

UMIDADE RELATIVA DE EQUILIBRIO E OXIDAÇÃO DE LIPÍDEOS EM FARINHAS DE CASTANHA DO PARÁ, DE MACADÂMIA E DE SOJA

L.G. do PRADO-FILHO

Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial-ESALQ/USP, C.P. 9, CEP: 13418-900 - Piracicaba, SP

RESUMO - Foi estudada a oxidação de lipídeos adicionados a farinhas de castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) e de soja (*Glycine max*) equilibradas nas atividades de água (Aa) 0,51; 0,57; 0,67; 0,75; 0,79 e 0,81, a 35°C. O substrato utilizado para quantificar tanto a oxidação autocatalítica como a oxidação enzimática foi o óleo de soja na proporção de 20% (p:p). Dois mecanismos de oxidação de lipídeos concorrem pelo substrato nas condições estudadas. A baixos valores de Aa - de 0,51 a 0,75 - o mecanismo mais eficiente é a autooxidação devida à maior exposição do substrato ao oxigênio e à menor mobilidade dos reagentes - enzima e lipídeo - nas reações de natureza enzimática. Em valores de Aa maiores - 0,79 e 0,81 - predomina a oxidação enzimática, e atua a proteção do substrato pela água, frente à ação do oxigênio. O índice de peróxido medido no transcurso de 6 dias apresenta máximos e mínimos devidos a reações secundárias atuando sobre produtos das reações primárias.

Descritores : oxidação autocatalítica e enzimática, lipídeos, farinha, castanha do Pará, macadâmia, soja

EQUILIBRIUM RELATIVE HUMIDITY AND LIPID OXIDATION IN BRAZIL-NUT, MACADAMIA NUT AND SOYBEAN SEED FLOURS

ABSTRACT: Lipid oxidation was studied on the flour of Brazil-nut (*Bertholletia excelsa*), macadamia nut (*Macadamia integrifolia*) and soybean seed (*Glycine max*), in environments with controlled water activity (Aw) values of 0.51; 0.57; 0.67; 0.75; 0.79 and 0.81 at 35°C. Every 24 hours during 6 days the peroxide value was determined for each Aw in flour with enzyme inactivation (110°C, 2 hours) as well as in flour without inactivation. At low Aw values (up to 0.75) the oxidation by oxygen is the most effective mechanism of deterioration of the lipids. At higher water activity values (0.79 and 0.81) the protective effect of the humidity upon the lipids and the greater mobility of the reagents make the activity of the lipoxigenase the most important mechanism of lipid deterioration.

Key words: lipids oxidation, Brazil-nut, macadamia nut, soybean, flour

INTRODUÇÃO

As sementes de oleaginosas, cujas tortas apresentam, após extração do óleo, alto teor de proteínas são uma alternativa para diminuir o desequilíbrio protéico reinante na população do país.

Estas tortas e produtos do seu processamento podem, durante a armazenagem, sofrer alterações microbiológicas e químicas que inviabilizam seu emprego como alimento.

Um dos problemas que afetam a estabilidade de tortas e farinhas de oleaginosas, durante a armazenagem, é a oxidação de lipídeos residuais, seja por ação do oxigênio seja por atividade enzimática (LABUZA *et al.*, 1970; LABUZA *et al.*, 1972; SCHWIMMER, 1980; WILKENS *et al.*, 1967).

A atividade da lipoxigenase, em substratos vegetais contendo lipídeos, está

estritamente ligada às condições de umidade relativa -UR-, ou atividade de água -Aa- reinantes nesses substratos (ACKER, 1969; BROCKMANN & ACKER, 1977a; CAVALETO *et al.*, 1966; GARDNER, 1975; GOLDOUSKII & IVANOVA, 1979; GRIMWOOD, 1971; LABUZA, 1980; MUSTAKAS *et al.*, 1969; PRICHAVUDHI & YAMAMOTO, 1965; ZANGELMI *et al.*, 1982).

No presente trabalho foi estudada a oxidação de lipídeos em farinha de castanha do Pará, de macadâmia e de soja, em função da atividade de água das mesmas na temperatura de 35°C.

MATERIAIS E MÉTODOS

Farinhas - A castanha do Pará foi adquirida no comércio local (Piracicaba - SP), a soja, da variedade Santa Rosa, e a macadâmia foram cedidas pelo Instituto Agrônomo Campinas - SP.

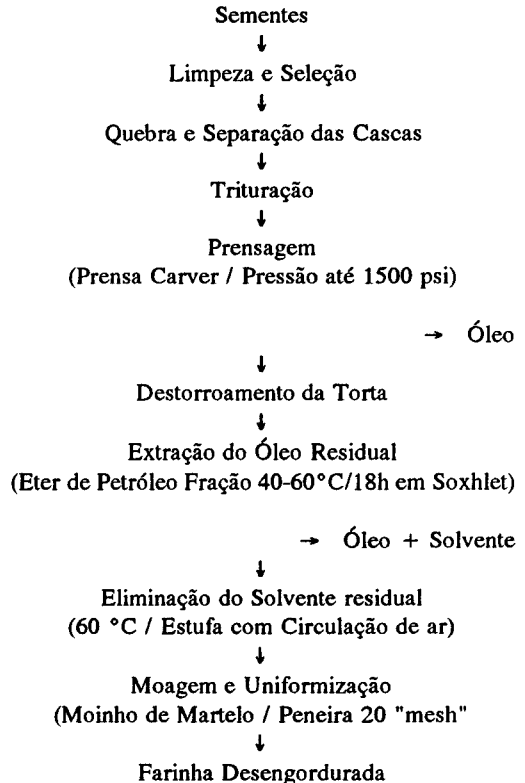
As farinhas de castanha do Pará e de macadâmia foram preparadas segundo o processo mostrado no Fluxograma 1; a farinha de soja foi preparada pelo processo proposto por KELLOR (1974).

Condicionamento das farinhas às diferentes atividades de água - Para obter-se as Aa desejadas nas farinhas antes da adição do substrato - óleo de soja - foi usado o equipamento descrito por PRADO FILHO e SABBAGH (1993). As Aa estudadas foram 0,51; 0,57; 0,67; 0,75; 0,79 e 0,81 obtidas em ambiente de umidade controlada por soluções saturadas de sais (SMITH, 1971). O processo de instalação da atividade de água desejada nas farinhas durou no mínimo 48 e no máximo 60 horas.

Determinação da oxidação - Foi feita segundo o método colorimétrico de STINE *et al.* (1954) usando uma mistura de benzeno:metanol 1:1 para extração do óleo. Para efeito de comparação entre oxidação total (autocatalítica + enzimática) e oxidação enzimática apenas, foram conduzidos dois experimentos paralelos.

Três amostras "in natura" e três tratadas a 110 °C por duas horas para inativação enzimática (ACKER & WISSE, 1972), pesando quatro gramas cada, aproximação da segunda decimal, foram equilibradas com soluções salinas pertinentes no equipamento citado em PRADO FILHO & SABBAGH (1993), atingido o equilíbrio em cada valor de Aa estudado (0,51; 0,57; 0,67; 0,75; 0,79 e 0,81) as amostras de mesma Aa foram reunidas e, à amostra composta (12 gramas) foi adicionado óleo de soja, de modo a se obter um teor final de 20% (p:p) de óleo em cada uma. A distribuição do óleo nas farinhas foi feita por agitação, durante 15 minutos, em balão de junta esmerilhada ajustado ao bocal de um evaporador rotativo. Neste momento foi feita a primeira determinação, em duplicata, do valor peróxido correspondente ao tempo zero. Em seguida a amostra composta foi estocada em dessecador com a solução salina de atividade de água pertinente ao experimento, e o dessecador mantido a 35°C. A cada 24 horas, durante 6 dias, foram feitas determinações do valor peróxido nas amostras de ambos os tipos.

Processamento dos dados - Os gráficos de variação do valor peróxido são resultantes do processamento, pelo programa ENERGRAPH da Enertronics Research Inc, dos dados experimentais obtidos.



Fluxograma 1 - Processo de obtenção de farinhas de castanha do Pará e de macadâmia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O máximo do valor de Aa passível de ser estudado foi 0,81, acima do qual todas as farinhas deterioraram antes de atingir o equilíbrio, uma vez que não foram empregados quaisquer tipos de desinfectantes, o que poderia alterar os sistemas farinhas, mesmo que minimamente.

As umidades absolutas determinadas para as farinhas nas Aa estudadas são mostradas na TABELA 1.

Nas farinhas estudadas a de soja é a que absorve mais umidade e a de macadâmia a que absorve menos em termos absolutos. Embora se tenha estudado valores de Aa de 0,79 e 0,81, tais umidades relativas não são admissíveis na prática de embalagem e armazenagem de grãos e farinhas, uma vez que permitem o crescimento rápido de fungos, inclusive micotoxigênicos. Normalmente, as atividades de água resultante dos processos de obtenção das farinhas são convenientes para

TABELA 1 - Umidades absolutas das farinhas no equilíbrio, expressas em g H₂O/100 g de matéria seca

Aa	Castanha do Pará	Macadâmia	Soja
0,51	5,14	5,00	6,35
0,57	6,76	6,60	8,29
0,67	8,52	10,61	11,56
0,75	11,14	12,52	14,67
0,79	13,13	15,69	19,48
0,81	15,42	19,64	21,76

armazenagem, quando consideradas estritamente do ponto de vista microbiológico (PRADO FILHO & SABBAGH, 1993).

Nos gráficos de evolução dos valores peróxido ao longo de 6 dias - Figuras 1; 2; 3; 4; 5 e 6 -, nota-se claramente a ocorrência de máximos e mínimos a partir de zero até 96 horas. Isto confirma as observações de outros autores (BROCKMANN & ACKER, 1977b; GOPALAKRISHNA & PRABHAKAR, 1983; KAREL & YONG, 1981), que no processo oxidativo atuam dois tipos de reações: primárias, diretamente sobre os lipídeos e, secundárias, que transformam os produtos das reações primárias. As secundárias são mais importantes no que se refere à aceitação pelos consumidores.

As constantes de reação das reações primárias são diferentes daquelas das secundárias, o que ocasiona o aparecimento de máximos e não um desenvolvimento uniforme do índice de peróxidos. A partir de 96 horas os valores peróxido crescem em todas as farinhas em todas atividades de água, o que é uma indicação da alteração na relação reações primárias/reações secundárias, favorecendo as primeiras, podendo tal alteração ser causada pelo acúmulo de produtos produzidos nas primeiras 96 horas dos ensaios.

Uma diminuição da água disponível, que é quantificada pela Aa, geralmente conduz a uma diminuição nas reações deterioradoras, em um sistema alimento, devido à limitação da mobilidade dos reagentes (POTTHAST *et al.*, 1975). Na oxidação de lipídeos, o teor de umidade tem efeitos diferentes dependendo do agente catalizador da reação, oxigênio ou enzima.

Em baixas atividades de água até Aa = 0,75, inclusive, existe uma concorrência entre os dois mecanismos pelo substrato disponível, sendo, evidentemente, a autooxidação mais efetiva. A

existência de um mecanismo de concorrência e a maior efetividade da autooxidação estão comprovadas nas Figuras 1 a 6 onde é mostrado que, a baixas Aa (0,51; 0,57; 0,61 e 0,75) e ao cabo de seis dias de ensaio, sistematicamente, as farinhas com enzimas inativadas têm maiores valores peróxido do que aquelas com enzimas ativas, ao contrário do que seria de se esperar se os produtos de ambos os tipos de reações fossem aditivos.

Ainda nas Figuras 5 e 6 pode ser notado que a partir de Aa = 0,79, a maior disponibilidade de umidade absoluta inverte a efetividade dos mecanismos de oxidação de lipídeos, favorecendo a oxidação por via enzimática. Essa inversão é facilmente compreensível considerando-se que mais "água livre" significa maior mobilidade dos reagentes (enzima e lipídeo) e também maior proteção do substrato (lipídeo) contra o contato com oxigênio, agente da autooxidação. Paralelamente, a água disponível pode formar pontes de hidrogênio com hidroperóxidos, diminuindo sua taxa de decomposição e, também, interferir com a reatividade de radicais livres propagadores das reações que levam ao ranço. Estes mecanismos protetores resultam em menor taxa de autooxidação de lipídeos em substratos com valores elevados de Aa (DUCKWORTH, 1981; LABUZA *et al.*, 1970; LABUZA, 1980; QUAST & KAREL, 1972).

Os valores peróxido mais elevados observados nas farinhas inativadas, aos 6 dias em baixas atividades de água (0,51 a 0,75), devem ser atribuídos a alterações na microestrutura das mesmas, causadas pelo tratamento térmico drástico para inativação enzimática (110°C por 2 horas), o que favorece a autooxidação. Quando as umidades nos substratos atingem valores elevados (Aa = 0,79 e 0,81), os mecanismos protetores da água e a maior efetividade da oxidação enzimática superam nitidamente o efeito das alterações microestruturais.

Nestas condições, a lipoxigenase de castanha do Pará é sensivelmente mais efetiva que a da macadâmia e a da soja, o que deve ser atribuído à sua maior concentração na farinha, uma vez que os substratos são, qualitativa e quantitativamente, idênticos.

Como o ranço é causado pelos produtos resultantes da degradação de peróxidos originados da oxidação de ácidos graxos, e não pelos próprios peróxidos, um índice como o valor peróxido tem significado limitado para quantificar as propriedades organolépticas de farinhas integrais de oleaginosas. Estas propriedades são melhor quantificadas por painéis de provadores.

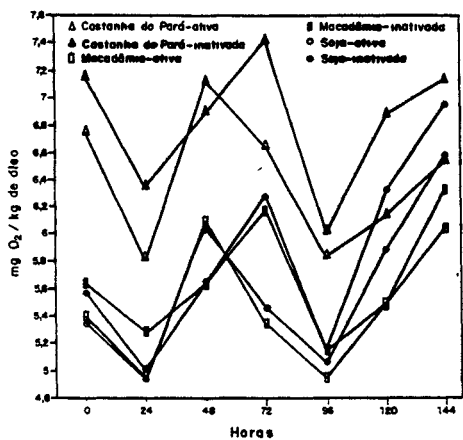


Figura 1 - Valor peróxido. Aq = 0,51. 35°C.

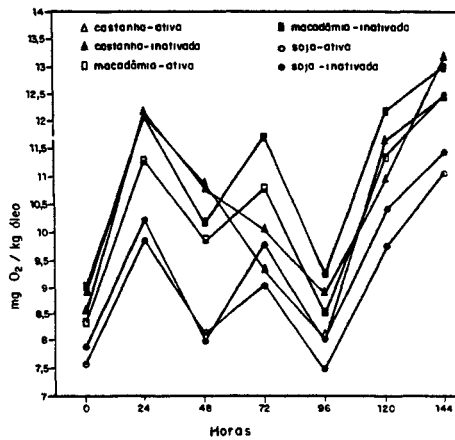


Figura 3 - Valor peróxido. Aq = 0,67. 35°C.

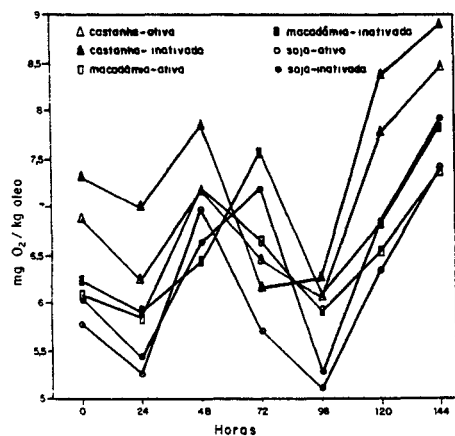


Figura 2 - Valor peróxido. Aq = 0,57. 35°C.

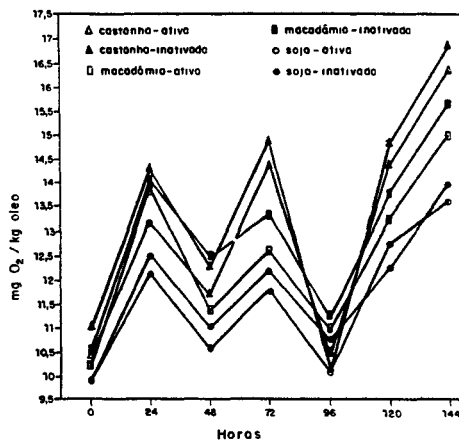


Figura 4 - Valor peróxido. Aq = 0,75. 35°C.

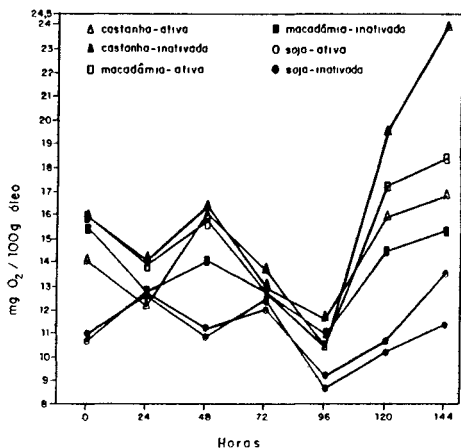


Figura 5 - Valor peróxido. $A_w = 0,79$. 35°C.

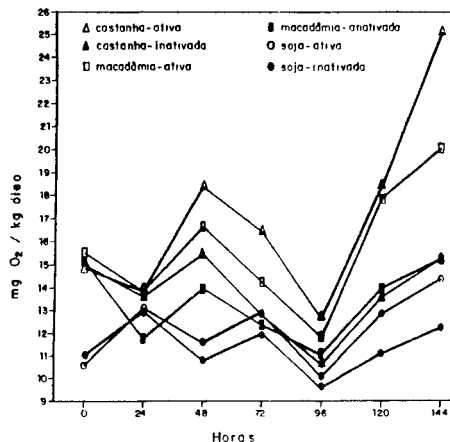


Figura 6 - Valor peróxido. $A_w = 0,81$. 35°C.

Contudo, como índice excludente para o consumo, o valor peróxido pode ser empregado com eficácia. Extrapolando para condições práticas, este deverá ser o caso de tortas e farinhas integrais de oleaginosas armazenadas em condições desfavoráveis de umidade ambiental.

Não obstante a similaridade do processo de preparação, do aspecto físico (granulação) e da composição química (polissacarídeos e proteínas), as farinhas guardam particularidades físicas e químicas próprias da matéria prima original.

Isto está evidenciado nos dados da Tabela 1, onde para as mesmas atividades de água os teores de umidade absoluta no equilíbrio são sensivelmente diferentes. Neste particular, não é permissível extrapolar dados entre substratos muito semelhantes exteriormente, observação que pode ser ampliada para o nível de variedades diferentes da mesma matéria prima.

CONCLUSÕES

Farinhas de soja, de castanha do Pará e de macadâmia mostram valores diferentes de umidade absoluta na base seca, quando atingem o equilíbrio higroscópico em ambientes com atividade de água 0,51; 0,57; 0,67; 0,75 e 0,81, sendo a de soja a mais higroscópica.

Os índices de peróxidos apresentados por todas as farinhas, nas condições experimentadas,

mostram máximos e mínimos resultantes da alternância de reações primárias de formação de peróxidos e reações secundárias de decomposição.

Para a ocorrência de máximos e mínimos nos valores do índice de peróxidos, contribuem tanto a ação direta do oxigênio do ar como, a de enzimas lipoxidantes sobre o substrato lipídico, predominando a ação destas últimas nos valores de atividade de água mais altos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKER, L. Water activity and enzymic activity. *Food Technology*. Chicago, v.22, n.10, p.1257-1270, 1969.
- ACKER, L.; WISSE, R. Behaviour of lipase in systems of low water content. II Enzymiclipolysis in the range of extreme low water activity. *Zeitschrift fuer Lebensmittel - Untersuchung und Forschung*. Munich, v.150, n.4, p.1205-1211, 1972.
- BROCKMANN, R.; ACKER, L. The behaviour of lipoxygenase in systems of low water content. I. Influence of water activity on the enzymic oxidation of lipids. *Lebensmittel Wissenschaft & Technologie*. Zurich, v.10, n.1, p.24-27, 1977a.
- BROCKMANN, R.; ACKER, L. The behaviour of lipoxygenase in systems of low water content. II. Investigation of reactions products of enzymatic lipid oxidation. *Lebensmittel Wissenschaft & Technologie*, Zurich, v.10, n.6, p.322-336, 1977b.

- CAVALETO, C.; DELLA CRUZ, A.; ROSS, E.; YAMAMOTO, Y. Factors affecting macadamia nut stability. I. Raw kernels. *Food Technology*, Chicago, v.20, n.8, p.108, 1966.
- DUCKWORTH, R.B. Solute mobility in relation to water content and water activity. In: ROCKLAND, L.B.; STEWART, G.F. *Water activity: influences on food quality*. London: Academic Press, 1981. p.295-317.
- GARDNER, H.W. Decomposition of linoleic acid hidroperoxides. Enzyme reactions compared with nonenzymic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Easton, v.23. n.2. p.129-136, 1975.
- GOLDOUSKII, A.M.; IVANOVA, E.U. Effect of lypase and lipoxigenase of seeds under different water content. *Izvestiia Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Pishchevaia Tekhnologiia*, Krasnodar, n.6, p.123-124, 1979. Apud *Chemical Abstracts*, Columbus, v.92, p.553, 1980.
- GOPALAKRISHNA, A.G.; PRABHAKAR, J.V. Effect of water activity on autoxidation of raw peanut oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, Chicago, v.60, n.5, p.960-970, 1983.
- GRIMWOOD, B.E. *The processing of macadamia nuts*. London: Tropical Products Institute, 1971. 5p.
- KAREL, M.; YONG, S. Autoxidation initiated reactions in foods. In: ROCKLAND, L.B.; STEWART, G.F., (Ed.), *Water activity: influences on food quality*. London, Academic Press, 1981. p.511-529.
- KELLOR, R.L. Defatted soy flour and grits. *Journal of the American Oil Chemist's*, Chicago, v.51, n.1, p.77-80, 1974.
- LABUZA, T.P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*, Chicago, v.34, n.4, p.36-41, 1980.
- LABUZA, T.P.; TANNENBAUM, S.R.; KAREL, M. Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods. *Food Technology*, Chicago, v.24, n.5, p.35-42, 1970.
- LABUZA, T.P.; McNALLY, L.; GALLAGHER, D.; HAWKES, J.; HURTADO, F. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *Journal of Food Science*, Chicago, v.37, n.1, p.154-159, 1972.
- MUSTAKAS, G.C.; ALBRECHT, W.J.; McGHEE, J.E.; BLACK, L.T.; BOOKWALTER, G.N.; GRIFFIN JR., E.L. Lipoxydase deactivation to improve stability, odor and flavor of full fat soy flours. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. Chicago, v.46, n.1, p.623-626, 1969.
- POTTHAST, K.; HAMM, R.; ACKER, L. Enzymic reactions in low moisture foods. In: DUCKWORTH, R.B. (Ed.), *Water relations of foods*, London: Academic Press, 1975. p.365-377.
- PRADO FILHO, L.G.; SABBAGH, M. Equipamento experimental para determinação de isotermas de adsorção pelo método dinâmico. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v.50, n.3, p.455-459, 1993.
- PRICHAVUDHI, K.; YAMAMOTO, H.Y. Effect of drying temperature on chemical composition and quality of macadamia nuts. *Food Technology*, Chicago, v.19, n.7, p.129-132, 1965.
- QUAST, D.; KAREL, M. Effects of environmental factors on the oxidation of potato chips. *Journal of Food Science*, Chicago, v.37, n.4, p.584-588, 1972.
- SCHWIMMER, S. Influence of water activity on enzyme reactivity and stability. *Food Technology*, Chicago, v.34, n.5, p.64-74, 1980.
- SMITH, P.R. *The determination of equilibrium relative humidity or water activity in foods - a literature review*. London: The British Food Manufacturing Industrial Research Association, 1971. 29p. (Scientific & Technical Survey, 70).
- STINE, C.M.; HARLAND; H.A.; COULTER, S.T.; JENNESS, R. Modified peroxide test for detection of lipidoxidation in dairy products. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.37, n.2, p.202, 1954.
- WILKENS, W.F.; MATTICK, L.R.; HAND, D.B. Effect of processing method on oxidative of flavors of soybean milk. *Food Technology*, Chicago, v.21, n.12, p.86-89, 1967.
- ZANGELMI, A.C.B.; TAGLIOLATTO, M.A.; DIAS, E.L.; LANGE, D.A. *Produtos de soja: leite, farinha e outros*. São Paulo: Secretaria da Indústria e Comércio, 1982. 157p. (Tecnologia Agroindustrial, 10).

Enviado para publicação em 28.06.93
Aceito para publicação em 15.09.93