

MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS E GORDURAS

ROSEMAR ANTONIASSI *

Apresenta revisão de literatura sobre métodos de determinação da estabilidade oxidativa que surgiram numa tentativa de se avaliar a resistência à oxidação dos óleos e gorduras. Existe, atualmente, muita controvérsia sobre a eficiência ou a capacidade destes métodos de predizerem as alterações que ocorrerão nos óleos e gorduras, durante o armazenamento. Foram discutidas as vantagens e desvantagens de cada método e a sua importância na área de tecnologia de óleos e gorduras. A padronização das metodologias para determinação da estabilidade oxidativa, seja pelo método de estufa ou pelos métodos automatizados, é uma necessidade em função da grande quantidade de dados relatados na literatura que foram obtidos em condições muito diversas, dificultando sua utilização até para simples comparação.

PALAVRAS-CHAVE: ÓLEOS; GORDURAS; ESTABILIDADE OXIDATIVA.

1 INTRODUÇÃO

SMOUSE (1995) define a qualidade do óleo como o seu estado atual de aceitabilidade, enquanto que a estabilidade consiste na sua resistência a alterações futuras.

As alterações nos óleos e gorduras (animais e vegetais) e dos produtos que os contêm devem-se, principalmente, a processos químicos e/ou enzimáticos, podendo ser detectadas ou percebidas sensorialmente, ainda em estágios iniciais. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, enquanto que os processos químicos, chamados de autooxidação e de fotoxidação, ocorrem com intervenção de oxigênio (FRANK *et al.*, 1982).

* Pesquisadora da EMBRAPA - Agroindústria de Alimentos - Rio de Janeiro, RJ.
(e-mail: rosemar@ctaa.embrapa.br).

O processo de oxidação de lipídios foi extensivamente estudado e revisado (FRANKEL, 1980, 1991; St. ANGELO, 1996), pois a deterioração oxidativa nos alimentos contendo lipídios é responsável pela formação de sabores estranhos que reduzem a qualidade e a vida-de-prateleira dos mesmos, além de produzir outros compostos com implicações nutricionais indesejáveis (FRANKEL & HUANG, 1994; HAUMANN, 1993; St. ANGELO, 1996).

Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (NAWAR, 1985).

A estabilidade oxidativa, parâmetro global para avaliação de qualidade de óleos e gorduras, não depende apenas da composição química, mas reflete também a qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e condições de estocagem (GARCIA MESA *et al.*, 1993; GUTÉRREZ ROSALES, 1989; HILL, 1994). SMOUSE (1995) completa que além destes fatores, a estabilidade oxidativa depende também da estocagem da semente e do óleo, da presença de sabões, de fosfolipídios e de pigmentos no óleo e das condições do processo de desodorização.

2 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida-de-prateleira de óleos e gorduras, pois o acompanhamento das alterações ocorridas nestes produtos, nas condições de armazenamento, é lento e pode consumir grande quantidade de reagentes.

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o óleo ou gordura é submetido a teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação. Porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente.

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram as

alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras (DROZDOWSKI & SZUKALSKA, 1987). A partir destes resultados obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (DROZDOWSKI & SZUKALSKA, 1987; FRANKEL, 1993; GARCIA MESA *et al.*, 1993; HILL, 1994; GUTIÉRREZ ROSALES, 1989; LAUBLI & BRUTTEL, 1986).

O período de indução (atualmente chamado também de índice de estabilidade oxidativa) é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos para fritura, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros.

Os métodos de estufa e Active Oxygen Method (AOM) têm sido os mais utilizados na determinação da estabilidade oxidativa, apesar do alto consumo de reagentes e longo tempo de análise. Para solucionar este problema foram desenvolvidos os métodos automatizados que medem a absorção de oxigênio ou a formação de voláteis de oxidação. Os métodos baseados no consumo de oxigênio, como o FIRA-Astell e Oxidograph, medem a mudança de pressão no “headspace”, enquanto que os gravimétricos medem a quantidade de oxigênio absorvido pela amostra. Os métodos baseados na formação de voláteis, que são medidos por aumento de condutividade elétrica, empregam equipamentos como o Rancimat e Oil Stability Instrument (OSI) (GARCIA MESA *et al.*, 1993; HADORN & ZURCHER, 1974; HILL, 1994).

As características dos métodos de determinação de estabilidade oxidativa acelerada em relação à estocagem, temperatura e pressão ambiente, comparadas por FRANKEL (1993), encontram-se na Tabela 1.

Para FRANKEL (1993) os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida em que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais muda-se o mecanismo da oxidação. Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor e sua reprodutibilidade pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, sob longo tempo de armazenamento. Este fato foi

comprovado por WARNER *et al.* (1989) que avaliaram a estabilidade oxidativa dos óleos de soja, de girassol e de colza de baixo erúcido no escuro com temperaturas de 25, 60, 80 e 100 °C e sob luz fluorescente em temperatura de 30 °C. As amostras foram avaliadas sensorialmente, submetidas às análises de voláteis e de índice de peróxido e de determinação do período de indução pelos métodos AOM e Rancimat. Foram observadas diferenças nos resultados da avaliação sensorial e da estabilidade dos óleos, dependendo do tipo de análise utilizada e das condições a que foi submetida a amostra (temperatura, sob luz ou no escuro). No entanto, HADORN & ZURCHER (1974) avaliaram a estabilidade oxidativa de óleos a 110 °C, com monitoramento das alterações mediante análise de: índice de peróxido, dienos conjugados e de formação de voláteis de oxidação, que foram medidos pelo aumento de condutividade elétrica. As curvas encontradas foram praticamente paralelas e apresentaram o mesmo período de indução.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DOS MÉTODOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

TESTE	CONDIÇÕES	CARACTERÍSTICA
Estocagem normal	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Longo tempo de análise
Estocagem sob luz	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Mudança no mecanismo de oxidação
Catálise metálica	Temperatura ambiente e pressão atmosférica	Maior decomposição dos hidroperóxidos
Método de aumento de peso	30-80 °C e pressão atmosférica	Ponto final questionável
Método estufa (Schaal)	60-70 °C e pressão atmosférica	Menores diferenças da estocagem normal
Absorção de oxigênio	80-100 °C e pressão atmosférica	Mudança no mecanismo de oxidação
Bomba de oxigênio (ASTM ¹)	99 °C e 65-115 psi oxigênio	Mudança no mecanismo de oxidação
Active Oxygen Method	98 °C e fluxo de ar	Mudança no mecanismo de oxidação
Rancimat	100-140 °C e fluxo de ar	Ponto final questionável

¹ American Society for Testing Materials.

Fonte: FRANKEL (1993).

De acordo com FRANKEL (1993) as análises de índice de peróxido, dienos conjugados e valor de carbonila, utilizadas para acompanhar a evolução da oxidação nos métodos acelerados em alta temperatura, apresentam valor questionável, pois os peróxidos se decompõem rapidamente em temperatura elevada. A avaliação sensorial é a mais útil e sensível para

se monitorar a oxidação, mas é também altamente dependente do treinamento da equipe sensorial e os resultados variam muito de uma equipe para outra.

2.1 MÉTODO DE ESTUFA

No método de estufa, também chamado de método de Schaal, 100 gramas de óleo são mantidos a 65 °C e analisados periodicamente mediante avaliação sensorial e de índice de peróxidos. Ao detectar sensorialmente o primeiro sinal de rancidez ou mudança no índice de peróxidos determina-se o período de indução, medido em dias ou horas (HILL, 1994).

Para FRANKEL (1993) o método de estufa apresenta menores limitações que outros métodos acelerados e o ponto final representa o menor grau de oxidação da amostra. Considera também que o resultado apresenta correlação com o ensaio de vida-de-prateleira. Entretanto, foi observado por MALCOLMSON *et al.* (1994) e WARNER *et al.* (1989) que não existe padronização para o teste de Schaal. São empregados recipientes diferentes, o que implicaria em diferentes áreas de exposição ao ar, além de diferenças na avaliação sensorial, dependendo da equipe ou dos atributos utilizados.

2.2 MÉTODO AOM (ACTIVE OXYGEN METHOD)

A estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras, tradicionalmente, tem sido medida pelo método AOM (AOCS Cd 12-57), também chamado de “Swift Test”. A amostra de óleo é colocada num tubo imerso em meio de aquecimento a 97,8 °C, sendo borbulhado ar através do óleo. Em intervalos regulares, as amostras são retiradas e o índice de peróxido determinado. Pelo gráfico de índice de peróxido vs tempo determina-se o ponto final ou período de indução que será o tempo para se atingir índice de peróxido de 100 meq/kg (AOCS, 1996).

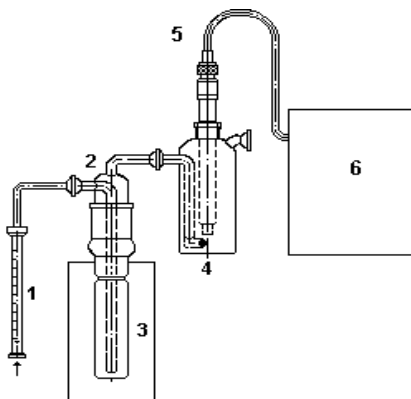
Apesar de largamente utilizado, o método apresenta muitas desvantagens. O tempo de análise é longo (1 a 3 dias), requer muito trabalho, o consumo de reagentes é alto e gera, conseqüentemente, grande volume de solvente para descarte (deMAN & deMAN, 1984; deMAN *et al.*, 1987; FRANK *et al.*, 1982; HILL, 1994; GUTIÉRREZ ROSALES, 1989). Além disso, existe controvérsia em relação ao resultado do método, já que o ponto final ou período de indução é arbitrado para o índice de peróxido de 100 meq/kg. Em geral, os óleos com ácidos graxos poliinsaturados apresentam aroma de rancidez em valores mais baixos de índice de peróxidos.

De acordo com FRANKEL (1993), nos testes acelerados em altas temperaturas, o período de indução ocorre em nível de oxidação acima do ponto em que os voláteis são detectados sensorialmente. Esta afirmação tem respaldo na observação de WARNER *et al.* (1989). Segundo tais autores o óleo de soja oxida com índice de peróxido de 20 meq/kg, enquanto que o óleo de girassol apresenta forte aroma com índice de peróxido de 8 e aroma estranho com índice de peróxido de 13 meq/kg.

2.3 MÉTODOS BASEADOS NO AUMENTO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A determinação da estabilidade oxidativa baseada no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvida por HADORN & ZURCHER (1974), utilizando o equipamento denominado Rancimat 617. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo (mantido sob aquecimento em temperatura que varia de 100 a 140 °C), depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis (principalmente ácido fórmico), gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água (Figura 1).

FIGURA 1 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO RANCIMAT 617

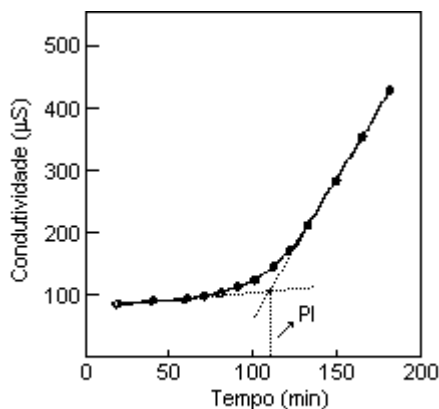


1 = rotâmetro; 2 = vaso de reação; 3 = bloco de aquecimento; 4 = vaso de recepção dos voláteis; 5 = eletrodo de platina; 6 = amplificador do sinal de condutividade elétrica.
Fonte: LAUBLI & BRUTTEL (1986).

O Rancimat 617 (Brinkmann Instruments, Inc.) foi o primeiro equipamento a utilizar a medida de condutividade elétrica para determinar o período de indução. Atualmente, o modelo comercializado é o Rancimat 679 (Metrohm-Herisau, Switzerland).

A partir da curva de condutividade elétrica (μS) vs tempo constroem-se duas paralelas que se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa (*Figura 2*). Abaixo deste ponto, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis. O Rancimat apresenta o resultado já calculado do período de indução. Entretanto, tem sido observado que as curvas podem apresentar formato que se distancia do apresentado na *Figura 2*, o que dificulta a medida do período de indução.

FIGURA 2 - CURVA TÍPICA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA VS TEMPO PARA DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO



PI - Período de Indução

Os voláteis produzidos na oxidação de diversos óleos foram analisados por deMAN *et al.* (1987), num equipamento (Active Oxygen Method) automatizado descrito por deMAN & deMAN (1984). Os voláteis responsáveis pelo aumento de condutividade elétrica da água foram, principalmente, o ácido fórmico, que representou de 58 a 81% dos ácidos formados, e em menor concentração os ácidos acético, capróico,

propiónico, butírico e valérico, dependendo do tipo de amostra analisada. No óleo de girassol, os principais ácidos voláteis formados foram o fórmico e o caprótico, enquanto que para o óleo de canola foram o fórmico e o acético; para os óleos de oliva, trioleína, amendoim, soja, milho e sebo foram o fórmico, acético e caprótico, enquanto que para a manteiga foram o fórmico, acético, caprótico, butírico, valérico e propiônico.

A Figura 3 apresenta a variação da condutividade elétrica, do índice de peróxidos e formação dos ácidos fórmico, acético e caprótico. A formação de ácido fórmico pode ser explicada pela peroxidação de aldeídos, cujo mecanismo foi elucidado por LOURY (1972).

FIGURA 3 - RELAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg), CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (μ S) MEDIDA NO RANCIMAT E DE FORMAÇÃO DE ÁCIDOS FÓRMICO, ACÉTICO E CAPRÓICO, DURANTE A OXIDAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA



Fonte: deMAN *et al.* (1987).

Encontra-se disponível na literatura grande quantidade de dados sobre período de indução ou índice de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Entretanto, para estabelecer comparações, as análises deveriam ser

realizadas nas mesmas condições. Os valores disponíveis para Índice de Estabilidade Oxidativa (OSI) de óleos e gorduras diferem muito em relação às condições de temperatura, fluxo de ar e quantidade de amostra utilizada.

HADORN & ZURCHER (1974) estudaram o efeito da quantidade de amostra e do fluxo de ar para a determinação da estabilidade oxidativa no Rancimat. Afirmaram que, com 2,5 g de amostra, o ponto final das curvas torna-se mais distinto. O fluxo de ar no método oficial AOM é de 8,4 L/h, mas de acordo com os mesmos autores não há diferenças nos resultados do Rancimat quando se utiliza 2,5 g de amostra e fluxos de ar de 2,3; 9 e 18 L/h.

O estudo da variabilidade experimental do período de indução no Rancimat foi realizado por RAUEN MIGUEL *et al.* (1989), com óleo de soja e variação na quantidade de amostra (2,5 e 5 g), no fluxo de ar (10, 15 e 20 L/h), e temperatura (110, 120, 130 e 140 °C). Observaram que a temperatura foi o parâmetro mais importante em relação à variabilidade do período de indução. A menor variabilidade experimental foi obtida a 130 e 140 °C, fluxo de ar de 10 L/h e 5 g de amostra.

Ensaio colaborativo de determinação de estabilidade oxidativa no Rancimat 617 (Metrohm-Herisau, Switzerland) foi realizado em 11 laboratórios da Holanda e da Inglaterra. As condições utilizadas foram de 2,5 gramas de amostra, fluxo de ar de 18 a 20 litros/hora e temperatura de 100 °C, para os óleos de colza e palma. O coeficiente de variação obtido foi menor que 8% (WOESTENBURG & ZAALBERG, 1986).

Apesar das vantagens apresentadas pelo Rancimat, como a redução de trabalho e no consumo de reagentes, em relação ao método AOM oficial, a limpeza da vidraria tem sido relatada como fator crítico para reprodutibilidade dos resultados. Algumas diferenças foram observadas na lavagem da vidraria, mas em geral envolve várias etapas com diferentes detergentes ou soluções de limpeza.

Na mesma linha do Rancimat encontra-se disponível no mercado, atualmente, o equipamento chamado Omnium Oxidative Stability Instrument, Omnium Inc. (OSI). Este opera com o mesmo princípio e avalia a estabilidade oxidativa através da medida do aumento de condutividade elétrica. Como o equipamento OSI é controlado por computador permite a conversão de dados do índice de estabilidade oxidativa de uma temperatura para outra e, ainda, a conversão do resultado obtido no OSI a 97,8 °C para o resultado esperado no método AOM.

Apresenta vantagem, em relação ao Rancimat, pois parte da vidraria é descartável (AKOH, 1994). Além dos equipamentos comerciais, uma versão automatizada baseado no método AOM foi montada por deMAN & deMAN (1984). Utilizaram medidor de condutividade elétrica e a análise foi realizada na temperatura de 97,8 °C, fluxo de ar de 6 L/h e 5 g de amostra. Os resultados obtidos (Tabela 2) evidenciaram coeficiente de variação entre 1,1 a 8,3%. No método AOM oficial, relatado pela AOCS (1996), foi encontrado coeficiente de variação de 13,4%.

TABELA 2 - RESULTADOS DO PERÍODO DE INDUÇÃO OBTIDO EM EQUIPAMENTO AOM AUTOMATIZADO PELA MEDIDA DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

AMOSTRA	PERÍODO DE INDUÇÃO PELO MTODO AOM (HORAS) AUTOMATIZADO				
	N ^o repeti ^o	Faixa	Média	Desvio padr ^o	Coefficiente varia ^o (%)
Canola	6	9,4-11	8,85	0,78	8
Canola	6	8,8-10,3	9,38	0,60	6,4
Canola	4	9,5-10,8	10,10	0,62	6,1
Canola	5	19,1-25,5	21,3	1,78	8,3
Oliva	6	6,1-6,9	6,5	0,34	5,2
Milho	6	18,5-19,0	18,92	0,20	1,1
Girassol	6	11,8-12,9	12,15	0,38	3,2
Girassol	6	10,8-12,8	11,38	0,43	3,8
leo de fritura	6	21,1-22,0	21,6	0,32	1,5
leo de fritura	6	38,1-39,7	39,18	0,58	1,5
Sebo	6	44,4-46,7	45,67	1,00	2,2

AOM (Active Oxygen Method).
 Fonte: deMAN & deMAN (1984).

2.4 MÉTODO DE ESTOCAGEM SOB LUZ FLUORESCENTE

KAYA *et al.* (1993) estudaram a estocagem dos óleos de girassol e oliva, sob luz fluorescente, nas temperaturas de 10 e 20 °C. Realizaram análise periódica do índice de peróxido até atingir o valor de 10 meq/kg. Os resultados para os dois óleos embalados em PET foi inferior às amostras

embaladas em vidro. Observaram grande diferença entre os resultados com relação à temperatura de estocagem (Tabela 3). A menor estabilidade do óleo de girassol foi atribuída à permeabilidade e transparência da embalagem PET e ao alto conteúdo de ácido linoléico (66%) do óleo de girassol. Foram observadas diferenças nos resultados entre o ensaio sob luz e a estocagem real, no qual as condições não foram controladas. A vida-de-prateleira de amostras obtidas no comércio, sem condições controladas, foi também acompanhada durante a estocagem até atingir o valor de 10 meq/kg de índice de peróxido. Este ocorreu após 10,6 e 20,8 meses, respectivamente, para o óleo de girassol em embalagem PET e para óleo de oliva em lata.

TABELA 3 - EFEITO DA EMBALAGEM NA VIDA-DE-PRATELEIRA (MESES) DOS ÓLEOS DE GIRASSOL E OLIVA EXPOSTOS À LUZ FLUORESCENTE DE 10 W, NAS TEMPERATURAS DE 10 E 20 °C

TIPO EMBALAGEM	LEO DE GIRASSOL		LEO DE OLIVA	
	10 °C	20 °C	10 °C	20 °C
PET	10,4	4,8	17,5	8,0
Vidro claro	11,2	5,1	17,8	8,4
Vidro colorido	11,8	6,5	18,3	8,7

Fonte: KAYA *et al.* (1993)

2.5 MÉTODOS BASEADOS NA ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO

A estabilidade oxidativa foi avaliada pelo método automatizado, baseado na absorção de oxigênio. A amostra, mantida em recipiente vedado, é aquecida e submetida à agitação vigorosa, medindo-se a mudança de pressão de oxigênio no "headspace". A partir da curva de oxigênio absorvido *versus* tempo, o período de indução será obtido extrapolando-se a paralela à parte superior da curva, em direção ao eixo x. Trata-se de método que proporciona resultados rápidos, com período de indução variando de 50 a 100 minutos, para temperaturas de 100 a 140 °C (DROZDOWSKI & SZUKALSKA, 1987).

A determinação gravimétrica da estabilidade oxidativa foi realizada por GARCIA-MESA *et al.* (1993). O óleo de oliva, colocado em béquer foi

transferido para estufa sob aquecimento. Em períodos determinados, as amostras foram pesadas para medir a quantidade de oxigênio que reagiu com a amostra, como resultado de seu processo de oxidação. As variáveis estudadas foram: temperatura, quantidade de amostra e área superficial exposta ao ar. Os autores sugeriram trabalhar na temperatura de 100 °C para reduzir o tempo de análise.

3 CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

Com o advento dos métodos automatizados para avaliação da estabilidade oxidativa, vários trabalhos foram realizados visando comparar seus resultados com os obtidos pelo método tradicional para propor ou não a substituição do método AOM. Além disso, tem sido estudada a correlação entre os métodos analíticos de monitoramento da oxidação com os métodos de medida de condutividade elétrica.

deMAN *et al.* (1987) compararam de duas maneiras o período de indução em equipamento construído por deMAN & deMAN (1984), que consistia numa versão automatizada do método AOM, através do aumento na condutividade elétrica e pela análise de índice de peróxidos. Consideraram que os resultados (Tabela 4) foram equivalentes e que o equipamento automatizado, baseado em medida de condutividade elétrica, poderia substituir o método AOM oficial.

TABELA 4 - PERÍODO DE INDUÇÃO (HORAS) DETERMINADO PELO MÉTODO AOM AUTOMATIZADO, MEDIANTE ELEVAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO ATÉ ATINGIR 100 meq/kg E DO AUMENTO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

LEO	PERÍODO DE INDUÇÃO (HORAS)	
	Índice de peróxido ^a	Condutividade elétrica ^b
Girassol	6,2	7,1
Canola	14,0	15,8
Oliva	17,8	17,8
Milho	12,4	13,8
Amendoim	21,1	21,5
Soja	11,0	10,4
Trioleína	8,1	7,4
Sebo	42,7	43,2
Manteiga	2,8	2,0

^a Tempo para atingir índice de peróxido igual a 100 meq/kg.

^b Cruzamento entre as paralelas da curva de condutividade elétrica vs tempo.

Fonte: deMAN *et al.* (1987).

A comparação dos resultados da estabilidade oxidativa de seis diferentes óleos pelos métodos AOM e Rancimat em temperaturas de 100, 110 e 120 °C foi realizada por LAUBLI & BRUTTEL (1986). Na análise pelo Rancimat foram empregadas 2 g de amostra e fluxo de ar de 10 L/h. Para os resultados obtidos nestas três temperaturas foi observado coeficiente de correlação entre os dois métodos acima de 0,9 (Tabela 5).

TABELA 5 - COMPARAÇÃO ENTRE O RANCI MAT* E O MÉTODO AOM EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

LEO	PERÍODO DE INDUÇÃO (HORAS)					
	100 °C		110 °C		120 °C	
	AOM	Rancimat	AOM	Rancimat	AOM	Rancimat
Amendoim	14,18	13,80	7,65	7,25	3,92	3,25
Girassol	8,32	9,27	4,40	4,55	2,37	2,27
Oliva	30,90	29,27	14,20	12,95	7,70	6,42
Sebo	4,42	1,02	2,70	0,57	0,55	0,33
Margarina	22,23	23,18	11,67	12,03	6,08	6,17
Manteiga	22,22	20,88	11,12	9,33	8,78	5,03

* Rancimat – período de indução obtido pela interseção das paralelas.

** AOM (Active Oxygen Method) – período de indução corresponde ao tempo para se atingir índice de peróxido de 100 meq/kg.

Fonte: LAUBLI & BRUTTEL (1986).

WARNER *et al.* (1989) compararam o período de indução, determinado pelos métodos AOM e Rancimat (Tabela 6), para três amostras de óleos de soja, três óleos de colza de baixo erúcido e três óleos de girassol. Obtiveram coeficiente de correlação entre os dois métodos (0,78) menor que o reportado por LAUBLI & BRUTTEL (1986).

GUTIÉRREZ ROSALES (1989) determinou a estabilidade oxidativa em 26 amostras de azeite de oliva virgem pelos métodos AOM e Rancimat. No Rancimat a análise foi realizada com 2,5 g de amostra, temperatura de 100 °C e fluxo de ar de 10 L/h, enquanto que no AOM foi utilizada temperatura de 100 °C e fluxo de ar de 8,4 L/h. O coeficiente de correlação

observado foi de 0,9962 entre os resultados obtidos pelas duas técnicas, com período de indução variando de 6 a 80 horas.

A correlação entre os resultados obtidos para o período de indução para o óleo de soja pelo método Rancimat e vários índices foram estudados por RAUEN MIGUEL *et al.* (1992b). A análise pelo Rancimat foi realizada com 5 g de amostra, fluxo de ar de 10 L/h, nas temperaturas de 110, 120, 130 e 140 °C. Durante a análise pelo Rancimat, amostras foram retiradas e submetidas à determinação dos índices de peróxidos, anisidina, refração, iodo, acidez e TOTOX. Pelas curvas obtidas para todas as análises foram determinados os valores de período de indução. Os autores afirmaram que existe alta correlação (0,85 a 0,997) entre os métodos utilizados para obter o período de indução e consideraram que todos os métodos de análise foram válidos.

TABELA 6 - RESULTADOS DE PERÍODO DE INDUÇÃO PELOS MÉTODOS AOM E RANCIMAT

LEO	COMPOSIÇÃO EM GRAXOS			PERÍODO DE INDUÇÃO (HORAS) *	
	C18:1	C18:2	C18:3	AOM	Rancimat
Soja	22,2	55,3	7,3	13,5	15,0
Soja	26,7	51,5	5,8	15,0	17,25
Soja	22,9	54,5	8,1	14,0	15,5
Colza de baixo eróico	62,2	20,7	9,4	16,5	18,25
Colza de baixo eróico	61,4	21,0	10,4	17,0	15,25
Colza de baixo eróico	61,0	22,4	9,0	16,6	17,25
Girassol	15,7	72,8	-	12,2	10,75
Girassol	16,0	73,2	-	15,8	13,5
Girassol	14,2	74,5	-	12,4	11,0

* Estabilidade à temperatura de 100 °C. AOM = Active Oxygen Method.

Fonte: WARNER *et al.* (1989).

A estabilidade oxidativa de óleo de ameixa, via extração aquosa enzimática e extração com éter de petróleo, foi avaliada pelos métodos de estufa a 60 °C, no Rancimat a 120 °C e por exposição à luz fluorescente. Os resultados mostraram que o óleo obtido por extração aquosa-enzimática apresentou maior estabilidade no teste de estufa e menor estabilidade a 120 °C e sob luz fluorescente. Os autores justificaram os resultados como

decorrência provável do papel dos fosfolipídios e carotenos na estabilidade do óleo (PICURIC-JANOVIC *et al.*, 1999). Estes resultados corroboram a afirmação de FRANKEL (1993) de que o mecanismo da oxidação muda com a temperatura. Além disso, os componentes menores do óleo, como no caso citado acima, apresentam comportamento distinto dependendo das condições de armazenamento. De acordo com FRANKEL (1991), β -caroteno pode tanto proteger o óleo quanto promover a auto-oxidação.

A correlação entre resultados de índice de estabilidade oxidativa e análise sensorial de óleos de soja expostos à luz foi avaliada por COPPIN & PIKE (2001). O óleo de soja sofreu adição de cobre, que é um pró-oxidante e foi armazenado sob luz fluorescente por até 16 dias. A avaliação sensorial das amostras foi acompanhada pela determinação do índice de estabilidade oxidativa em instrumento OSI e temperatura de 110 °C. Como encontraram coeficiente de correlação de 0,92 entre os resultados de OSI e da avaliação sensorial deduziram que a determinação de OSI poderia constituir método acelerado aceitável para óleos de soja expostos à luz fluorescente.

4 RELAÇÃO ENTRE PERÍODO DE INDUÇÃO E VIDA-DE-PRATELEIRA

Os resultados de período de indução de óleos, em princípio, foram utilizados apenas como parâmetro comparativo, mas, atualmente, existe grande interesse em correlacioná-los com o tempo de vida-de-prateleira.

MALCOLMSON *et al.* (1994) arrolaram os dados de vários estudos de estabilidade, pelo método de Schaal, para o óleo de canola (temperatura de 60 e 65 °C, no escuro), nos quais o período de indução para a avaliação sensorial foi de 2 a 4 dias para óleo de boa qualidade inicial. O mesmo óleo de canola estocado a 24 °C, em garrafas de vidro e no escuro, permaneceu sem alterações sensoriais por 16 semanas. Extrapolando os resultados, os autores consideraram que o óleo de canola com estabilidade de 2 a 4 dias, no teste de Schaal a 60-65 °C, poderá ser aceitável por pelo menos 16 semanas, quando estocado em temperatura ambiente.

De acordo com EVANS *et al.* (1973) a avaliação sensorial dos óleos de soja armazenados a 60 °C, por 4 dias, foram equivalentes a 4 meses em temperatura ambiente.

O período de indução obtido pelo método Rancimat, para óleo de soja, foi comparado com a avaliação sensorial do óleo armazenado em temperatura

ambiente por RAUEN MIGUEL *et al.* (1992a). A análise pelo Rancimat foi realizada a 110 °C usando-se 10 L de ar/h e 5 g de amostra. O óleo foi armazenado em temperatura ambiente, em frasco escuro, com 5% de "headspace". Os autores confirmaram estrita relação entre o resultado obtido pelo Rancimat, pela análise sensorial e pelo índice de peróxidos. Para o óleo de soja com 6,75 h de período de indução, medido pelo Rancimat, corresponderia à vida-de-prateleira de 102 dias de acordo com resultados da análise sensorial. Para a variação de índice de peróxidos, o período de indução de 107 dias seria equivalente ao valor de peróxidos de 6,4 meq/Kg.

O resultado da estabilidade oxidativa, determinada pelo Rancimat, foi comparado com a estocagem a 20 °C para óleos refinados de canola, soja, girassol, cártamo e oliva (GORDON & MURSI, 1994). O período de indução foi determinado a 100 °C, com fluxo de ar de 15 L/h e a estocagem monitorada até ser atingido índice de peróxido de 20 meq/kg. A partir destes parâmetros estabeleceram a equação (coeficiente de correlação de 0,996) que relaciona o período de indução com o tempo de vida-de-prateleira:

$$\text{período de indução} = 0,126t_{20} + 1,70$$

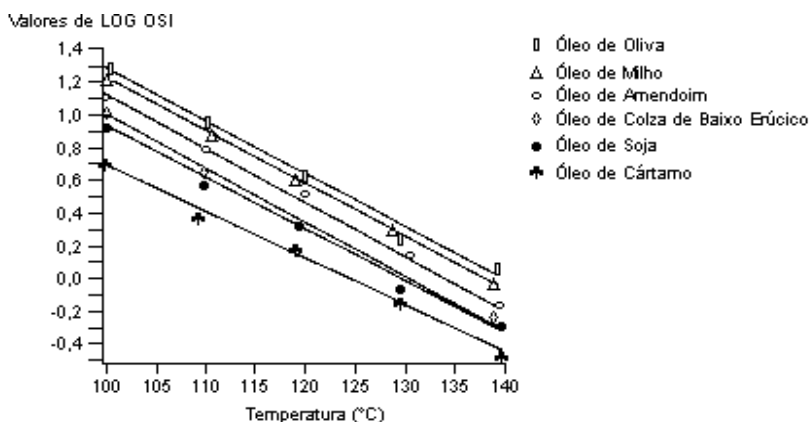
t_{20} = tempo de estocagem (dias) a 20 °C para se atingir índice de peróxido de 20 meq/kg.

No trabalho de HASENHUETTL & WAN (1992), a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos de oliva, milho, colza de baixo erúxico, amendoim, soja e cártamo foi realizada pelo Rancimat, em temperaturas de 100, 110, 120 e 130 °C, com 5 g de amostra e fluxo de ar de 20 L/h. A partir dos resultados foi construído gráfico do log do índice de estabilidade oxidativa vs temperatura, resultando em retas de correlação acima de 0,99 (Figura 4). Segundo tais autores, estes resultados poderiam ser úteis para correção de temperatura e sugerem a possibilidade de extrapolar os dados da curva para obter o tempo que corresponderia ao período de indução (OSI) para estocagem em temperatura ambiente.

Em outro estudo, realizado por KAYA *et al.* (1993), o período de indução foi determinado nos óleos de girassol e oliva, em temperaturas de 100, 110 e 120 °C (Rancimat, condições não-relatadas) e comparado com os resultados de vida-de-prateleira destes óleos estocados em temperaturas de 10 e 20 °C. Para monitorar a vida-de-prateleira foi determinado o tempo em que as amostras atingem o índice de peróxido de 10 meq/kg. A partir do gráfico de período de indução vs temperatura construíram uma reta,

passando pelos resultados de estabilidade oxidativa e outra pelos resultados da vida-de-prateleira (Figura 5). Comparando estas retas verifica-se que os resultados da estabilidade oxidativa subestimaram e superestimaram a vida-de-prateleira, respectivamente, para os óleos de girassol e oliva. Os autores justificaram que na vida-de-prateleira o limite usado para o índice de peróxido foi de 10 meq/kg, enquanto que nos métodos acelerados o índice de peróxido próximo do ponto final atinge 50 meq/kg ou mais. Possivelmente, estas diferenças devem-se a questões relacionadas com o armazenamento, pelo contato com a embalagem, exposição à luz, etc.

FIGURA 4 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O ÍNDICE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DE DIVERSOS ÓLEOS, OBTIDA PELO RANCIMAT



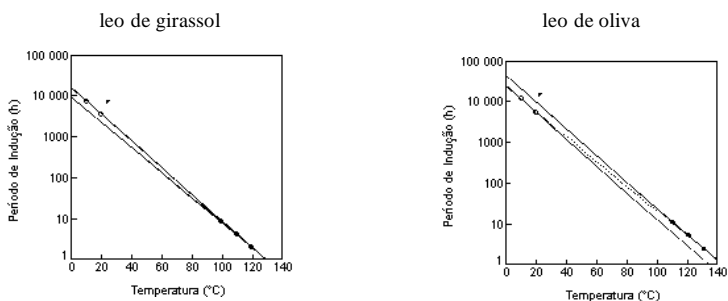
OSI = Índice de estabilidade oxidativa.

Fonte: HASENHUETTL & WAN (1992).

5 AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS PELO PERÍODO DE INDUÇÃO

A avaliação da estabilidade oxidativa tem sido utilizada para comparar amostras com variação na composição em ácidos graxos, resultantes do desenvolvimento de novas cultivares ou pelas alterações promovidas por processos como hidrogenação ou misturas de óleos (“blending”).

FIGURA 5 - COMPARAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS ÓLEOS DE OLIVA E GIRASSOL EM DIVERSAS TEMPERATURAS E A VIDA-DE-PRATELEIRA



Fonte: KAYA *et al.* (1993)

A influência da alteração na composição em ácidos graxos de variedades de amendoim foi avaliada por O'KEEFE *et al.* (1993), mediante período de indução (Tabela 7). Os resultados são comparativos, evidenciando que a estabilidade oxidativa do óleo de amendoim da variedade alto oléico é maior que para o óleo do amendoim normal. Entretanto, as condições utilizadas nos testes acelerados foram bastante anormais, o que dificulta a comparação com resultados disponíveis na literatura.

Com o intuito de aumentar a estabilidade oxidativa de óleos com alto conteúdo de poliinsaturados, a mistura com outros óleos pode ser utilizada, como no caso de "blending" entre óleos vegetais poliinsaturados e óleo de girassol de alto oléico. Comparativamente, a estabilidade medida pelo método AOM para óleo com 89% de C18:1 e 1% de C18:2 foi de 100 h, contra o resultado de 10 h para óleo com 12% de C18:1 e 70% de C18:2 (FRANKEL & HUANG, 1994).

6 AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES PROMOVIDAS PELO PROCESSAMENTO

A determinação do índice de estabilidade oxidativa (OSI) foi utilizada por AKOH (1994) para comparar óleo de soja e amendoim, após o refino e hidrogenação (Tabela 8). Entre os óleos brutos, a estabilidade foi maior para o óleo de amendoim, provavelmente devido ao menor conteúdo de

ácido linolênico. Com o refino, ocorreu diminuição do OSI, possivelmente pela redução dos tocoferóis e de outras substâncias que protegem o óleo. Já para o óleo de soja hidrogenado ocorreu aumento do OSI, devido provavelmente à redução de ácido linolênico.

TABELA 7 - EFEITO DA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO DE AMENDOIM

LEO	COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS			PERÍODO DE INDUÇÃO (HORAS)	
	C18:1	C18:2	C18:3	Método Schaal*	Método AOM**
Amendoim					
Alto óleo	75,6	4,70	0,03	682	69
Normal	56,10	24,20	0,03	47	7,3

*Estufa 80 °C, 5 g de amostra em erlenmeyer de 250 mL até atingir índice de peróxido de 100 meq/kg.

** Temperatura de 112 °C e 14 litros/hora. AOM = Active Oxygen Method.

Fonte: O'KEEFE *et al.* (1993).

O efeito do refino do óleo de soja na estabilidade oxidativa foi avaliado por JUNG *et al.* (1989) pelo método de medida de consumo de oxigênio no "headspace". As amostras de óleo, obtidas em várias etapas do refino, foram envasadas em recipiente vedado e armazenadas durante 6 dias a 55 °C. A determinação da concentração de oxigênio no "headspace" das embalagens foi realizada periodicamente por cromatografia em fase gasosa. Os autores confirmaram que quanto menor a concentração de oxigênio, maior a sua absorção pela amostra e maior o seu grau de oxidação. Comparando-se os resultados de queda de concentração de oxigênio no "headspace", a ordem decrescente de estabilidade oxidativa encontrada foi: óleo bruto > desodorizado > degomado > neutralizado > branqueado. Estes resultados foram atribuídos à perda dos tocoferóis e fosfolipídios durante o refino.

A avaliação do efeito do processo de refino, na estabilidade de óleo de coco, foi realizada por GORDON & RAHMAN (1991) pela determinação de estabilidade oxidativa, método Rancimat a 120 °C. Maior redução de estabilidade foi verificada após o branqueamento do óleo degomado com ácido fosfórico, depois do refino químico e após a desodorização do óleo branqueado que foi degomado com ácido cítrico e com ácido fosfórico. A redução de estabilidade foi atribuída à perda dos tocoferóis.

TABELA 8 - AVALIAÇÃO DO PERÍODO DE INDUÇÃO (HORAS) OBTIDO NO OSI (OXIDATIVE STABILITY INSTRUMENT)

	leo bruto		leo desodorizado		leo hidrogenado
	Amendoim	Soja	Amendoim	Soja	Soja
OSI* (h)	25,9	20,4	10,3	9,4	15,3
AOM**(h)	62,3	49,0	24,5	22,2	36,5
Tocoferol total (mg/100 g)	33	93	35	79	80
C18:1	51,9	23,2	49,7	21,1	48,6
C18:2	31,6	52,8	31,0	52,9	30,3
C18:3	0,5	8,7	0,4	10,9	1,6

* Índice de estabilidade oxidativa no OSI a 110 °C, fluxo de ar de 9 L/h e 5 g de amostra.

** Valores obtidos por conversão de dados no OSI.

Fonte: AKOH (1994).

A estabilidade oxidativa e a concentração de antioxidantes naturais do óleo de arroz foi monitorada por YOON & KIM (1994), durante as etapas do refino alcalino. As amostras de óleo foram estocadas em estufa a 50 °C em placa petri pelo período de 7 meses, com avaliação periódica de índice de peróxido, aumento de peso e valor de anisidina. A ordem de estabilidade oxidativa encontrada foi: óleo bruto ≥ degomado > branqueado = desodorizado > neutralizado. As maiores perdas de orizanol do óleo de arroz ocorreram após a neutralização, branqueamento e desodorização.

7 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ANTIOXIDANTES PELO PERÍODO DE INDUÇÃO

O efeito da adição de antioxidantes na estabilidade oxidativa de óleos foi monitorado pelo índice de estabilidade oxidativa a 110 °C, por AKOH (1994). A adição de 0,02% de terc-butil hidroquinona (TBHQ) aos óleos refinados e desodorizados aumentou a estabilidade dos mesmos em 222% ($p < 0,05$).

Já no trabalho de GORDON & RAHMAN (1991), alfa-tocoferol e fosfolipídios foram adicionados ao óleo de coco e a estabilidade oxidativa avaliada pelo Rancimat a 120 °C. A adição de 50 a 200 ppm de alfa-tocoferol ao óleo bruto promoveu ligeira queda no período de indução, enquanto que a adição de fosfolipídios ao óleo de coco desodorizado aumentou o período de indução de 5,1 para 32,3 horas.

O efeito da adição de antioxidantes ao óleo de colza de baixo erúcico foi avaliado no aquecimento do óleo a 80 °C, na fritura de batata a 162 °C e pelo Rancimat (Tabela 9). Segundo os resultados do aumento de estabilidade oxidativa pelo Rancimat, o TBHQ foi considerado o antioxidante mais potente, seguido do palmitato de ascorbila e extrato de alecrim, hidroxi-butil anisol (BHA) e hidroxi-butil tolueno (BHT), delta-tocoferol e lecitina. No entanto, a ordem de atividade antioxidante durante o aquecimento a 80 °C mostrou-se diferente, sendo que para a fritura foi: TBHQ > lecitina > palmitato de ascorbila > extrato de alecrim > BHT, BHA e delta tocoferol. A ordem de eficiência dos antioxidantes variou de acordo com a temperatura e o método utilizados. A explicação encontrada para os resultados do Rancimat foi a formação de espuma no caso da lecitina (GORDON & KOURIMSKA, 1995).

TABELA 9 - EFEITO DA ADIÇÃO DOS ANTIOXIDANTES NO PERÍODO DE INDUÇÃO E NO ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE COLZA DE BAIXO ERÚCICO

AMOSTRA	PERÍODO DE INDUÇÃO*	TEMPO (DIAS)**
leo colza baixo erúcico	12,26	1,06
leo + Lecitina (1 g/Kg)	8,1	1,56
leo + delta tocoferol (0,2 g/Kg)	11	0,79
leo + BHA (0,2 g/Kg)	12,6	0,97
leo + BHT (0,2 g/Kg)	12,4	1,34
leo + TBHQ (0,2 g/Kg)	40,9	7,26
leo + extrato de alecrim (1 g/Kg)	17,3	1,36
leo + palmitato de ascorbila (0,2 g/Kg)	17,2	2,92

* Rancimat (100 °C e fluxo de ar de 1,5 litros/hora).

** Tempo de aquecimento a 80 °C para atingir Índice de Peróxido de 20 mmol/Kg.

BHA = hidroxi-butil anisol; BHT = hidroxi-butil tolueno; TBHQ = terc-butil hidroquinona.

Fonte: GORDON & KOURIMSKA (1995).

A eficiência da adição de antioxidantes na carne de curimatá, separada mecanicamente, foi avaliada pelo Rancimat, por MORAIS *et al.* (1994). O óleo foi extraído por Bligh & Dyer e a análise realizada a 60, 80 e 98 °C, usando-se 2,5 gramas de amostra e fluxo de ar de 8,3 L/h. A temperatura de 60 °C foi desprezada já que forneceu períodos de indução muito elevados, sem condições de determinação de tangente à curva. Ocorreu

aumento significativo do período de indução do óleo de carne de curimatá com a adição de TBHQ, BHA + ácido cítrico e TBHQ + BHA + óleo de alecrim.

Os resultados relatados mostram que para análise de eficiência de antioxidantes, o Rancimat, como outros métodos de estabilidade acelerada podem apresentar algumas limitações. Como exemplo tem-se o relato de GORDON & KOURIMSKA (1995) sobre a formação de espuma na análise de desempenho dos fosfolipídios como antioxidantes, que pode ser responsável pela queda do OSI. A formação de espuma também foi observada por ANTONIASSI *et al.* (1998) na análise de óleo bruto de abacate (extraído com éter de petróleo) pelo método Rancimat, mas sem causar redução na estabilidade oxidativa do óleo.

O efeito da adição de óleo de abacate, na estabilidade oxidativa de óleos de soja e girassol, foi avaliado por ANTONIASSI *et al.* (1998) pelo Rancimat, com temperaturas de 98 e 110 °C e fluxos de ar, respectivamente de 8,33 e 10 litros/hora. O índice de estabilidade oxidativa (OSI) do óleo de abacate nas duas condições foi maior que 48 horas. Um dos mais altos valores encontrados na literatura, que não decorre apenas da composição favorável de ácidos graxos deste óleo, mas dos antioxidantes presentes. Este óleo foi adicionado em níveis de 5, 10 e 20% aos óleos de soja e girassol, aumentando significativamente sua estabilidade.

Os dados publicados para avaliar a eficiência da adição de antioxidantes são difíceis de interpretar, particularmente, devido à escolha dos métodos e das condições de oxidação nos métodos acelerados. De acordo com FRANKEL (1993) a eficiência do antioxidante é maior em temperatura mais baixa, pois os antioxidantes voláteis como BHA e BHT são perdidos em temperaturas elevadas e os antioxidantes fenólicos em extratos naturais decompõem-se nestas condições.

8 METODOLOGIA OFICIAL PARA OS MÉTODOS DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

Após estudo colaborativo, realizado em 1991, a AOCS oficializou para determinação de estabilidade oxidativa, o método Cd 12b-92 (Oil Stability Index - OSI), utilizando os equipamentos OSI (Oxidative Stability Instrument - Omnion Inc., USA) e o Rancimat, modelo 617 (Brinkmann Instruments, Inc.). As temperaturas adotadas foram de 100 a 130 °C, com sugestão para uso de 110 °C, fluxo de ar de 9 L/h e com amostra de 2,5 e 5 g. O

coeficiente de variação para o método no ensaio colaborativo foi de 10,2% (AOCS, 1996).

O método de estabilidade AOM (Active Oxygen Method - AOCS Official Method Cd 12-57) preconiza temperatura de 97,8 °C, fluxo de ar de 8,33 litros/hora e 20 mL de amostra. O coeficiente de variação para o método AOM foi de 13,4% (AOCS, 1996).

A determinação de estabilidade oxidativa pelo método de condutividade elétrica também foi adotado como oficial pela Japan Oil Chemists' Society, como alternativa ao método AOM.

Apesar da padronização das condições pelos métodos oficiais, a maior parte dos resultados existentes na literatura não são comparativos devido à diversidade de condições utilizadas.

9 CONCLUSÃO

O uso de métodos acelerados pode ser criticado porque o mecanismo de oxidação é diferente em altas temperaturas e os resultados não refletirão necessariamente a estabilidade ou qualidade dos óleos em condições normais de estocagem. No entanto, a avaliação de estabilidade oxidativa em temperatura mais baixa implica em monitoramento constante por longo período, demandando trabalho e grande consumo de reagentes. O benefício obtido também é discutível, pois foram observados resultados conflitantes, dependendo da análise ou das condições de estocagem utilizadas.

Apesar das dificuldades de se avaliar a eficiência de antioxidantes pelos métodos acelerados em altas temperaturas, o índice de estabilidade oxidativa tem se mostrado de grande utilidade para comparar alterações na composição em ácidos graxos, efetuar controle de qualidade de processamento e de matéria-prima, etc. Por proporcionarem resultados mais rápidos, os métodos acelerados reduzem o trabalho e o consumo de reagentes.

Algumas tentativas têm sido realizadas visando prever a vida-de-prateleira de óleos e gorduras a partir dos resultados dos métodos acelerados de determinação de estabilidade oxidativa. Alguns desvios podem ocorrer entre estes resultados e aqueles observados para as amostras nas condições reais de estocagem. A temperatura do armazenamento, a presença de luz e a embalagem (PET ou lata) serão determinantes na vida-de-prateleira do óleo.

A padronização das metodologias para determinação da estabilidade oxidativa, seja pelo método de estufa ou pelos métodos automatizados, é necessária em função da grande quantidade de dados relatados na literatura que foram obtidos em condições muito diversas, dificultando sua utilização até para simples comparação.

Abstract

OXIDATIVE EVALUATION METHODS OF OILS AND FATS

A literature review on the methods of determination of the oxidative stability originated from an attempt to evaluate the oils and fats oxidation resistance is presented. Nowadays, there is much controversy about the efficiency or the capacity of these methods to predict the alterations that will occur in oils and fats during the storage. It is discussed the advantages and the disadvantages of each methodology and its importance within the area of the oils and fats technology. The standardization of the methodologies for determination of the oxidative stability, by incubators or by automated methods, is a necessity due to the great quantity of data related in literature which were obtained in diverse conditions, making difficult its utilization even for simple comparison.

KEY-WORDS: OILS; FATS; OXIDATIVE STABILITY.

REFERÊNCIAS

- 1 AKOH, C. Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability index method. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.71, n.2, p.211-216, 1994.
- 2 AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, IL, 1996.
- 3 ANTONIASSI, R.; PEÇANHA, B.R.B.; LAGO, R.C.A. Efeito da adição de óleo de abacate na estabilidade oxidativa de óleos de soja e girassol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16., julho de 1998, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCTA, 1998. p. 1208-1211.
- 4 COPPIN, E.A.; PIKE, O.A. Oil stability index correlated with sensory determination of oxidative stability in light-exposed soybean oil. **J. American Oil Chemists' Society**, v.78, n.1, p.13-18, 2001.
- 5 deMAN, J.M.; deMAN, L. Automated AOM test for fat stability. **J. American Oil Chemists' Society**, v.61, n.3, p.534-536, 1984.

- 6 deMAN, J.M.; TIE, F.; deMAN, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, n.7, p.993-996, 1987.
- 7 DROZDOWSKI, B.; SZUKALSKA, E. A rapid instrumental method for the evaluation of the stability of fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, n.7, p.1008-1011, 1987.
- 8 EVANS, C.D.; LIST, G.R.; MOSER, H.A.; COWAN, J.C. Long term storage of soybean and cottonseed salad oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.50, n.6, p.218-222, 1973.
- 9 FRANK, J.; GEIL, J.V.; FREASO, R. Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. **Food Technology**, v.36, n.6, p.71-76, 1982.
- 10 FRANKEL, E.N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v.19, n.1/2, p.1-22, 1980.
- 11 FRANKEL, E.N. Review: recent advances in lipid oxidation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.54, n.4, p.495-511, 1991.
- 12 FRANKEL, E.N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v.4, n.7, p.220-225, 1993.
- 13 FRANKEL, E.N.; HUANG, S.W. Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.3, p.255-259, 1994.
- 14 GARCIA-MESA, J.A.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; VALCARCEL, M. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.3, p.245-247, 1993.
- 15 GORDON, M.H.; KOURIMSKA, L. The effects of antioxidants on changes in oils during heating and deep frying. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v.68, n.3, p.347-353, 1995.
- 16 GORDON, M.H.; MURSI, E. A comparison of oil stability based on the Method Rancimat with storage at 20 °C. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.6, p.649-651, 1994.
- 17 GORDON, M.H.; RAHMAN, I.A. Effect of processing on the

- compositon and oxidative stability of coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists´ Society**, v.68, n.8, p.574-576, 1991.
- 18 GUTIÉRREZ ROSALES, F. Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M.) y el método Rancimat. **Grasas Y Aceites**, v. 40, n.1, p.1-5, 1989.
 - 19 HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau** , v.70, n.2, p.57-65, 1974.
 - 20 HASENHUETTL, G.; WAN, P.J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with Methom Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists´ Society**, v.69, n.6, p.525 - 527, 1992.
 - 21 HAUMANN, B.F. Health implications of lipid oxidation. **Inform**, v.4, n.7, p.800-810, 1993.
 - 22 HILL, S.E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. **Inform**, v.5, n.1, p.104-109, 1994.
 - 23 JUNG, M.Y.; YOON, S.H.; MIN, D.B. Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists´ Society**, v.66, n.1, p.118-120, 1989.
 - 24 KAYA, A.; TEKIN, A.R.; ONER, M.D. Oxidative stability of sunflower and olive oils: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. **Lebensmittel Wissenschaft Technologie**, v.26, n.5, p.464-468, 1993.
 - 25 LAUBLI, M.W. ; BRUTTEL, P.A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd12 57) and the Rancimat method. **Journal of the American Oil Chemists´ Society**, v.63, n.6, p.792-795, 1986.
 - 26 LOURY, M. Possible mechanism of autoxidative rancidity. **Lipids**, v.7, n.10, p.671-675, 1972.
 - 27 MALCOLMSON, L.J.; VAISEY-GENSER, M.; PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N.A.M. Sensory stability of canola oil: present status of shelf life studies. **Journal of the American Oil Chemists´ Society**, v.71, n.4, p.435-440, 1994.

- 28 MORAIS, C.; CARVALHO, J.B; TAVARES, M.; GONÇALVES, L.A.G.; CAVALETTI, R.N. Avaliação da eficiência de antioxidantes em óleo de carne de curimatá (*Prochilodus scrofa*) separada mecanicamente através do Rancimat. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.54, n.1, p.5-10, 1994.
- 29 NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O.R. **Food chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1985. p.176.
- 30 O'KEEFE, S.F.; WILEY, V.A.; KNAUFT, D.A. Comparison of oxidative stability of high and normal oleic peanut oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.5, p.489-492, 1993.
- 31 PICURIC-JOVANOVIC, K.; VRBARSKI, Z.; MILOVANOVIC, M. Influence of the aqueous-enzymatic method on the oxidative stability of plum kernel oil. **Fat/Lipid**, v.101, n.3, p.109-112, 1999.
- 32 RAUEN-MIGUEL, A.M.O.; ESTEVES, W.; BARRERA-ARELLANO, D. Conexiones entre las características sensoriales y la información que proporcionan los tests de estabilidad del aceite de soja. **Grasas Y Aceites**, v. 43, n.4, p.226-230, 1992a.
- 33 RAUEN-MIGUEL, A.M.O.; ESTEVES, W.; BARRERA-ARELLANO, D. Determination del período de inducción de aceite de soja: correlación entre el Rancimat y otros índices. **Grasas Y Aceites**, v.43, n.3, p.119-122, 1992b.
- 34 RAUEN-MIGUEL, A.M.O.; ESTEVES, W.; STAGENHAUSS, G.; BARRERA-ARELLANO, D. Estudo da variabilidade experimental do período de indução de óleo de soja determinado através do Rancimat. **Boletim da SBCTA**, v.23, n.3/4, p.201-207, 1989.
- 35 SMOUSE, T.H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N.A.M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign, IL: AOCS, 1995. p.17.
- 36 St. ANGELO, A.J. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.36, n.3, p.175-224, 1996.
- 37 WARNER, K.; FRANKEL, E.N.; MOUNTS, T.L. Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, n.4, p.558-564, 1989.

- 38 WOESTENBURG, W.J.; ZAALBERG, J. Determination of the oxidative stability of edible oils - interlaboratory test with the automated Rancimat method. **Fette Seifen Anstrichmittel**, v.88, n.2, p.53-56, 1986.
- 39 YOON, S.H.; KIM, S.K. Oxidative stability of high fatty acid rice bran oil at different stages of refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.2, p.227-229, 1994.