHO, rev.2, 2003.
38. Mendez AI, Falque E (2007) Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control* 18:521-529.
39. Shahid F, Zhong Y (2005) Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: SHAHIDI, Fereidoon. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6. ed., v.1, New foundland: John Wiley & Sons. Cap. 8, p. 357-386.

## APÊNDICE

**Tabela 1.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de índice de acidez

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	27,38129	0,0
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	8,232837	0,000062
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	0,004021	1,0
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	1,915308	0,039649
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	0,00148	1,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	0,001692	1,0
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	0,001926	1,0

**Tabela 2.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de índice de peróxido

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	9,424865	0,000162
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	200,913776	0,0
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	535,917035	0,0
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	2,073394	0,02418
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	20,730349	0,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	18,621265	0,0
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	1,637951	0,091004

**Tabela 3.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de umidade

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	4,624535	0,011752
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	13,971681	0,0
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	2,773188	0,101438
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	3,362743	0,000331
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	0,59777	1,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	0,079761	1,0
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	0,23577	1,0

**Tabela 4.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de ponto de fumaça

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	81,243155	0,0
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	47,568553	0,0
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	6,782588	0,011762
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	2,052266	0,025851
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	0,059376	1,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	0,217122	1,0
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	0,020684	1,0

**Tabela 5.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise sensorial

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	22,527687	0,0
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	66,739274	0,0
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	120,475248	0,0
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	1,261672	0,251346
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	0,742671	1,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	3,531353	0,00498
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	0,72747	1,0

**Tabela 6.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de clorofila

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	226,599855	0,0
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	10,119598	0,0
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	151,149389	0,0
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	0,61234	1,0
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	14,586581	0,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	5,014083	0,000417
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	1,905339	0,040887

**Tabela 7.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de absorvidade molar K232 nm

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	19,068485	0,0
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	3,572613	0,004625
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	0,909402	1,0
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	3,297611	0,000413
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	0,517656	1,0
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	0,056703	1,0
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	0,044158	1,0

**Tabela 8.** Análise estatística (ANOVA) do parâmetro de qualidade da análise de absorvidade molar K268 nm

<b>FV</b>	<b>Teste</b>	<b>GL</b>	<b>GL DEN</b>	<b>F</b>	<b>Probabilidade</b>
G - Fabricante	QMG/QMR	2,0	112,0	1,912589	0,152488
A - Tempo	QMA/QMB	6,0	56,0	1,092197	0,378481
L - Condição	QML/QMB	1,0	56,0	1,030521	0,3144
Fabricante x Tempo	QMGA/QMR	12,0	112,0	0,841745	1,0
Fabricante x Condição	QMGL/QMR	2,0	112,0	1,025853	0,361832
Tempo x Condição	QMAL/QMB	6,0	56,0	1,016481	0,424158
Fabricante x Tempo x Condição	QMGAL/QMR	12,0	112,0	0,823584	1,0