



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA DE NUTRIÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS, NUTRIÇÃO E SAÚDE**

VANESSA DE SOUZA RODRIGUES MATOS

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA E FRAÇÕES (*Elaeis
guineensis*) ARMAZENADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE
ESTOCAGEM**

**SALVADOR
2015**

VANESSA DE SOUZA RODRIGUES MATOS

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA E FRAÇÕES (*Elaeis guineensis*) ARMAZENADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde da Escola de Nutrição, da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Alimentos, Nutrição e Saúde.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Deusdélia Teixeira de Almeida

SALVADOR

2015

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Saúde,
SIBI - UFBA.

M433 Matos, Vanessa de Souza Rodrigues

Avaliação da qualidade do óleo de palma e frações (*Elaeis guineenses*) armazenados em diferentes condições de estocagem. / Vanessa de Souza Rodrigues Matos. Salvador, 2015.

75 f.

Orientadora: Prof^a Dr^a Deusdélia Teixeira de Almeida.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola de Nutrição, 2015.

1. Óleo de Palma. 2. Óleo Vegetal. 3. Dendê. I. Almeida, Deusdélia Teixeira de. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 665.353.4

TERMO DE APROVAÇÃO

VANESSA DE SOUZA RODRIGUES MATOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde da Escola de Nutrição, da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Alimentos, Nutrição e Saúde.

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA E FRAÇÕES (*Elaeis guineensis*) ARMAZENADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Deusdélia Teixeira de Almeida

Doutora em Ciência e Tecnologia dos Alimentos pela Universitat de Valencia
Professora da Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Clícia Maria de Jesus Benevides

Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia
Professora da Universidade Estadual da Bahia

Profa. Dra. Mariângela Vieira Lopes

Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia
Professora da Universidade Estadual da Bahia

Salvador – Bahia, 24 de abril de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar e iluminar meus passos durante toda minha vida.

A minha família, em especial minha mãe Gileildes, minha avó Arlinda e tia Benícia, pelo exemplo de integridade, incentivo e confiança depositada.

Ao companheiro e amigo, Marcelo, por todo amor, carinho e compreensão.

A minha orientadora, Prof^a Deusdélia Almeida pelas orientações, paciência e conhecimento compartilhado.

Aos docentes do PGNUT da Escola de Nutrição da UFBA pelos ensinamentos e experiências.

A Sabrina, Mariana, Thaís, Letícia, Talita e Leilah por todo acolhimento e contribuição, imprescindíveis para o desenvolvimento do estudo.

As minhas amigas, Jerus, Lana, Lari, Lore, Lua, Neidinha e Vilminha, por todo apoio e estímulo para seguir em frente.

Aos técnicos dos laboratórios da Escola de Nutrição, Ayse, Dona Irene, Luís e Dona Vilma pela atenção e colaboração.

A Sr. José Carlos, ex-secretário do PGNUT-ENUFBA pela atenção e competência.

Aos colegas do mestrado, por todo aprendizado em conjunto.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse
feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser, mas
Graças a Deus, não somos o que éramos.”

Martin Luther King

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	12
APRESENTAÇÃO.....	13
PARTE I: PROJETO DE PESQUISA	
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA E FRAÇÕES (<i>Elaeis guineensis</i>) ARMAZENADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM.....	
14	
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	17
2.1 Obtenção do óleo de palma bruto ou azeite de dendê bruto.....	17
2.2 Industrialização do óleo de palma no estado do Pará.....	17
2.3 Características físico-químicas do óleo de palma e frações.....	19
2.4 Óleo de palma e carotenoides.....	21
2.5 Óleo de palma e tocoferóis e tocotrienóis.....	23
2.6 Alterações oxidativas do óleo de palma e suas frações.....	25
2.7 Ação dos antioxidantes sintéticos em óleos vegetais.....	28
2.8 Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos.....	29
3. OBJETIVOS.....	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.2 Objetivos Específicos.....	32
4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICO-METOLÓGICA.....	33
4.1 Procedimentos analíticos.....	33
4.2 Delineamento Experimental.....	34
4.3 Análises físico-químicas.....	34
4.3.1 Ácidos Graxos Livres (AGL)/Índice de acidez e índice de peróxidos.....	34
4.3.2 Estabilidade Oxidativa com RANCIMAT®.....	34
4.3.3 Cor.....	35
4.3.4 Carotenoides totais.....	35
5. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	36
CRONOGRAMA.....	37
REFERÊNCIAS.....	38

PARTE II: ARTIGO

ARTIGO

Avaliação da qualidade do óleo de palma e frações (<i>Elaeis guineensis</i>) armazenados em diferentes condições de estocagem.....	46
RESUMO.....	47
ABSTRACT.....	48
1. Introdução.....	49
2. Materiais e métodos.....	51
2.1. Obtenção e seleção das amostras.....	51
2.2. Delineamento Experimental.....	51
2.3. Determinações analíticas.....	52
2.3.1. Ácidos Graxos Livres (AGL%) e índice de peróxido.....	52
2.3.2. Estabilidade Oxidativa.....	52
2.3.3. Cor.....	52
2.3.4. Carotenoides Totais.....	53
2.4 Análise estatística.....	53
3. Resultados e discussão	54
3. 1. Caracterização dos óleos estudados.....	54
3. 2. Avaliação da qualidade durante armazenamento.....	58
3.2.1 Índice de acidez (AGL%).....	58
3.2.2 Índice de peróxido (IP).....	60
3.2.3 Tempo de indução (h).....	62
3.2.4 Cor.....	63
4. Conclusões.....	64
Agradecimentos.....	65
Referências.....	66

LISTA DE QUADROS E FIGURAS

PARTE I

Figura 1. Estrutura molecular dos tocoferóis e tocotrienóis.....	23
Figura 2. Estrutura fenólica do TBHQ.....	29
Figura 3. Embalagens recebidas da indústria fornecedora.....	33

PARTE II

ARTIGO

Figura 1. Regressões polinominais para índice de peróxido, acidez e tempo de indução do óleo de palma bruto (OPB), óleo de palma refinado (OPR), oleína de palma refinada (OLPR) e estearina de palma refinada (EST), armazenados durante 12 meses em 3 diferentes condições de estocagem.....	75
---	----

LISTA DE TABELAS

PARTE I

Tabela 1. Concentrações de tocoferóis e tocotrienóis (mg/kg) em óleo de palma e frações brutas.....	25
--	----

PARTE II

ARTIGO

Tabela 1. Alterações nos parâmetros físico-químicos do óleo de palma bruto (OPB) submetido a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.....	71
Tabela 2. Alterações nos parâmetros físico-químicos do óleo de palma refinado (OPR) submetido a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.....	72
Tabela 3. Alterações nos parâmetros físico-químicos da oleína de palma refinada (OLPR) submetida a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.....	73
Tabela 4. Alterações nos parâmetros físico-químicos da estearina de palma refinada (EST) submetida a diferentes condições de estocagem durante 12 meses..	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
AGROPAR	Companhia Agroindustrial do Pará
AOCS	Do inglês: <i>American Association of Official Analytical Chemists</i>
BHA	Butil hidroxianisol
BHT	Butil hidroxitolueno
CPA	Companhia Palmeiras da Amazônia
CPO	Do inglês: <i>Crude Palm Oil</i>
CRAI	Companhia Real Agroindustrial S.A
EDTA	Ácido etileno diamino tetra acético
EST	Estearina de Palma Refinada
IA	Índice de Acidez
IP	Índice de Peróxido
OPB	Óleo de Palma Bruto
OP	Óleo de Palma
OPR	Óleo de Palma Refinado
OLPR	Oleína de Palma Refinada
PO	Do inglês: <i>Palm oil</i>
RPOL	Do inglês: <i>Refined Palm Olein</i>
RPO	Do inglês: <i>Refined Palm Oil</i>
ST	Do inglês: <i>Refined Palm Stearin</i>
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TI	Tempo de Indução

RESUMO

O óleo de palma bruto (OPB) ou azeite de dendê (*Elaeis guineenses*) apresenta composição equilibrada em ácidos graxos saturados e insaturados, o que permite fracionar o óleo em dois principais componentes: fração líquida, a oleína de palma e fração sólida, a estearina. A degradação do óleo de palma durante armazenamento pode ser provocada pela ação da luz natural ou artificial, hidrólise autocatalítica, umidade, temperatura, material utilizado nas embalagens, ar e por micro-organismos lipolíticos. O presente estudo consistiu em verificar a estabilidade oxidativa de diferentes tipos de OP e/ou suas frações (óleo de palma bruto e refinado, oleína de palma refinada e estearina de palma refinada) submetidos a diferentes condições de armazenamento: em local fechado, protegidos da luz natural e artificial (20-25 °C, ar condicionado); refrigeração (4-8 °C) e temperatura ambiente, expostos a luz natural (26-32 °C), por um período de 12 meses. A cada 3 meses foram realizadas determinações de cor (CIELab), índice de acidez (%), peróxidos (meq/kg), tempo de indução (h) e carotenoides totais (ppm). Resultados e conclusões: Artigo- **Avaliação da qualidade do óleo de palma e frações (*Elaeis guineensis*) armazenados em diferentes condições de estocagem.** Após 12 meses, óleos armazenados a 4-8 °C apresentaram boa estabilidade oxidativa quando comparados aos demais ambientes de estocagem.

Palavras-chave: óleo de palma, estearina, oleína, estabilidade oxidativa, armazenamento

ABSTRACT

Crude palm oil (CPO) or Palm oil (*Elaeis guineenses*) presents a balanced composition of saturated and unsaturated fatty acids, which allows the separation of the oil into two main components: a liquid fraction, palm olein, and a solid fraction, stearin. The deterioration of Palm oil during storage can be brought about by the action of natural or artificial light, autocatalytic hydrolysis, humidity, temperature, packaging materials, the air and by lipolytic microorganisms. The present study consisted of verifying the oxidative stability of different types of PO and/or components (Crude or refined palm oil, refined Palm olein and refined Palm stearin) submitted to different storage conditions: in a closed space, protected from natural and artificial light (20-25 °C, air conditioning); refrigeration (4-8 °C) and room temperature, exposed to natural light (26-32 °C), for a period of 12 months. Every 3 months a color determination (CIELab) was carried out, and also the acidity index (%), peroxides (meq /kg), induction period (h) and total carotenoids (ppm) were checked. Results and conclusions: Article- ***Evaluation of the quality of palm oil and components (Elaeis guineenses) preserved in different storage conditions.*** After 12 months, oils stored at 4-8 °C present a good oxidative stability when compared with other storage environments.

Keywords: palm oil, stearin, olein, oxidative stability, storage

APRESENTAÇÃO

Óleo vegetal extraído do mesocarpo do fruto da palmeira *Elaeis guineenses*, o óleo de palma, empregado na sua forma bruta apenas no Brasil e na África, caracteriza-se pela sua composição balanceada e forte atividade antioxidante, que lhe confere elevada estabilidade oxidativa. Sua alta produtividade torna-o um ingrediente importante na indústria de alimentos, sendo utilizado em sua forma refinada, representando atualmente, o óleo mais consumido no mundo.

As condições inadequadas durante a estocagem como: exposição à luz solar e o uso de embalagens inapropriadas, constantemente observadas nos pontos de comercialização, permitem uma rápida degradação, comprometendo a qualidade do óleo de palma e suas frações. A caracterização da estabilidade oxidativa é uma das formas mais importante e utilizada para avaliar a qualidade físico-química dos óleos em termos de resistência a oxidação.

Partindo do exposto, o desenvolvimento deste estudo teve como foco traçar o perfil oxidativo de óleos de palma e suas frações (*Elaeis guineensis*) armazenados sob diferentes condições de estocagem, visando estabelecer condições adequadas de armazenamento, contribuindo como elemento para a formulação de uma legislação específica para regulamentação de padrões de qualidade para o óleo de palma e suas frações.

PARTE I

PROJETO DE PESQUISA

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA E FRAÇÕES (*Elaeis guineensis*) ARMAZENADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM

1. INTRODUÇÃO

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*) pertencente à família Arecaceae, palmeira originária da costa oriental da África (Golfo da Guiné), com no máximo 15 metros de altura, raízes fasciculadas, tronco ereto, escuro, sem ramificações, suas plantações são consideradas um sistema de estabilidade ecológica e de baixos impactos negativos ao meio ambiente. Entre as oleaginosas cultivadas, apresenta elevada produtividade de óleo por área cultivada, produzindo, em média, dez vezes mais óleo do que a soja, atingindo até 8 toneladas de óleo por hectare e por ano (BRASIL, 2003; BRASIL, 2007; RIOS et al., 2012). Do fruto do dendezeiro são produzidos dois tipos de óleo: azeite de dendê ou óleo de palma (palm oil) e de palmiste (palm kernel oil) extraídos do mesocarpo e sementes do fruto, respectivamente (LIN, 2011).

A palma fornece quase um terço da produção global de óleos vegetais. Em 2014, a produção mundial de óleo de palma foi estimada em 58 milhões de toneladas. A Fundação Getúlio Vargas estima um crescimento no consumo mundial de OP de aproximadamente 71 milhões de toneladas, até 2020, e aproximadamente 81 milhões, em 2025. Malásia e Indonésia são responsáveis por 86% da produção mundial. No entanto, o Brasil praticamente não apresentou aumento na a produção de óleo de palma nas últimas décadas, representando apenas 0,5% do volume produzido no mundo, seu atual consumo de 550.000 t supera sua produção de 320.000 t, com um consumo de óleos e gorduras de aproximadamente 8 milhões de t por ano, a demanda brasileira por óleo de palma é estimada em pelo menos 1 milhão de t por ano (ABRAPALMA, 2015; LEVERMANN & SOUZA, 2014)

O azeite de dendê bruto ou óleo de palma bruto (OPB) consumido há mais de 5.000 anos, foi inserido no continente americano no século XV, coincidindo com o início do tráfico de escravos entre a África e o Brasil (BRASIL, 2000). Caracteriza-se pela sua ampla versatilidade química, já que apresenta cerca de 45% de ácidos graxos saturados, 40% de monoinsaturados e 10% de poliinsaturados. Esta composição permite fracionar o óleo em dois principais componentes: fração líquida, a oleína de palma e a fração sólida, a estearina. Além disso, é rico em carotenoides e tocoferóis, moléculas de forte atividade antioxidante, que lhe confere elevada estabilidade oxidativa (LIN, 2011). Aliada a estas características, sua elevada produtividade, torna-o um ingrediente importante na indústria de alimentos. Aproximadamente 80% do óleo de

palma produzido mundialmente são consumidos pela indústria alimentícia (BRASIL, 2000; LEVERMANN & SOUZA, 2014).

O óleo de palma na sua forma bruta é consumido apenas no Brasil e África, sendo componente essencial da culinária baiana, empregado para moquecas, xinxins, vatapá, acarajé, farofa, feijão fradinho, bobó de camarão e caruru. Utilizado em datas sagradas e dias comuns, é também comida de santo, de forte apelo turístico, conferindo identidade à gastronomia baiana (LODY, 2009). A característica peculiar do OPB é seu elevado conteúdo de carotenoides, que confere ao óleo sua cor amarelo-alaranjada, em contraste com o óleo refinado, quase translúcido, dado a perda deste importante componente (LIN, 2011).

No Brasil, os estudos sobre o óleo de palma bruto (OPB) são direcionados ao foco cultural e antropológico, além do enfoque na sua utilização como um biocombustível, sendo insuficientes os estudos referentes à sua qualidade físico-química. Diante do atual cenário e da inexistência de estudos sobre a estabilidade oxidativa do óleo de palma bruto e suas frações produzidos no Brasil, torna-se relevante à caracterização do processo oxidativo do óleo, submetido a diversas condições de armazenamento.

A estocagem inadequada dos óleos de palma e suas frações, como exposição à luz natural ou artificial, umidade, ar, embalagens permeáveis ao oxigênio e ação de micro-organismos lipolíticos podem ocasionar oxidação lipídica, possibilitando acelerada degradação (AHMAD et al., 2011). O controle de qualidade nas indústrias produtoras e nos pontos de comercialização é importante para garantir a adequação dos óleos vegetais às normas vigentes.

Este projeto pretende analisar as características físico químicas de óleos de palma e suas frações obtidos industrialmente no Pará, e armazenados sob diferentes condições de estocagem, visando estabelecer uma condição ótima de armazenamento, o que seria imprescindível e decisório para o estabelecimento de um padrão de qualidade destes óleos, lacuna existente na legislação vigente.

2. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

2.1 Obtenção do óleo de palma bruto ou azeite de dendê bruto

Os frutos da palmeira *Elaeis guineensis* são coquinhos ovóides amarelos ou cor-de-laranja de tamanho variável, que pesam em torno de 10 g. A classificação da variedade dos frutos é realizada de acordo com a espessura do endocarpo, Dura, com endocarpo espesso; Tenera (híbrido do cruzamento das espécies Dura e Pisífera), com endocarpo de espessura intermediária; e Pisífera, com ausência de endocarpo (AKUSU et al., 2000; NJOKU & ONWU, 2010; RIOS et al., 2012).

A etapa mais importante para obtenção de OPB que atenda aos critérios de qualidade é a colheita adequada dos frutos. Estes devem ser colhidos em estágio de maturação ideal e manipulados com cautela, evitando possíveis lesões, além do adequado armazenamento e transporte (FRANK et al., 2011). As lesões provocadas no fruto, durante e/ou depois da colheita e pelo armazenamento (empilhamento) dos cachos por um longo período (3 a 10 dias), ativam a lipase, gerando a partir da hidrólise de triacilgliceróis, ácidos graxos livres (AGL) e glicerol. A atividade desta enzima pode ser limitada através de medidas como: cuidado na manipulação dos frutos durante a colheita e processamento imediato pós-colheita, além da esterilização em elevada temperatura para inativar a enzima, limitando o acúmulo de ácidos graxos livres (AKUSU et al., 2000; FRANK et al., 2011; NJOKU & ONWU, 2010).

2.2 Industrialização do óleo de palma no estado do Pará

No Estado do Pará, se encontra a mais importante indústria de refino e fracionamento do óleo de palma do Brasil, a AGROPALMA. Esta empresa se estabeleceu em 1982, no município de Tailândia no Pará e a Companhia Real Agroindustrial S.A (CRAI) destinada ao cultivo de palma e extração dos óleos de palma e palmiste. Em 1989, o Grupo CRAI adquiriu a Agropalma, também produtora de óleo de palma e palmiste, duplicando sua capacidade produtiva. No período entre 1989 e 2007, a empresa expandiu o seu território de atuação com a aquisição de novas áreas produtoras, totalizando cinco agroindústrias: CRAI, Agropalma, Companhia Agroindustrial do Pará (AGROPAR), Amapalma, Companhia Palmares da Amazônia (CPA) e Cia Refinadora da Amazônia permitindo a ampliação da sua linha de produtos

com a produção de óleos de palma e palmiste refinados, oleína e estearina de palma refinados, sendo o maior e mais moderno complexo agroindustrial de plantio de palma, produção e processamento de óleo de palma do país.

Atualmente, após reorganização societária a Agropalma é formada pelas empresas Agropalma S/A e Companhia Refinadora da Amazônia com capital 100% nacional, abrangendo no total: 107 mil hectares de terras; 39 mil hectares de palmeiras plantadas; 1.600 km de estradas próprias; 5 indústrias de extração de óleo bruto; 1 terminal de exportação; 1 indústria de refino de óleo de palma e óleo de palmiste; 1 indústria de produção e acondicionamento de gorduras vegetais, creme vegetal e margarina; 4 laboratórios de controle da qualidade; geração própria de energia elétrica para o processo industrial e 4 estações para tratamento de água. O grupo é responsável por todo ciclo produtivo, da plantação das sementes até a produção do óleo refinado e suas frações, correspondendo a 75% da produção nacional de óleo de palma, além da exportação dos seus produtos para outros países (AGROPALMA, 2014).

As principais etapas do processo de extração são:

Esterilização – Os cachos de frutos são depositados em caixas de metal (containeres com capacidade para 8 toneladas) sendo acondicionados em esterilizadores horizontais com sistema de cocção por vapor direto a 2,5 – 3 kg/cm² de pressão. O tempo total de esterilização é de 90 minutos e tem como finalidades: inativar ação das enzimas; facilitar o desprendimento dos frutos do cacho; coagular proteínas, além de promover a separação das amêndoas do mesocarpo;

Debulhamento – Após a esterilização as caixas de metal contendo os cachos esterilizados alimentam o debulhador, equipamento responsável pela centrifugação, promovendo a separação dos frutos dos cachos;

Digestão e Prensagem – Os frutos liberados durante o debulhamento são transferidos para o digestor, equipamento formado por sistema de aquecimento com vapor indireto (90 a 100 °C) e braços agitadores, sua principal função é executar o rompimento do mesocarpo e das células oleíferas com o objetivo de facilitar a extração do óleo, o tempo total de digestão é de 30 minutos. Imediatamente após a digestão dos frutos a prensagem libera 53% de óleo, 7% de sólidos e 40% de fase aquosa e torta;

Clarificação e Purificação – A clarificação realizada em tanques de decantação e centrífuga decanter com três fases consiste no isolamento do óleo das impurezas, em seguida o óleo recuperado é purificado em centrífugas de pratos e seco a vácuo.

O refino tem como objetivo remover elementos com efeitos deletérios na estabilidade, sabor, odor e cor do óleo de palma. As principais etapas do refino empregadas na Agropalma são:

Degomagem – adição de solução aquosa de ácido cítrico para remoção de fosfatídeos e metais;

Branqueamento – adição de terra branqueante natural para adsorção das impurezas geradas na etapa de degomagem;

Desodorização/desacidificação – Remoção dos ácidos graxos livres e compostos oxidados através do desodorizador de coluna empacotada, mantendo no óleo a maior parte dos tocoferóis e tocotrienóis presentes no óleo de palma bruto.

O sistema de fracionamento empregado pelo grupo Agropalma consiste na cristalização fracionada, processo de separação termomecânica. Neste método os triacilgliceróis são separados por cristalização parcial de acordo com o ponto de fusão. A oleína (insaturada) se caracteriza pelo seu baixo ponto de fusão, já a estearina (saturada) apresenta alto ponto de fusão. As etapas da cristalização são baseadas em 3 estágios, a supersaturação por resfriamento, a nucleação e o crescimento de cristais. Os cristais formados se agregam e crescem em torno do núcleo cristalino, facilitando a filtração. O filtro isola a maior parte de oleína, sendo a estearina retida na câmara do filtro, em seguida os cristais são prensados mecanicamente com o objetivo de remover a oleína retida nos cristais (AGROPALMA, 2014).

2.3 Características físico-químicas do óleo de palma e frações

O fruto da palmeira *E. guineensis* contém elevada quantidade de lipídios, contendo cerca de 73 % no mesocarpo e 32 % nas sementes (amêndoa) (GEE, 2007). O óleo obtido do mesocarpo apresenta concentrações relativamente altas de ácidos graxos livres e pequenas quantidades de fosfolipídios em comparação com o óleo extraído das sementes, como em outros óleos e gorduras, o principal componente do óleo de palma é triacilglicerol (BORA et al., 2003).

O OPB é semi-sólido à temperatura ambiente (25-30 °C), e devido a sua composição lipídica, o mesmo pode ser dividido em uma fração líquida (oleína) e uma fração mais sólida (estearina). A oleína de palma é a fração mais insaturada, com níveis mais elevados dos ácidos oléico (43-49 %) e linoléico (10-15 %), já a estearina de palma, contém mais ácidos graxos saturados, com o teor de ácido palmítico entre 47-74 %, enquanto que o ácido oléico varia 15-37 % (LIN, 2011).

Os ácidos graxos insaturados que compõem os triacilgliceróis do óleo de palma apresentam *cis*-configuração, esta característica permite sua ampla utilização nas indústrias de alimentos em substituição a gordura *trans*, superando os efeitos negativos nas doenças cardiovasculares (GEE, 2007).

A composição química do OP revela uma relação de 1:1 no teor de ácidos graxos saturados e insaturados, com alta porcentagem de monoinsaturados, apresentando uma elevada proporção de ácido palmítico (44-45 %) e ácido oléico (39-40 %) sendo os principais componentes juntamente com ácido linoléico (10-11 %) e apenas uma pequena quantidade de ácido linolênico (0,1-0,4 %). O baixo nível de ácido linoléico e virtual ausência de ácido linolênico tornam o óleo relativamente estável à deterioração oxidativa (LIN, 2011).

Bora et al. (2003) em um estudo realizado para fornecer informações sobre a avaliação química do óleo de palma bruto determinaram a presença de 24 ácidos graxos, sendo 15 saturados entre C6 e C24 exceto C19, C21 e C23, identificando como principal ácido graxo o palmítico (C16:0) com 36,9 % do total (42,8 %), seguido por 4,68 % do ácido esteárico (C18:0), enquanto as concentrações de outros ácidos graxos saturados variaram em pequenas quantidades até 0,53 %. Foram detectados 7 ácidos graxos monoinsaturados (45,73 %): tetradecenóico (C14:1), pentadecenóico (C15:1), hexadecenóico (C16:1), heptadecenóico (C17:1), octadecenóico (C18:1), eicosenóico (C20:1), docoseinóico (C22:1) destacando-se o oléico (C18:1) com 45,29 % do total, os poliinsaturados detectados (10,96 %) foram o linoléico com o maior percentual 10,69 % e o linolênico com 0,27 %.

A composição de ácidos graxos no OPB foi descrita em outro estudo, sendo os principais ácidos graxos determinados o ácido palmítico (41,8 %), ácido oléico (37,4 %) e ácido linoléico (14,1 %), sendo encontrados em menores proporções o ácido esteárico

(3,5 %), ácido mirístico (1,6 %), ácido láurico (1,2 %), ácido caprílico (0,3 %) e ácido capróico (0,2 %) (GOPALA KRISHNA & PRASANTH KUMAR, 2014).

Os ácidos graxos insaturados no óleo de palma, em especial o ácido oléico, ocupam predominantemente a posição sn-2, enquanto que os ácidos graxos saturados, principalmente o palmítico, ocupam as posições sn-1 e sn-3. A posição relativa dos ácidos graxos tem importantes implicações em termos nutricionais. No processo de hidrólise dos triacilgliceróis os ácidos graxos na posição sn1- e sn-3 são libertados provisoriamente, indicando baixa absorção, e mantendo o 2-monoacil-sn-glicerol, a forma preferencial para absorção intestinal. Logo os ácidos graxos na posição sn-2 são mais biodisponíveis sendo naturalmente absorvidos pelo organismo, portanto a maior biodisponibilidade do ácido oléico no óleo de palma permite benefícios a saúde (D'AGOSTINI & GIOIELLI, 2002; CASAL, 2010).

2.4 Óleo de palma e carotenoides

Os carotenoides são compostos insaturados, tetraterpenos (C₄₀) formados por oito moléculas de isopreno. Seu estado mais estável apresenta uma configuração all-trans. Os carotenoides são divididos em duas classes principais: carotenos, que consistem em hidrocarbonetos puros, e xantofilas, que apresentam oxigênio em sua estrutura molecular. O oxigênio em xantofilas pode estar na forma de hidróxi (por exemplo, zeaxantina e luteína), ceto, epóxi ou grupos carbóxilo (SAMBANTHAMURTHI et al., 2000).

Os carotenoides atuam como antioxidantes naturais, ao reagirem com o oxigênio singlete e radicais peroxil (ROO[•]), inibindo ou retardando a iniciação ou a propagação da oxidação lipídica nos óleos vegetais, respectivamente, sua ação sequestrante de radicais é proporcional ao seu número de ligações duplas conjugadas presentes em suas moléculas. Além disso, são efetivos em inibir a ação de fotossensibilizadores, como as clorofilas, que podem apresentar ação pró-oxidante na foto-oxidação de óleos vegetais (CARDOSO, 1997; RAO & RAO, 2007; CASTELO-BRANCO & TORRES, 2011).

O mecanismo de supressão dos carotenoides contra reações de fotossensibilização é determinado pela transferência de energia, restaurando o oxigênio

singlete ao seu estado basal (oxigênio triplete) (CHOE & MIN, 2006; UENOJO et al., 2007; FONTANA et al., 2000).

Óleo de palma bruto apresenta uma coloração entre o amarelo e laranja-avermelhado, devido ao seu elevado conteúdo de carotenoides (700 ± 800 ppm), sendo encontrados cerca de 13 tipos destas substâncias no OPB com predomínio de α -caroteno e β -caroteno, os quais representam 90% dos carotenoides totais. (NAGENDRAN et al., 2000; SUDRAM et al., 2003). O β -caroteno tem a maior atividade de vitamina A, expressa em equivalentes de retinol (RE; $1 \text{ RE} = 1 \mu\text{g}$ de retinol = $6 \mu\text{g}$ β -caroteno = $12 \mu\text{g}$ de outros carotenoides pró-vitamina A), o que representa 15 vezes a quantidade desta molécula encontrada na cenoura e 300 vezes mais do que no tomate (NAGENDRAN et al., 2000; SCRIMSHAW, 2000; FAUZI & SARMIDI, 2010a).

A eficácia do combate a hipovitaminose A com OPB está bastante documentada na literatura. Canfield et al. (2001), investigaram o efeito da suplementação alimentar com óleo de palma bruto na dieta de nutrízes sobre o status de vitamina A no binômio mãe-bebê, observando um aumento substancial das concentrações de pró-vitamina A no plasma e leite materno.

Contudo, o processo de refino (físico ou químico) favorece a eliminação de alguns dos tocoferóis e tocotrienóis, além da destruição de todos os carotenoides presentes no OPB, devido às altas temperaturas ($220 \text{ }^\circ\text{C}$ a $270 \text{ }^\circ\text{C}$) usadas durante a desodorização e desacidificação do óleo para a remoção dos componentes indesejáveis como: ácidos gordos livres, produtos de decomposição e oxidação. No entanto, a perda desses elementos pode ser minimizada através desodorização e desacidificação por destilação molecular a menor temperatura ($<170 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixa pressão ($<100 \text{ mTorr}$), resultando no óleo de palma vermelho refinado, com retenção em até 80% de carotenoides, tocoferóis e tocotrienóis originalmente presentes no óleo de palma bruto (NAGENDRAN et al., 2000).

Altamente insaturados, os carotenoides são facilmente propensos à isomerização e oxidação durante o processamento e armazenamento, transformando os carotenoides da sua forma *trans*, configuração habitual e mais estável na natureza, para o isômero *cis*, essa reação é promovida pela sensibilidade a ácidos, luz e altas temperaturas, resultando

na diminuição da cor e perda da atividade pró-vitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA, 2006).

A oxidação dos carotenoides é acelerada por hidroperóxidos resultantes da oxidação lipídica, promovendo descoloração com formação de α - e β - iononas, β -13 e β -14-apocarotenais e β -13-apocrotenone (SUDRAM et al., 2003). Um estudo analisando a estabilidade do β -caroteno em amostras de OPB armazenadas durante três meses entre 28-32 °C e -14 ° C a - 18 ° C, demonstrou que após este período ocorreram perdas de β -caroteno em ambas as temperaturas, sobretudo nas amostras armazenadas em temperatura ambiente (FAUZI & SARMIDI, 2010a).

2.4 Óleo de palma e tocoferóis e tocotrienóis

Os tocoferóis e tocotrienóis (**Figura 1**) isômeros da vitamina E são compostos monofenólicos solúveis em óleos e estruturalmente semelhantes, derivados do anel 6-cromanol, apresentam como principal diferença a presença de três duplas ligações trans na cadeia (C16) lateral isoprenóide nas posições 3', 7' e 11' dos tocotrienóis. A vitamina E é formada por oito vitâmeros biologicamente ativos: quatro tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -) e quatro tocotrienóis (α -, β -, γ - e δ -) estruturalmente relacionados (DROTLEFF & TERNNES, 2001; SEPPANEN et al., 2010; WONG & RADHAKRISHNAN, 2012).

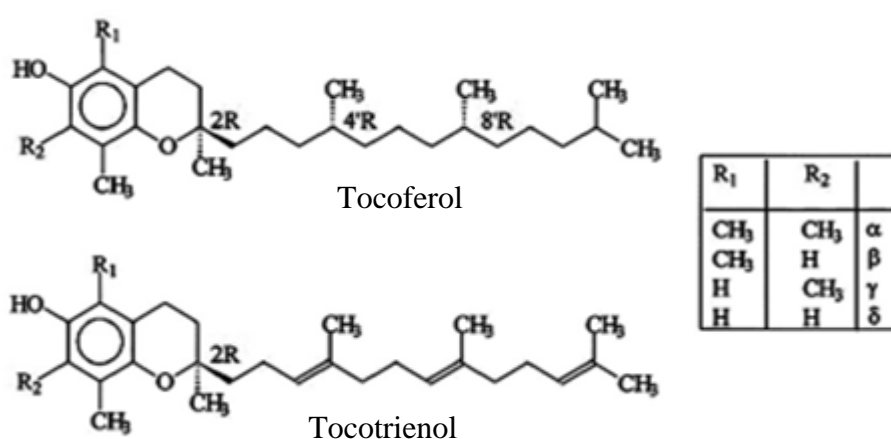


Figura 1. Estrutura molecular dos tocoferóis e tocotrienóis. Fonte: GUINAZ et al., 2009

Os tocoferóis e tocotrienóis atuam como antioxidantes naturais em óleos vegetais, contribuindo para a estabilidade oxidativa dos mesmos, além de desempenharem um importante papel biológico como supressores de radicais livres *in vivo*. A atividade antioxidante desses elementos baseia-se na doação de átomos de hidrogênios fenólicos aos radicais livres tornando-os indisponíveis para a propagação em cadeia, provocando a interrupção da oxidação lipídica e consequentemente a formação de hidroperóxidos, além da inibição da formação de aldeído durante o processo de decomposição (DE GREYT et al., 1999; SUDRAM et al., 2003; MONDE et al., 2009; SEPPANEN et al., 2010).

O teor de tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais é diretamente relacionado com o tipo de processamento empregado. Assim, óleos refinados contêm uma concentração de vitaminas reduzida em até 80 %, de acordo com as condições aplicadas. O teor de tocoferóis em óleos vegetais decresce durante o refino físico ou químico, principalmente na etapa de desodorização na qual o óleo é submetido à altas temperaturas (220-260 ° C) por um determinado tempo. Dependendo das condições do processamento, a perda do tocoferol pode ser de até 30 % (DE GREYT et al., 1999; MASUCHI et al., 2008).

As principais formas de tocoferóis e tocotrienóis presentes no óleo de palma, são α -tocoferol e γ -tocotrienóis (**Tabela 1**). A concentração de α -tocoferol no OPB está em torno de 212 mg kg⁻¹ sendo altamente reativo ao oxigênio atômico, conferindo proteção contra a foto-oxidação (CHOE & MIN, 2009; RAMALHO & JORGE, 2006; PUAH et al., 2007). Os tocotrienóis estão presentes apenas no óleo de palma e no óleo de farelo de arroz. No OPB 70 a 80% da vitamina E é constituída por tocotrienóis, já o tocoferol representa apenas 30%. Nenhum outro óleo vegetal tem elevadas concentrações de vitamina E em comparação ao óleo de palma bruto (AL-SAQER, 2004; GOPALA KRISHNA & PRASANTH KUMAR, 2014; PUAH et al., 2007).

Durante o armazenamento dos óleos vegetais perdas de tocoferóis e tocotrienóis podem ocorrer, devido à estocagem inadequada, pela exposição à luz, oxigênio e altas temperaturas. No estudo de Fauzi & Sarmidi, 2010b em que o OPB esteve armazenado por três meses entre 28-32 °C e -14 °C a -18 °C, os autores demonstraram uma perda de 40 % de α -tocoferol nas amostras armazenadas a temperatura ambiente, enquanto nas amostras congeladas este valor atingiu 30 %.

Tabela 1. Concentrações de tocoferóis e tocotrienóis (mg/kg) em óleo de palma e frações brutas.

Tocoferóis /tocotrienóis	Óleo de Palma	Oleína de Palma	Estearina de Palma
Alfa-tocoferol	4-193	30-280	ND-100
Beta-tocoferol	ND-234	ND-250	ND-50
Gama-tocoferol	ND-526	ND-100	ND-50
Delta-tocoferol	ND-123	ND-100	ND-50
Alfa-tocotrienol	4-336	50-500	20-150
Gama-tocotrienol	14-710	20-700	10-500
Delta-tocotrienol	ND-377	40-120	5-150

ND: não detectado Fonte: CODEX, 2003

2.6 Alterações oxidativas do óleo de palma e suas frações

A deterioração do OPB e suas frações pode ser provocada pela presença de micro-organismos lipolíticos, através da produção da lipase microbiana, a qual catalisa a conversão dos triacilgliceróis a ácidos graxos livres e glicerol, promovendo um aumento nos teores de acidez, tendo um impacto negativo na qualidade dos mesmos. Alguns fungos conseguem sobreviver de forma anaeróbica no OPB através da produção de esporos resistentes ao calor (ENEMUOR et al., 2012). Estudos referentes à identificação da microflora do óleo de palma isolaram algumas espécies de fungos como o *Phialopjhora jeansselmei*, *Trichphyton schoenleinii*, *Microsporium canis*, *Aspergillus Níger*, *A. flavus*, *A. fumigatus*, *Candida* sp., *Penicillium* sp. e *Mucor* sp., entre as bactérias identificadas estão *Enterobacter* sp., *Bacillus* sp., *Proteus* sp., *Micrococcus* sp. e *Staphylococcus aureus*. A presença de micro-organismos pode estar relacionada com a utilização do método, local de processamento, manipulação e mecanismo de armazenamento do óleo. Portanto, recomendam-se métodos mecanizados ou modernos para o processamento (ENEMUOR et al., 2012; OKECHALU et al., 2011).

Outro importante mecanismo de degradação do OP e frações é o processo de oxidação lipídica, um fenômeno espontâneo e inevitável, podendo ser causada pela reação espontânea do oxigênio atmosférico com os lipídios, denominada de auto-oxidação, ou pela foto-oxidação, neste caso, a excitação dos lipídios ou a excitação do oxigênio podem ocorrer na presença de luz, induzindo a deterioração e antecipando o prazo de validade (AHMAD et al., 2011; FRANK et al., 2011; NJOKU & ONWU, 2010; SILVA et al., 1999).

A auto-oxidação e a foto-oxidação apresentam mecanismos químicos diferentes e são responsáveis pelo processo oxidativo em óleos vegetais durante o processamento e/ou armazenamento. As duas formas de oxidação resultam na formação de compostos primários, os hidroperóxidos, substâncias intermediárias, que se decompõem em compostos secundários, como aldeídos e cetonas, conferindo ao óleo um odor e sabor desagradável, caracterizando a rancidez oxidativa (AHMAD et al., 2011; FRANK et al., 2011; NJOKU & ONWU, 2010).

A auto-oxidação dos lipídios está relacionada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados, sendo um fenômeno dinâmico e complexo que evolui ao longo do tempo, envolvendo reações radiculares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH) (RAMALHO & JORGE, 2006; SILVA et al., 1999).

Como já mencionado, o óleo de palma e suas frações são bastante propensos à degradação durante o armazenamento pela ação da luz, oxigênio e temperatura, reduzindo, dessa forma, a sua qualidade. A alteração da qualidade pode ser observada pela formação de compostos voláteis secundários, devido a mudanças adversas nas propriedades químicas, além da produção de substâncias tóxicas (AHMAD et al., 2011).

Ao contrário da auto-oxidação que é determinada pela reação em cadeia dos radicais livres, na foto-oxidação não existe formação de radicais livres, as reações oxidativas são desencadeadas pela ação da luz e presença de fotossensibilizantes (clorofila, mioglobina e riboflavina) com formação do oxigênio singlete (CHOE & MIN, 2006).

Ijeh et al (2011) armazenaram o OPB em temperaturas de refrigeração (4 °C) e ambiente (25 °C) por 12 semanas. Neste estudo os teores de ácidos graxos livres foram

estatisticamente semelhantes para as duas temperaturas de armazenamento. Ao contrário do que ocorreu com o índice de peróxido que aumentou significativamente a partir da 6ª semana nas diferentes temperaturas, sendo mais expressivo no óleo armazenado na temperatura de 25 ° C.

Chandrasekaram et al (2009), investigaram o efeito da temperatura de armazenamento sobre os fitonutrientes (carotenoides, vitamina E, esterol e escapeno) do óleo de palma bruto, armazenados durante três meses. Neste estudo, tanto as amostras estocadas a 28-32 ° C , quanto a -14 a -18 ° C, sofreram degradação dos fitonutrientes, com maiores perdas nas amostras acondicionadas a temperatura ambiente, registrando-se apenas 10% de perdas destes componentes, quando o acondicionamento esteve entre -14 a -18 ° C.

Frank et al. (2011) estudaram os efeitos dos métodos de processamento e armazenamento, sob a qualidade do OPB e concluíram que o teor de ácidos graxos livres (AGL) e peróxidos aumentaram nas primeiras quatro semanas de estocagem, independente do métodos de extração (tradicional, semi-mecânico e industrial). Njoku & Onwu (2010) estudaram, as características de oxidação do óleo de palma bruto de três diferentes espécies, e concluíram que os óleos extraídos pelo método a frio, apresentaram menores valores de peróxidos e baixa acidez, em comparação com as amostras extraídas pelo método tradicional, demonstrando que óleo processado pelo método artesanal é mais susceptível às reações hidrolíticas e oxidativas.

Okogeri & Okoro (2014), em estudo realizado na Nigéria armazenaram OPB em garrafas plásticas transparentes expostas à luz solar direta, simulando as condições de estocagem, e observaram que após 6 meses nesta condição, os AGL permaneceram abaixo de 3,5%, e peróxido entre 3,53 e 16 meq/Kg, concluindo que os frutos foram colhidos de forma adequada. Um estudo avaliando a qualidade do óleo de palma bruto comercializado em dez diferentes mercados da cidade de Douala, Camarões identificou valores satisfatórios em relação ao índice de peróxido, apresentado concentrações menores que o limite máximo de 15 meq/kg (CODEX, 2011), porém 50% das amostras analisadas apresentaram acidez acima do limite de 5%. (FRANK et al., 2013).

AHMAD et al. (2011) investigaram a qualidade dos óleos vegetais oxidados pela ação da luz natural e artificial, verificando em termos de composição de ácidos graxos, melhor estabilidade do OPB em comparação a outros óleos vegetais, provavelmente

pela concentração elevada de carotenoides e tocoferóis. No mesmo estudo, observou-se que o índice de peróxido aumentou de forma quase linear com o aumento do tempo de armazenamento, além da diminuição da cor devido ao estresse oxidativo, caracterizando influência da luz e da temperatura na estabilidade dos óleos vegetais.

2.7 Ação dos antioxidantes sintéticos em óleos vegetais

A oxidação dos alimentos pode ser controlada e minimizada através da eliminação de elementos pró-oxidantes, a exemplo dos ácidos graxos livres, radicais livres, sensibilizantes, metais de transição e compostos oxidados, e pela proteção dos alimentos da luz natural e artificial. A remoção completa dos pró-oxidantes é bastante complexa, tornando-se necessário a utilização de antioxidantes, compostos que aumentam no período de indução ou desaceleraram a taxa de oxidação, presentes naturalmente em alguns alimentos ou adicionados durante o processamento (CHOE & MIN, 2009). Os antioxidantes sintéticos mais utilizados pela indústria brasileira são: butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), galato de propila (PG) e terc-butil hidroquinona (TBHQ) (CAMPOS & TOLEDO, 2000).

Os antioxidantes sintéticos adicionados aos óleos vegetais tem como objetivo bloquear ou retardar o processo de oxidação lipídica, respeitando as seguintes características: não tóxico; baixo custo, não alterar as características organolépticas do alimento, não representar risco a saúde e eficácia em pequenas concentrações, a exemplo do terc-butil-hidroquinona (TBHQ).

O TBHQ, pó branco e cristalino solúvel em óleos e gorduras (Figura 2) é um antioxidante primário com estrutura fenólica responsável pela doação de um próton de hidrogênio a um radical livre $R\cdot$ e $ROO\cdot$, deste modo formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte $A\cdot$, abstraindo os radicais livres gerados durante a oxidação nas fases de iniciação e propagação, causando a interrupção da oxidação por radicais livres. O TBHQ é um dos antioxidantes sintéticos mais eficientes do mercado, proporcionando alta estabilidade térmica aos óleos vegetais, geralmente é adicionado a óleos acondicionados em embalagens plásticas, preservando a estabilidade oxidativa durante a estocagem. Sua concentração máxima permitida pela ANVISA é de 0,02g/100g de óleo, porém seu custo é elevado diante de antioxidantes como o BHA e

BHT (CAMPOS & TOLEDO, 2000; CHOE & MIN, 2009; RAMALHO & JORGE, 2006).

AZEEZ, et al. (2013) avaliaram a concentração de peróxidos em óleos vegetais com antioxidantes sintéticos, observando que na oleína de palma refinada acrescida de TBHQ (0,45g) o valor de peróxido manteve-se inalterado nas 168 horas em que foram armazenados em temperatura ambiente, porém o armazenamento na temperatura de 70 °C promoveu a elevação em 10% no referido parâmetro.

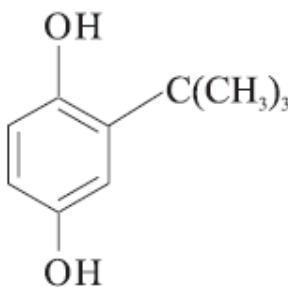


Figura 2. Estrutura fenólica do TBHQ. Fonte: RAMALHO & JORGE, 2006

2.8 Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa dos óleos

Estão descritos diversos métodos diferenciados (físicos, químicos e físico-químicos) para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Cada método fornece informações sobre um estado particular do processo oxidativo, variável em função das condições aplicadas e dos substratos lipídicos usados (SILVA et al., 1999).

As alterações primárias geralmente são medidas pela (a) diminuição dos teores de ácidos graxos insaturados, (b) utilização de oxigênio ou ganho de peso, (c) índice de peróxido e (d) valor de dienos conjugados. As alterações secundárias são monitoradas por quantificação de (a) carbonilas, determinada por cromatografia gasosa ou como dinitrofenil hidrozona, (b) equivalente em malonaldeído e outros aldeídos (teste de ácido tiobarbitúrico e anisidina), (c) hidrocarbonetos (conteúdo de pentano ou etano) e (d) produtos fluorescentes (conteúdo de 1-amino-3-iminopropano). É recomendado que o emprego de uma combinação de métodos para verificação das alterações primárias e secundárias (SILVA et al., 1999).

O índice de acidez corresponde ao número de miligrama de hidróxido de sódio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de 1 g de gordura. O CODEX 210, (2011), define como 10 mg KOH/g o teor aceitável de ácidos graxos livres em óleos brutos, sendo este o critério mais utilizado para a determinação da qualidade do OPB. Já em óleos refinados a ANVISA estabelece o máximo de 0,6 mg KOH/g de AGL (BRASIL, 2005). O teor de ácidos graxos também pode aumentar depois do armazenamento, como consequência das reações autocatalíticas do OP, exposição à luz natural ou artificial, ar, umidade, embalagens permeáveis, e por micro-organismos lipolíticos (AHMAD et al., 2011; AKUSU et al., 2000).

Outro parâmetro importante para avaliar a qualidade dos óleos vegetais é o índice de peróxido, um indicador do nível de peroxidação lipídica ou degradação oxidativa, o qual avalia a estabilidade ou a rancidez das gorduras medindo a quantidade de peróxidos e hidroperóxidos lipídicos formados durante as fases iniciais, dessa forma, é estimada a extensão da deterioração do óleo, sendo o limite máximo estabelecido pelo CODEX 210 (2011) para o nível de peróxidos 15 meq /kg em óleos brutos, no entanto para óleos refinados a ANVISA determina um máximo de 10 meq /kg (BRASIL, 2005). Entretanto, o índice de peróxido mede apenas a quantidade de hidroperóxidos formados, não quantificando os produtos secundários da oxidação, tais como aldeídos e cetonas, medindo apenas oxidação atual ou recente (FRANK et al., 2011).

Um dos métodos mais aplicados para determinação da estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras é denominado tempo de indução (h), sendo um parâmetro comparativo bastante empregado no controle de qualidade de matérias-primas e produtos. Para esta determinação utiliza-se o equipamento Rancimat® de Methrohm Ltd (Herisau, Suíça), que define a estabilidade oxidativa com base no aumento da condutividade elétrica. Neste instrumento o processo de oxidação de óleos e gorduras é acelerado pela ação da temperatura e do oxigênio do ar atmosférico. As amostras de óleos são mantidas sob temperatura e fluxos de ar constantes, os produtos voláteis gerados pela oxidação são transportados pelo fluxo de ar e recolhidos em um recipiente contendo água destilada, que se solubilizam, elevando a condutividade elétrica da água que é detectada pela célula de condutividade do aparelho. A curva de condutividade elétrica *versus* tempo constrói duas paralelas que se interceptam num ponto que corresponde ao período de

indução. A determinação do tempo de indução é apontada automaticamente (ANTONIASSI, 2001; RAUEN-MIGUEL et al., 1992; VELASCO et al., 2004)

Outro aspecto a ser considerado como parâmetro de avaliação é a cor, a qual está diretamente correlacionada com os níveis de carotenoides. Com o tempo, ocorre uma diminuição gradual na coloração do óleo, cuja intensidade é afetada pela foto-oxidação de forma significativa em função das condições de armazenamento, sendo que a extinção do oxigênio singleto por β - caroteno é um importante mecanismo contra os danos da fotodinâmica (AHMAD et al., 2011).

Um dos instrumentos amplamente utilizado para identificar a cor exata dos alimentos inclusive dos óleos vegetais é o colorímetro, este equipamento permite a identificação das cores de acordo com os espaços de cores $L^*a^*b^*$ conhecido como CIE LAB, as diferenças de cor são mensuradas e verificadas em formato numérico.

No espaço de cores $L^*a^*b^*$, o L^* determina a luminosidade, o a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas. No diagrama a^* e b^* indicam as direções das cores, o $+a^*$ a direção do vermelho, $-a^*$ a direção do verde, $+b^*$ a direção do amarelo e $-b^*$ a direção do azul, sendo o centro acromático, quando o ponto se distancia do centro com a acréscimo dos valores de a^* e b^* a saturação da cor aumenta (ANDREU-SEVILLA et al., 2008).

OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a qualidade físico química do óleo de palma e suas frações (*Elaeis guineensis*) armazenados sob diferentes condições.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a cada 3 meses, por um período de 12 meses, o índice de acidez (%), peróxido (meq/kg), tempo de indução (h), carotenoides totais (ppm) e cor (CIELab), de óleos de palma bruto, refinado e suas frações (estearina e oleína), em local fechado e protegidos da luz (20-25 °C), refrigeração (4-8 °C) e temperatura ambiente, expostos a luz natural (26- 32 °C);
- Identificar a condição ideal de armazenamento para o óleo de palma bruto e suas frações.

4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICO-METOLÓGICA

4.1 Procedimentos analíticos

As amostras de óleo de palma bruto (OPB), óleo de palma refinado (OPR), estearina de palma refinada (EST) e oleína de palma refinada (OLPR) foram doadas pela indústria Agropalma (Belém- Pará) e encaminhadas via aérea para a Escola de Nutrição, da Universidade Federal da Bahia, Laboratório de Bioquímica de Alimentos, em embalagens plásticas opacas (250 mL) de polietileno alta densidade (Figura 3), codificadas conforme os lotes. Para compor as repetições foram adquiridos três lotes distintos de cada óleo, objetivando reduzir o erro por condição específica de um lote e não representatividade das condições gerais de processo de cada óleo. Todas as amostras continham antioxidante sintético, TBHQ (INS319) 180 ppm.



Figura 3. Embalagens recebidas da indústria fornecedora

4.2 Delineamento Experimental

O experimento foi conduzido em esquema fatorial (tempo de armazenamento X condição de armazenamento). Os níveis empregados foram: quatro tempos de armazenamento (amostragem com intervalos de 3 meses totalizando doze meses), condição de armazenamento em local fechado, protegidos da luz natural e artificial (20-25 °C, ambiente climatizado com ar condicionado); refrigeração (4-8 °C) e temperatura ambiente (26- 32 °C), expostos a luz natural. A cada mês, retirou-se da embalagem original alíquotas necessárias para as análises. Anteriormente à execução dos procedimentos analíticos as amostras eram devidamente preparadas através do aquecimento em banho-maria (40-45 °C) e homogeneizadas. Vale destacar que a temperatura ambiente no período estudado variou entre 26-32 °C, com uma média de 29,5 °C e uma umidade relativa entre 74,37 - 89,83 %, simulando as condições de estocagem observadas nos pontos de comercialização.

4.3 Análises físico-químicas

4.3.1 Ácidos Graxos Livres (AGL)/Índice de acidez e índice de peróxidos

Determinados em triplicata segundo a AOCS Ca 5a-40, AOCS, Cd 8b-90 (2003), determinou-se a acidez pela titulação da amostra com uma solução padronizada de hidróxido de sódio em presença da fenolftaleína como indicador, já o índice peróxidos foi determinado em milequivalentes de oxigênio ativo contidos em um quilograma de óleo, calculado a partir do iodo liberado do iodeto de potássio através da titulação da amostra com o tiosulfato de sódio, em presença do indicador amido (COBORINI & JORGE, 2005).

4.3.2 Estabilidade Oxidativa com RANCIMAT®

Neste estudo utilizou-se o Metrohm Rancimat® modelo 743 (Metrohm CH-9101, Herisau, Suíça). Pesou-se 3 g da amostra (óleo ou fração) a ser analisada diretamente nos frascos de reação e submetidas a 120 °C e um fluxo de ar de 20 L/h. Em cada tempo, duplicatas das amostras foram acomodadas no equipamento (capacidade máxima de oito tubos de ensaio) e analisadas simultaneamente. A

resistência à oxidação foi expressa em termos de h (ANTONIASSI, 2001; VELASCO et al., 2004).

4.3.3 Cor

Determinada em triplicata usando o Colorímetro CR-400 Konica Minolta (Osaka, Japão), com iluminante D₆₅, ângulo de observação de 2°. Utilizando-se a escala CIELab, onde L* (luminosidade, 0 – preto e 100 – branco), a* [intensidade de vermelho, variando de verde a vermelho (-a*/+a*)], b* [intensidade de amarelo, variando de azul a amarelo (-b*/+b*)]. C* Chroma $[(a^*2 + b^*2)^{1/2}]$ e ângulo h_{ab} [arco tangente (b*/a*)], ΔE^* (diferença de cor) = $\{(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2\}^{1/2}$ (ANDREU-SEVILLA et al., 2008).

Em suas embalagens originais os óleos de palma e suas frações foram colocados em banho-maria à 45 °C e homogeneizados, sendo transferido uma alíquota de cada amostra para uma cubeta de vidro com espessura de 2 mm e em seguida fixada para leitura, à 22-24 °C.

4.3.4 Carotenoides totais

A quantificação dos carotenoides totais foi realizada em espectrofotômetro UV - Vis Lambda 25 (Perkin Elmer) através de leitura do comprimento de onda máximo de absorção do β -caroteno (450 nm) em éter de petróleo – aproximadamente 200 mg de óleo em 10 mL de solvente, e a concentração calculada considerando uma absortividade (A1%1cm) de 2592 (RODRIGUEZ-AMAYA & KIMURA, 2004) .

5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos dados foi realizada por meio do programa estatístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versão 22.0. Primeiramente foi realizada uma análise descritiva dos dados com medidas de tendência central e dispersão. Calculou-se o coeficiente de correlação não paramétrico de Spearman's e o respectivo nível de significância entre os grupos através da análise de variância (ANOVA), empregando-se o teste de Tamhane ($p \leq 0,05$). A análise de regressão polinomial de 3ª ordem foi realizada para avaliar as relações entre o tempo e os parâmetros de degradação química e física, julgado pelo coeficiente de determinação (R^2).

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO DE PRODUTORES DE ÓLEO DE PALMA (Abrapalma). A palma no Brasil e no mundo. 2015. Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/>. Acesso em 4 mai. 2015.

AGROPALMA. Sobre a Agropalma. 2014. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br/agropalma.asp>. Acesso em 27 abr. 2014.

AHMAD, T; ATTA, S; ZEB, A; GUL, S. Effect of Saturation and Micro Nutritional Status on Stability of Dietary Oils under Photooxidative Stress Condition. **Journal of Chemical Society of Pakistan**, v. 33, n.3, p 343-350, 2011.

AKUSU, M. O; ACHINEWHU S. C; MITCHELL, J. Quality attributes and storage stability of locally and mechanically extracted crude palm oils in selected communities in Rivers and Bayelsa States, Nigeria. **Plant Foods for Human Nutrition**, Nigeria, v. 55, p 119-126, 2000.

AL-SAQER, J.M. et al. Developing functional foods using red palm olein. IV. Tocopherols and tocotrienols. **Food Chemistry**, v. 85, p 579-583, 2004.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods of recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Methods Ca 5a-40, AOCS, Cd 8b-90. Champaign, 5. ed., 2003.

ANDREU-SEVILLA, A.; HARTMANN, E. A; SAYAS, E; BURLO-CARBONELL, F; ESTRELLA, P. D; VALVERDE, J. M; CARBONELL-BARRACHINA, A. Mathematical quantification of total carotenoids in Sioma oil usng color coordinats and multiple linear regression during deep-frying simulations. **European Food Research Technology**, v 22, p 1283-1291, 2008.

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

AZEEZ, O. T.; EJETA, K. O.; FRANK, E. O.; GERALD, N. E. Effects of Antioxidants on the Oxidative Stability of Vegetable Oil at Elevated Temperature. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 3 n. 4, p. 107-115, 2013.

BORA, P. S. et al. Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (*Eliaes guineensis*) fruits. **Bioresource Technology**, v. 87, p 1-5, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC. **Dendê**. 2000. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/dende.htm>. Acesso em: 26 abr.2014.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário – MDA. **Viabilidade de extração do óleo de dendê no estado do Pará**. Texto para desenvolvimento e crítica, 2007. Disponível em: http://portal.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/biodisel/18_-_Dende.pdf. Acesso em: 26 abr.2014.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior-Superintendência da Zona Franca de Manaus SUFRAMA Superintendência. **Projeto potencialidades regionais: estudo de viabilidade econômica dendê**. 2003. Disponível em: http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/dende.pdf. Acesso em: 26 abr.2014.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n° 270 de 22 setembro de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 22 dez. 2014.

CAMPOS, G. C. M; TOLEDO, M. C. F. Determinação de BHA, BHT e TBHQ em óleos e gorduras por cromatografia líquida de alta eficiência. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.3, p. 65-71,2000.

CANFIELD, L. M; KAMINSKY, R. G; TAREN, D. L; SHAW. E; SANDER, J. K. Red palm oil in the maternal diet increases provitamin A carotenoids in breastmilk and serum of the mother-infant dyad. **European Journal of Nutrition**, v.40, p. 30-38, 2001.

CARDOSO, S. L. Fotofísica de carotenoides e o papel antioxidante de β -caroteno. **Química Nova**, v. 20, p. 535-540, 1997.

CASAL, S. Estrutura bioquímica e metabolismo das diferentes gorduras. **Revista Factores de Risco**, n. 16 p. 56- 63, 2010.

CASTELO-BRANCO, V. N; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, v. 24, p 173-187, 2011.

CHANDRASEKARAM. K.; NG, M. H.; CHOO, Y. M.; CHUAH, C. H. Effect of Storage Temperature on the Stability of Phytonutrients in Palm Concentrates. **American Journal of Applied Sciences**, v.6, n. 3, p. 529-533, 2009.

COBORINI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, p. 1008-1014, 2005.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex standart for named vegetable oils**.CODEX STAN 210 (Amended 2003 – 2005). Roma, 2003.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex standard for named vegetable oils**, CODEX STAN 210 (Amended 2001 – 2009). Roma, 2011.

CHOE, E; MIN. D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p 169-186, 2006.

CHOE, E; MIN. D. B. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, p 345-358, 2009.

D'AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L. A. Distribuição estereoespecífica de lipídios estruturados a partir de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 30, p. 346-354, 2002.

DE GREYT, W. F.; KELLENS, M. J.; HUYGHEBAERT, A. D. Effect of physical refining on selected minor components in vegetable oils. **Fett/Lipid**, v. 101, n. 11, p. 428-432, 1999.

DROTLEFF, A. M.; TERNES, W. Determination of RS,E/Z-tocotrienols by HPLC. **Journal of Chromatography A**, v. 909, n.2, p. 215-233, 2001.

ENEMUOR, S.C; ADEGOKE, S. A; HARUNA, A.O; OGUNTIBEJU, O.O. Environmental and fungal contamination of palm oil sold in Anyigba Market, Nigeria. **African Journal of Microbiology Research**, Nigeria, v. 6, n. 11, p 2744-2747, 2012.

FAUZI, N. A. M; SARMIDI, M. R. Extraction of Heat Treated Palm Oil and Their Stability on β -carotene During Storage. **Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 1, p 45-54, 2010.

FAUZI, N. A. M; SARMIDI, M. R Storage Stability of α -tocopherol Extracted from Heated and Unheated Palm Oil Mesocarp. **Journal of Science and Technology**, v. 2, n. 1, p 111-120, 2010.

FONTANA, J. D; MENDES, S. V; PERSIKE, D. S; PERACETTA, L. F; PASSOA, M. Carotenoides: cores atraentes e ação biológica. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 13, p 40-45, 2000.

FRANK, N. E.G; ALBERT, M. M. E; ASTRIDE, E. M. Some quality parameters of crude palm oil from major markets of Douala, Cameroon. **African Journal of Food Science**, v. 7, n. 12, p 473-478, 2013.

FRANK, N. E.G; ALBERT, M. M. E; LAVERDURE, D. E. E; PAUL K. Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon. **Journal of Stored Products and Postharvest Research**, Cameroon, v. 2, n. 3, p 52-58, mar, 2011.

GEE, P. T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p 373-379, 2007.

GOPALA KRISHNA, A. G; PRASANTH KUMAR, P. K. Physico-chemical characteristics and nutraceutical distribution of crude palm oil and its fractions. **Grasas y Aceites**, v. 65, p 1-12, 2014.

GUINAZ, M.; MILAGRE, R. C. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

IJEH, I. I; NWOKOHURU, O. W; EJIKE, C. E. Oxidative stability of red palm oil from two oil palm varieties – *Elaeis guineensis* and *Elaeis oleifera*: comparative effects of storage temperature and duration. **Continental Journal Food Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 18-22, 2011.

LEVERMANN, R.A., & SOUZA, J. P.M. Óleo de palma: o crescimento da indústria global. **Revista Agroanalysis Fundação Getúlio Vargas**. 2014. Disponível em: http://www.agroanalysis.com.br/materia_detalhe.php?idMateria=1659. Acesso em 04 de mai. 2015.

LIN, Siew Wai. Palm oil. In: GUNSTONE Frank D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and use**. Iowa: Blackwell Publishing, 2011. p. 59-93.

LODY, R. Dendê: bom de comer, de ver e de significar a matriz africana no Brasil. In: **Dendê: símbolo e sabor da Bahia**. São Paulo: Editora SENAC, 2009. p. 9-24

MASUCHI, H. M.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de Tbhq (Terc Butil Hidroquinona) e Avaliação da Estabilidade Oxidativa em Óleos de Girassol Comerciais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

MONDE, A. A; MICHEL, F; CARBONNEAU, M. A; TIAHOU, G; VERNET, M. H; EYMARD-DUVERNAY, S. et al. Comparative study of fatty acid composition, vitamin E and carotenoid contents of palm oils from four varieties of oil palm from Côte d'Ivoire. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, p 2535-2540, oct. 2009.

NAGENDRAN, B; UNNITHAN, U. R; CHOO, Y. M; SUNDRAM, K. Characteristics of red palm oil, a carotene- and vitamin E-rich refined oil for food uses. **Food and Nutrition Bulletin**, v. 21, n. 2, p 189-194, 2000.

NJOKU, P. C; ONWU, J. C. The Study of the Characteristics and Rancidity of Three Species of *Elaeis guineensis* in South East of Nigeria. **Pakistan Journal of Nutrition**, Nigeria, v. 9, n. 8, p 759-761, 2010.

OKECHALU, J. N. et al. Microbiological quality and chemical characteristics of palm oil sold within Jos Metropolis, Plateau State, Nigeria. **Journal of Microbiology and Biotechnology Research**, v. 1, n. 2, p 107-112, 2011.

OKOGERI, O; OKORO, B. Storage stability and sensory attributes of crude palm oil adulterated with red dye. **European Journal of Agriculture and Forestry Research**, v. 2, n. 1, p10-17, 2014.

PUAH, C. W; CHOO, Y. M; MA, A. N; CHUAH, C. H. The Effect of Physical Refining on Palm Vitamin E (Tocopherol, Tocotrienol and Tocomonoenol). **American Journal of Applied Sciences**, v. 4, p 374- 377, 2007.

RAMALHO, V. C; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p 755-760, 2006.

- RAUEN-MIGUEL, A. M. O; ESTEVES, W; BARRERA-ARELLANO, D. Determinación del período de inducción de aceite de soja - Correlación entre el Rancimat y otros índices. **Grasas y Aceites**, v. 43, p 119-122, 1992.
- RAO, A. V; RAO, L. G. Carotenoids and human health. **Pharmacological Research**, v. 55, p 207-216, 2007.
- RIOS, S. A; CUNHA, R. N. V; LOPES, R.; BARCELOS, E. Recursos genéticos de palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jaq.) e Caiapé (*Elaeis Oleifera* (H.B.K) Cortés). **Embrapa**. Documentos 96, maio, 2012. Disponível em: http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/bitstream/handle/123456789/5533/Documentos_96.pdf?sequence=1. Acesso em 27 abr. 2014.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Harvest plus handbook for carotenoid analysis. Washington, DC e Cali: **International Food Policy Research Institute e International Center for Tropical Agriculture**, p.58, 2004.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; RODRIGUEZ, E. B.; AMAYA-FARFAN. Advances in Food Carotenoid Research: Chemical and Technological Aspects, Implications in Human Health. **Malaysian Journal of Nutrition**, v.12, n. 1, p. 101-121, 2006.
- SAMBANTHAMURTHI, R.; SUDRAM, K.; TAN, Y. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, v.39, p. 507-558, 2000.
- SCRIMSHAW, N. S. Nutritional potential of red palm oil for combating vitamin A deficiency. **Food and Nutrition Bulletin**, v. 21, n. 2, p 195-201, 2000.
- SEPPANEN, C. M.; SONG. Q.; CSALLANY, A. S. The Antioxidant Functions of Tocopherol and Tocotrienol Homologues in Oils, Fats, and Food Systems. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.87, n. 5, p. 469-481, 2010.
- SILVA, F. A. M et al. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22 , n.10, p. 94-103, 1999.
- SUDRAM, K.; SAMBANTHAMURTHI, R; TAN, Y.: Palm fruit chemistry and nutrition. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, China, vol.12, n. 3, p. 355-362, 2003.
- UENOJO, M; JUNIOR, M. R. M; PASTORE, G. M. Carotenoides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p 616-622, 2007.
- VELASCO, J; ANDERSEN, M. L; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 85, p. 623-632, 2004.

WONG, R. S.Y.; RADHAKRISHNAN, A. K. Tocotrienol research: past into present.
Nutrition reviews, v. 70, n. 9, p. 483-490, 2012.

PARTE II

ARTIGO

ARTIGO

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA E FRAÇÕES (*Elaeis guineensis*) ARMAZENADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM

**Avaliação da qualidade do óleo de palma e frações (*Elaeis guineensis*)
armazenados em diferentes condições de estocagem**

**Evaluation of the quality of palm oil and components (*Elaeis guineenses*) preserved
in different storage conditions**

Vanessa de Souza Rodrigues Matos^a, Sabrina Feitosa^a, Mariana Melo Costa^a, Thais
Vieira Viana^a, Deusdélia Teixeira de Almeida^{a*}

^aEscola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Av. Araújo Pinho, n° 32, Bairro
Canela, 40110-150, Salvador, Bahia , Brasil.

*Endereço para correspondência: Escola de Nutrição, Departamento de Ciência dos
Alimentos, Universidade Federal da Bahia, Av. Araújo Pinho, 32, Canela. CEP:
40110150. Salvador, BA, Brasil. Tel: 71 32837700, e-mail: deliata@uol.com.br;
delia@ufba.br

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tempo e condições de armazenamento, sobre a qualidade físico química de óleo de palma bruto (OPB), óleo de palma refinado (OPR), oleína de palma refinada (OLPR) e estearina de palma refinada (EST), produzidos no Pará (Brasil). Um lote de cada tipo de óleo foi armazenado por um ano, em três condições: protegido da luz natural e artificial (20-25 °C, ambiente climatizado); sob refrigeração (4-8 °C); e à temperatura ambiente, exposto à luz natural (26-32 °C). A cada 3 meses foram determinados: medidas de cor (CIELab), acidez (%) peróxidos (meq/kg) carotenoides totais (ppm), tempo de indução (OSi/h). Todos os óleos refinados iniciais apresentaram boa qualidade, atendendo a legislação, excetuando-se uma amostra de OPB, resultado atribuído a uma estocagem inadequada. O armazenamento a temperatura ambiente e exposto à luz, intensificaram-se as reações oxidativas, não sendo recomendado para nenhum dos óleos estudados. Os resultados obtidos sugerem que a vida de prateleira estimada para OPB, OPR, OLPR e EST, quando armazenados entre 20-25 °C e no escuro, seria em torno de 6, 9, 9 e 12 meses, respectivamente. Após 12 meses, óleos armazenados a 4-8 °C apresentaram boa estabilidade oxidativa quando comparados aos demais ambientes de estocagem. Os resultados demonstram a necessidade de uma legislação específica para o óleo de palma e suas frações, aliada a uma fiscalização ostensiva e eficiente, quanto ao armazenamento dos mesmos durante a comercialização.

Palavras-chave: óleo de palma, oleína, estearina, estocagem, estabilidade oxidativa

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the influence of time and storage conditions on the physicochemical properties of Crude palm oil (CPO), refined Palm oil (RPO) refined Palm olein (RPOL) and refined Palm stearin (RPS), produced in the state of Pará, in Brazil. One sample of each type of oil was stored for a year, in three conditions: protected from artificial and natural light (20-25 °C, climatized ambient); refrigerated (4-8 °C); and at room temperature, exposed to natural light (26-32 °C). Every 3 months color measurements (CIELab) were carried out, and also the acidity index (%), peroxides (meq/kg), total carotenoids (ppm) and induction period (Osi/h) were checked. All the initial refined oils were of good quality, meeting standards defined in the current legislation, except for one sample of CPO, resulting from improper storage. Storage at room temperature and exposure to light intensified the oxidative reactions, thus not being recommended for any of the studied oils. The results obtained suggest that the estimated shelf life of CPO, POR, RPOL and RPS, when stored between 20-25 °C, and in the dark, would be approximately 6, 9, 9 and 12 months, respectively. After 12 months, oils stored at 4-8 °C presented a good oxidative stability when compared to the other storage conditions. The results showed the need for specific legislation regarding Palm oil and its components, in conjunction with extensive and efficient inspection of their storage when sold.

Keywords: palm oil, olein, stearin, storage, oxidative stability

1. Introdução

Extraído do mesocarpo do fruto da palmeira *Elaeis guineensis* o óleo de palma representa na atualidade o óleo mais consumido no mundo, sendo empregado na sua forma bruta apenas no Brasil e na África (Levermann & Souza, 2014; Lody, 2009). Os maiores produtores de óleo de palma são a Malásia, a Indonésia e a Nigéria (Levermann & Souza, 2014). As áreas produtoras no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor do país concentrando 70% da área plantada (Villela, Jaccoud, Rosa, & Freitas 2014).

Devido a sua peculiar característica em relação à presença de distintos ácidos graxos saturados (palmítico C16, 45 % e esteárico C18, 5 %) e insaturados (oléico C18=1 40 % e linoléico C18=2, 10 %), o óleo de palma bruto (OPB), pode ser fracionado em dois principais componentes: a cristalização do óleo sob resfriamento controlado seguido por separação produzirá: a oleína (65-70 %), fase líquida, ponto de fusão 18-20 °C, e a estearina (30-35 %), sólida, ponto de fusão 48-50 °C. (Mpc, 2015; Gunstone, 2005).

Considerado fonte de antioxidantes naturais, o óleo de palma bruto é rico em tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides, principalmente α e β caroteno, que lhe conferem alta estabilidade oxidativa. O β caroteno é responsável pela coloração amarelo-avermelhada do óleo, precursor de vitamina A, importante do ponto de vista nutricional, sensorial e de estabilidade à oxidação (Rodriguez-Amaya, 1999; Trigueiro & Pentead, 1993). Contudo, o processo de refino (físico ou químico) favorece a eliminação de alguns dos tocoferóis e tocotrienóis, além da destruição de todos os carotenoides presentes no OPB, devido às altas temperaturas (220 °C a 270 °C) (Nagendran, Unnithan, Choo, & Sudram 2000).

A qualidade físico-química dos óleos pode ser afetada durante a colheita, processamento e armazenamento. Com mecanismos químicos diferentes, que envolvem a intervenção do oxigênio, a auto e a foto-oxidação são as principais vias responsáveis pelo processo oxidativo em óleos vegetais durante o armazenamento. A auto-oxidação é determinada pela reação em cadeia dos radicais livres, ao contrário da foto-oxidação gerada por reações oxidativas desencadeadas pela ação da luz e presença de fotossensibilizantes com formação do oxigênio singlete que ataca diretamente as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados acelerando o processo de deterioração oxidativa (Choe & Min, 2006).

A estocagem inadequada dos óleos de palma e suas frações observadas em feiras livres e estabelecimentos comerciais, como exposição à luz natural ou artificial, umidade, ar e uso de embalagens permeáveis ao oxigênio permitem rápida degradação oxidativa, interferindo diretamente na qualidade e *shelf life* desses óleos. (Ahmad, Atta, Zeb, & Gul, 2011).

O objetivo do presente estudo foi verificar a estabilidade oxidativa de óleos de palma bruto e suas frações, obtidos industrialmente no Pará, e armazenados sob diferentes condições de estocagem, contribuindo para estabelecer uma condição ideal de armazenamento, o que seria imprescindível e decisório para o estabelecimento de uma legislação específica para estes óleos.

2. Materiais e métodos

2.1. Obtenção e seleção das amostras

As amostras de óleo de palma bruto (OPB), óleo de palma refinado (OPR), estearina de palma refinada (EST) e oleína de palma refinada (OLPR) foram provenientes da indústria Agropalma (Belém- Pará). As amostras foram enviadas via correios, em caixa de papelão, embaladas em frascos plásticos opacos (250 ml) de polietileno Alta Densidade, contendo Terc Butil Hidroquinona/TBHQ (INS319), na proporção de 180 ppm.

2.2. Delineamento Experimental

O experimento foi conduzido em esquema fatorial (tempo de armazenamento X condição de armazenamento). Os níveis empregados foram: quatro tempos de armazenamento (amostragem com intervalos de 3 meses totalizando doze meses), condição de armazenamento em local fechado, protegidos da luz natural e artificial (20-25 °C, ambiente climatizado com ar condicionado); refrigeração (4-8 °C) e temperatura ambiente (26- 32 °C), expostos a luz natural. A cada mês, retirou-se da embalagem original alíquotas necessária para as análises. Para compor as repetições foram adquiridos três lotes distintos de cada óleo (OPB; OPR; OLPR e EST), objetivando reduzir o erro por condição específica de um lote e não representatividade das condições gerais de processo de cada óleo.

Vale destacar que a temperatura ambiente no período estudado variou entre 26-32 °C, com uma média de 29,5 °C e uma umidade relativa entre 74,37 - 89,83 %, simulando as condições de estocagem observadas nos pontos de comercialização.

2.3. Determinações analíticas

As amostras foram analisadas a cada 3 meses Tempo 0, 3, 6, 9, e 12 meses, utilizando-se os seguintes critérios: índice de acidez (%), peróxidos (meq/kg), tempo de indução (h), carotenoides totais (ppm) e cor (CIELab).

2.3.1. Ácidos Graxos Livres (AGL%) e índice de peróxido

Os ácidos graxos livres e índice de peróxido foram determinados em triplicata segundo a AOCS Ca 5a-40 e AOCS Cd 8b-90 (2003), respectivamente.

2.3.2. Estabilidade Oxidativa

Neste estudo utilizou-se o Metrohm Rancimat® modelo 743 (Metrohm CH-9101, Herisau, Suíça) para determinação da estabilidade oxidativa. Pesou-se 3 g da amostra (óleo ou fração) a ser analisada diretamente nos frascos de reação e submetidas a 120 °C e um fluxo de ar de 20 L/h. Em cada tempo, duplicatas das amostras foram acomodadas no equipamento (capacidade máxima de oito tubos de ensaio) e analisadas simultaneamente. A resistência à oxidação foi expressa em termos de horas (Antoniassi, 2001; Velasco, Andersen, & Skibsted, 2004).

2.3.3. Cor

Analisada em triplicata com o Colorímetro CR-400 Konica Minolta (Osaka, Japão), iluminante D₆₅, ângulo de observação de 2°. Empregando-se a escala CIELab, onde L* (luminosidade, 0 – preto e 100 – branco), a* [intensidade de vermelho, variando de verde a vermelho (-a*/+a*)], b* [intensidade de amarelo, variando de azul a amarelo (-b*/+b*)]. C* Chroma [(a*² + b*²)^{1/2}] e ângulo h_{ab} [arco tangente (b*/a*)], ΔE^* (diferença de cor) = $\{(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2\}^{1/2}$ (Andreu-Sevilla et al., 2008).

2.3.4. Carotenoides Totais

A quantificação dos carotenoides totais foi realizada em espectrofotômetro UV - Vis Lambda 25 (Perkin Elmer) através de leitura do comprimento de onda máximo de absorção do β -caroteno (450 nm) em éter de petróleo – aproximadamente 200 mg de óleo em 10 mL de solvente, e a concentração calculada considerando uma absortividade ($A_{1\% 1cm}$) de 2592 (Rodriguez-Amaya & Kimura, 2004).

2.4 Análise estatística

A análise estatística dos dados foi realizada por meio do programa estatístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versão 22.0. Inicialmente foi realizada uma análise descritiva dos dados com medidas de tendência central e dispersão. Calculou-se o coeficiente de correlação não paramétrico de Spearman's e o respectivo nível de significância entre os grupos através da análise de variância (ANOVA), empregando-se o teste de Tamhane ($p \leq 0,05$). A análise de regressão polinomial de 3ª ordem foi realizada para avaliar as relações entre o tempo e os parâmetros de degradação química e física, julgado pelo coeficiente de determinação (R^2).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos óleos estudados

A acidez na agroindústria da palma está entre as variáveis de maior relevância e a elevação deste índice está associada à atividade da lipase presente no mesocarpo do fruto, responsável pela hidrólise do triacilglicerol (Ebongue, Dhouib, Carrière, Amvam Zollo, & Arondel, 2006). A lipase é ativada por lesões provocadas no fruto, durante e/ou depois da colheita, além do armazenamento dos cachos por um longo período (Akusu, Achinewhu, & Mitchell, 2000; Frank, Albert, Laverdure, & Paul, 2011; Njoku & Onwu, 2010). Segundo o Codex 210 (2013) e a legislação brasileira (Brasil, 2005), a concentração de ácidos graxos livres em óleo de palma bruto e refinado não deve exceder 5 % e 0,3 % em ácido oléico, respectivamente. Deste modo, os óleos estudados atenderam às legislações citadas, com valores médios iniciais de acidez entre os lotes de 1,58 %, 0,13 %, 0,12 %, 0,09 % e no OPB, OPR, OLPR, EST, respectivamente (**Tabelas 1, 2, 3 e 4**). Neste estudo, os índices de acidez do OPB no tempo zero foram menores em relação a outros óleos produzidos no Pará (2,24 - 2,51 %) obtidos de supermercados e feiras- livres na cidade de Salvador (Almeida et al., 2013). Esses resultados indicam que os frutos foram colhidos, manipulados e processados adequadamente, limitando a ação da lipase (Frank, Albert, Laverdure, & Paul, 2011).

O índice de peróxido é um indício do início da deterioração de óleos e gorduras e um bom marcador para os estágios iniciais do processo de oxidação, sem, entretanto distinguir entre os vários ácidos insaturados que sofreram oxidação ou fornecer informações sobre os produtos de oxidação secundária (Shahidi & Zhong, 2005). Para óleos recém-refinados, o valor de peróxido deve ser próximo ou igual à zero, não

devendo ultrapassar 0,5 meq/Kg (Farhoosh, Einafshar, & Sharayei, 2009), sendo que para OPB é de 15 meq/Kg (Codex 210, 2013). Destacar que algumas amostras de óleos refinados não atenderam a esta prerrogativa (**Tabelas 2, 3 e 4**), o que pode ser resultado do intervalo de tempo entre a fabricação e as análises, que foi em torno de 10 dias. Por outro lado, apesar de atenderem a legislação, uma das amostras de OPB (4-8 °C), apresentou valor inicial de peróxido de 8,68 meq/kg, cerca de 15 vezes superior aos valores verificados para os lotes acondicionados a 20-25 °C e 26-32° C (**Tabela 1**). Estes resultados podem está indicando uma estocagem inadequada, uma vez que o IA deste óleo não apresentou alterações, sendo similar aos OPBs no tempo zero ($p \geq 0,05$) (**Tabela 1**), demonstrando um refino eficiente. Segundo o fabricante, ainda que os óleos sejam fabricados no mesmo dia, os lotes são armazenados em tambores diferentes, o que poderia está influenciando este resultado.

Os lotes de OPB submetidos a 26-32 °C e 20-25 °C não apresentaram diferenças estatísticas quanto ao TI ($p \geq 0,31$), com valores de $17,04 \pm 0,06$ h e $15,01 \pm 0,12$ h, respectivamente. Destacando-se, o baixo valor de tempo de indução do OPB selecionado para armazenamento sob refrigeração ($5,18 \pm 0,16$ h), associado ao já mencionado alto valor do IP deste lote (**Tabela 1**).

Os resultados da **Tabela 3** demonstram que OPR, OLPR e EST, apresentaram valores médios iniciais de tempo de indução entre os lotes de 14,97 h, 14,14 h e 17,35 h, respectivamente. Não foram observadas diferenças estatísticas no TI entre os lotes iniciais de óleo de palma refinado (**Tabela 2**) e da estearina (**Tabela 4**), ao contrário, da oleína (**Tabela 3**), cujos lotes estocados a 26-32 °C e 20-25 °C diferiam significativamente ($p \leq 0,04$). Sabe-se que esta fração apresenta maior tendência à oxidação, dada a maior presença de ácidos graxos insaturados (Zambiazzi & Zambiazzi, 2000). Anwar, Bhangar, & Kazib, (2003) analisaram vários óleos e gorduras vegetais e

concluíram que o óleo de palma e *vaspanati* apresentaram maior período de indução (10,00-15,47 h), em relação a outros óleos e gorduras. Como já mencionado, os óleos de palma apresentam maior estabilidade oxidativa quando comparada a outros óleos vegetais (Corsini & Jorge, 2006), devido a sua composição em ácido palmítico, oléico e linoleico e traços de linolênico, e a presença de antioxidantes naturais (Lin, 2011).

A cor do óleo de palma bruto varia do amarelo claro até o laranja-avermelhado e, é atribuída à quantidade de carotenoides do fruto, além do nível de oxidação provocado pelas lipoxigenases em frutos escurecidos e estocados por longos períodos antes de serem processados e à oxidação catalisada pelo ferro durante o processamento (Edem, 2002; Sudram, Sambanthamurthi, & Tan, 2003; Baharin, Latip, Che, & Rahman, 2001). Quando refinado o óleo adquire uma cor clara, devido à remoção de parte dos pigmentos durante o branqueamento, ou pela degradação térmica durante a desodorização a elevadas temperaturas (Nagendran, Unnithan, Choo, & Sudram 2000). Silva et al, (2014) sugerem que, no óleo refinado, a cor é resultado de composto de alto peso molecular, derivados das reações de oxidação, em especial, dos carotenoides.

O α - e β -caroteno são os componentes majoritários do óleo de palma (Rosso & Mercadante, 2007; Andreu-Sevilla et al., 2008), entretanto há na literatura relatos de uma série de carotenoides minoritários (Zeb & Mehmood, 2004) . O óleo extraído de polpa dos frutos frescos de variedades de palma cultivadas no Brasil apresentam teores de carotenoides de 1120,7; 283,2 e 660,5 (ppm) dura, psifera e tenera, respectivamente (Trigueiro & Penteado, 1993). Estudos com OPB produzidos no Pará detectaram valores entre 938; 46-940 e 20 ppm. (Almeida et al., 2013). Segundo o Codex (2013), o conteúdo de carotenoides de OPB deve está em torno de 500-2000 ppm. Os lotes analisados neste estudo apresentaram teores de carotenoides de 648,27 - 766,83 ppm, dentro do estabelecido na legislação. Ressaltar que os lotes de OPB selecionados não

apresentaram diferenças significativas no valor de carotenoides totais entre os óleos iniciais submetidos aos três tratamentos ($p \geq 0,05$) (**Tabela 1**), no entanto, nos óleos refrigerados os teores de carotenoides foram menores, observando-se uma relação inversa destes compostos com o IP ($r = -0,813$; $p = 0,00$). Sabe-se que a oxidação dos carotenoides é acelerada pela formação de hidroperóxidos resultantes da oxidação lipídica levando a descoloração e clarificação, com formação de α - e β -iononas, β -13 e β -14 apocarotenais e β -13 apocrotenona, entre outros carotenoides (Sambanthamurthi, Sudram, & Tan, 2000).

A **Tabela 1** demonstra os valores médios das coordenadas de cor no espaço CIELab dos OPB analisados. Tais coordenadas estão no quadrante correspondente a valores positivos para a^* e b^* , com predomínio de pigmento laranja demonstrado pelos elevados valores de b^* e ângulo de tonalidade (h_{ab}) próximo a 60° . Esta tonalidade foi superior a óleos de palma bruto produzidos na Bahia, possivelmente pelas melhores condições de processamento dos frutos (Almeida et al., 2013). A ANOVA demonstra que não houve diferença significativa de cromaticidade, e cor amarela (b^*) entre os lotes. A amostra armazenada entre $4-8^\circ\text{C}$ apresentou uma menor coloração vermelha (a^*) ($p \leq 0,05$), em relação às outras, e todos os óleos iniciais diferiram quanto à tonalidade ($p < 0,05$) (**Tabela 1**). Estes resultados refletiram em uma coloração menos laranja das amostras estocadas sob refrigeração (**Tabela 1**), o que pode estar relacionado ao seu estado mais oxidado, verificando-se uma correlação positiva de peróxido versus h_{ab} ($r = 0,660$; $p = 0,00$).

As coordenadas de cor no espaço CIELab dos óleos de palma refinados estão no quadrante correspondente a valores negativos de a^* e positivos de b^* , com predomínio da cor amarela esverdeada (**Tabelas 2, 3 e 4**). Comparando-se as amostras iniciais de

OPR e OLPR verificou-se diferença de cor (ΔE) de 0,35-0,77 (**Tabelas 2 e 3**). Comparando-se a estearina com estes óleos, os valores de ΔE encontram-se entre 1,99-3,13. Embora não haja consenso geral sobre o limite visual para um observador apreciar a diferença de cor, considera-se que as cores são iguais quando ΔE for menor que 1 unidade ($\Delta E < 1$), estando estes valores entre 1 e 2 unidades, dois ou mais observadores podem, frequentemente, fazer julgamentos corretos quanto à diferença entre as cores (Ceballos et al., 2003). Segundo estes autores, o limiar visual que permite um observador notar a diferença de cor é, de pelo menos, 3 unidades de CIELAB. Considerando estas premissas, a estearina apresenta uma tonalidade de cor perceptível em relação aos demais óleos refinados, apresentando uma tonalidade mais amarelada em relação a estes.

3.2. Avaliação da qualidade durante armazenamento

3.2.1 Índice de acidez (AGL%)

Todos os OPB atenderam as especificações do índice de acidez previsto no Codex 210 (2013), durante o período de um ano em quaisquer dos ambientes de exposição (**Tabela 1**). As análises de regressão polinomial das amostras entre 26-32 °C ($\text{Acidez} = 0,0106.\text{tempo}^3 - 0,2056.\text{tempo}^2 + 1,0985.\text{tempo} + 1,2016$), 20-25°C ($\text{Acidez} = 0,0062.\text{tempo}^3 - 0,127.\text{tempo}^2 + 0,7196.\text{tempo} + 1,7753$) e 4-8 °C ($\text{Acidez} = 0,0036.\text{tempo}^3 - 0,0863.\text{tempo}^2 + 0,5987.\text{tempo} + 1,5747$), apresentaram coeficiente de determinação (R^2) de 0,99, indicando que a variável tempo explicou 99 % dos resultados. A partir das equações acima podemos estimar que o OPB armazenados entre 26-32 °C, 20-25 °C e 4-8 °C ultrapassariam os limites de acidez recomendado a partir do 14º, 15º e 18º meses, respectivamente.

Estudo de Tagoe, Dickinson, & Apetorgbor, (2012), demonstrou que óleos processados de frutos frescos apresentaram acidez inicial de 0,45 % e de 3 % após 12 meses de estocagem. Os autores atribuem o aumento da acidez com o tempo de armazenamento, como decorrentes da elevação da carga microbiana que conduzem a hidrólise do óleo. Outrossim, verificou-se para todos os tratamentos, flutuações neste indicador ao longo do tempo, resultado similar ao encontrado por (Frank, Albert, Laverdure, & Paul, 2011). Estes autores atribuíram este comportamento, não a uma diminuição real deste indicador, mas á participação de ácidos graxos insaturados em reações de peroxidação.

A partir do 12º mês de estocagem, em temperatura ambiente e expostos a luz, todos os óleos refinados (**Tabelas 2, 3, 4**) apresentaram acidez acima do recomendado (Codex 210, 2013), e coeficientes de determinação (R^2) de 0,99 para todos os óleos analisados (**Figura 1**), indicando forte relação entre o tempo e o aumento desta variável. Contrariamente, este parâmetro não ultrapassou o limite de 0,3 % definido pela legislação brasileira e internacional (Codex 210, 2013; Brasil, 2005), nos óleos refinados estocados entre 20-25 °C e 4-8 °C (**Tabelas 2, 3 e 4**).

Os resultados de acidez dos óleos refinados para todas as condições de estocagem e tempos (**Tabelas 2, 3 e 4**) são muito mais elevados quando comparados a óleos de soja e canola, embalados em polietileno tereftalato, armazenados no escuro, com temperatura média de 19 °C, por 375 dias (0,04-0,15 % e 0,06-0,08 %, respectivamente). De fato, o óleo de palma bruto tende a apresentar maior teor de umidade, e elevação da carga microbiana conforme o tempo de armazenamento, o que possibilita as reações hidrolíticas responsáveis pela formação de ácidos graxos livres

(Ahmad, Atta, Zeb, & Gul, 2011; Akusu, Achinewhu, & Mitchell, 2000; Tagoe, Dickinson, & Apetorgbor, 2012).

Analisando os tratamentos entre si, não se observaram diferenças estatísticas entre as amostras de EST e de OPR armazenados a 20-25 °C e 4-8 °C, em nenhum dos tempos analisados ($p \geq 0,05$), ou seja, a estocagem destes óleos em tais condições seguem o mesmo padrão de acidez. Da mesma forma que o OPB, a acidez dos óleos refinados oscilou ao longo do tempo. Siew, Tan, & Chong (1990) consideram que a estabilidade hidrolítica do OPR e OLPR está na dependência do nível de fósforo no óleo, enquanto que a da estearina na sua quantidade de ferro.

3.2.2 Índice de peróxido (IP)

A evolução do índice de peróxido de todos os óleos armazenados em temperatura ambiente e expostos a luz, pode ser explicado pela regressão polinomial de 3ª ordem (**Figura 1**), com coeficientes de determinação (R^2) de 0,99, confirmando que a exposição à luz e a temperatura elevada potencializam a formação destas moléculas (Nkpa, Osanu, & Arowolo, 1990). Vale destacar, que nesta condição, a EST e OPR, ultrapassaram os limites legais de peróxidos (10 meq/kg; Codex 210, 2013), a partir do 3 mês de estocagem (11,36 meq/kg, 10,50 meq/kg, respectivamente), enquanto o OPB e a OLPR a partir do 6º mês (Tabela). Segundo Waner & Nelsen (1996), um óleo com baixo, moderado e alto índice oxidativo devem apresentar IP entre 3-5 meq/kg; 10-12 meq/kg; e 16-18 meq/kg, respectivamente. Portanto, considerando este aspecto, todos os óleos armazenados entre 26-32 °C já estariam altamente oxidados a partir do 6º mês de estocagem.

Salienta-se, que a partir do 9º mês de estocagem, o IP do OPB, mantido à temperatura ambiente, foi menor que nos demais óleos (**Tabelas 1, 2, 3, e 4**). Como

nesta condição ocorre intensa fotoxidação, possivelmente, a presença de carotenoides no OPB explica este resultado, confirmado pela alta correlação negativa entre estas moléculas e o IP ($r = -0,963$; $p \leq 0,00$).

Contrariamente, os OPB estocados entre 20-25 °C apresentaram maior produção de peróxidos, em relação aos demais óleos. Como nesta condição, têm-se ausência da luz e do calor, a maior quantidade de impurezas do OPB seria o principal contribuinte para estes resultados (Frank, Albert, Laverdure, & Paul, 2011; Olorunfemi et al., 2014). De acordo com o Codex 210 (2013), o OPB, OPR e OLPR acondicionados entre 20-25 °C ultrapassaram os 10 meq/kg previstos no 9º, 12º e 12 mês, respectivamente. Nota-se também que nesta condição de estocagem, os coeficientes de determinação (R^2) das equações de regressão polinomial do IP foram de $R^2 = 0,99$, o que confirma a forte influência do tempo sobre este indicador.

Verificou-se que o OPB a 4-8 °C mesmo tendo iniciado com valores superiores de peróxido, apresentou um aumento de apenas 1,8 vezes no final de um ano de estocagem, com forte influência do tempo ($R^2 = 0,98$). Por outro lado, todos os óleos refinados e estocados sob refrigeração, durante o período de um ano de armazenamento, apresentaram peróxido muito abaixo do limite previsto no Codex 210 (2013) e Brasil (2005), e não foram considerados oxidados. Ressaltar que as estearinas estocadas entre 20-25 °C e 4-8 °C apresentaram os menores IP, em relação aos demais óleos estudados, atendendo a legislação durante todo o período de exposição, devido provavelmente ao predomínio em sua composição de ácidos graxos saturados, menos suscetíveis a oxidação (Corsini & Jorge, 2006).

A partir das equações de regressão polinomial podemos estimar o período em que cada óleo refinado refrigerado ultrapassaria o limite máximo de 10 meq/Kg definido pelas legislações (Codex, 2013; Brasil, 2005). O prazo máximo para OLPR seria de 22

meses (10,7 meq/kg; Peróxido = $y = 0,0017.\text{tempo}^3 - 0,0222.\text{tempo}^2 + 0,1317.\text{tempo} + 0,414$. $R^2=0,98$) e OPR de 19 meses (9,6 meq/kg; Peróxido = $y = 0,0015.\text{tempo}^3 - 0,0217.\text{tempo}^2 + 0,105.\text{tempo} + 0,424$; $R^2=0,94$) e a estearina de 19 meses (10,5 meq/kg; Peróxido = $y = 0,0067.\text{tempo}^3 - 0,139.\text{tempo}^2 + 0,7447.\text{tempo} + 0,5991$; $R^2=0,72$).

3.2.3 Tempo de indução (h)

Dos resultados apresentados nas **Tabelas 1, 2 3 e 4 e Figura 1**, pode-se inferir que a temperatura ambiente e exposição à luz, exercem forte influencia na estabilidade oxidativa dos óleos, confirmado pelos seus elevados coeficientes de determinação (0,99-1,00). Além disso, ao final de um ano de armazenamento, todos os óleos mantidos nesta condição, atingiram 0,02-0,03 h, ou seja, estavam oxidados. Verificou-se correlação inversa significativa do IA e IP com o TI para OPR, OLPR e EST ($r = -0,847$ e $-0,561$; $r =$ não significativa e $-0,700$; $r = -0,648$ e $-0,946$, respectivamente), demonstrando que à medida em que se formavam compostos de degradação, diminuía a estabilidade oxidativa desses óleos.

Não foram observadas diferenças estatísticas no TI entre as amostras de OPR e OLPR armazenados a 20-25 °C e 4-8 °C, a partir do 3º e 6º mês, respectivamente, ou seja, as mesmas se comportaram da mesma maneira (**Tabelas 2 e 3**). Ainda em relação a estes dois tratamentos, a estearina tem um comportamento variável, apresentando diferenças significativas no 6º e 9º mês, e similar no 12º mês (**Tabela 3**). As análises de regressão polinomial dos óleos mantidos a 20-25 °C demonstraram forte influencia do tempo de armazenamento ($R^2=0,95-0,99$), sobre o TI (**Figura 1**). Neste caso, o TI permaneceu elevado para todos os óleos (9,34-11,35 h), confirmando a mais alta resistência destes a oxidação, em ambiente de mais baixas temperatura e no escuro. O

mesmo ocorreu com os óleos acondicionados na refrigeração, que mantiveram TI também elevados (9,97-15,31-h), excetuando-se o OPB, que conforme comentado anteriormente, já se iniciou alterado (5,18 h), ainda que permanecesse estável, ao longo do tempo (5,01 h) (**Tabela 1**).

3.2.4 Cor

As Tabelas 1, 2 3 e 4 demonstram as coordenadas de cor na escala CIELab e a diferença de cores (ΔE) de cada óleo entre o tempo zero e os 12 meses. Como já mencionado, as diferenças de cor são notadas partir de 3 unidades CIELab (Ceballos et al., 2003). A análise de OPB revelou que as amostras estocadas entre 26-32 ° C e 20-25 °C apresentaram diferenças de cor ($\Delta E \geq 3$), a partir do 9º mês de estocagem, ao passo que sob refrigeração, no 12 ° mês (**Tabela 1**). Este resultado é reflexo do aumento da L* e do b* e uma diminuição do a*, produzindo uma elevação de h_{ab} , ou seja, a perda da cor laranja do óleo. A elevação da L* durante o período de estocagem em todos os tratamentos é o resultado da degradação do óleo, tornando-o mais claro (Sikorska et al., 2007).

Por outra parte, a perda da cor laranja está provavelmente associada à degradação dos carotenoides, ao longo do tempo ($R^2 = 0,99-1,0$), confirmada pela forte correlação inversa entre estes e o h_{ab} ($R^2 = -0,858$; $p=0,00$). A partir das equações polinomiais nos OPB, acondicionados a 26-32 ° (carotenoides = $0,1119.\text{tempo}^3 - 4,532.\text{tempo}^2 - 4,6037.\text{tempo} + 766,85$); 20-25 °C (carotenoides = $-0,4262.\text{tempo}^3 + 5,9636.\text{tempo}^2 - 26,356.\text{tempo} + 757,38$) e 4-8 °C (carotenoides = $-0,0969.\text{tempo}^3 + 2,034.\text{tempo}^2 - 18,318.\text{tempo} + 647,63$), pôde se inferir ausência destas moléculas em torno de 16, 16,5 e 24,5 meses nos OPB, acondicionados a 26-32 °C, 20-25 °C e 4-8 °C, respectivamente.

A análise CIELab dos óleos refinados, demonstrou que ao final de um ano de estocagem, em temperatura ambiente, e expostos a luz, a OPR e OLPR apresentaram diferença acentuada da cor ($\Delta E \geq 3$), em relação as amostras em tempo zero. (**Tabela 2 e 3**), ao contrário da estearina, cuja diferença de cor é de 1,84. Resultados acima de ($\Delta E \geq 3$) também foram observados em óleo de oliva estocados durante 1 mês a temperatura ambiente (Ceballos et al., 2003).

Por outra parte, o acondicionamento da OPR e OLPR entre 20-25 °C e no escuro, demonstraram diferenças perceptíveis da cor (entre 1-2 unidades CIELab), a partir do 12º meses (**Tabelas 2 e 3**). Este mesmo comportamento é observado para oleína estocada entre 4-8 °C. Na refrigeração, tanto a estearina quanto o OPR, mantém a cor, em comparação com as amostras iniciais ($\Delta E \leq 1$). Observou-se, que as amostras expostas à luz e as altas temperaturas, e com maior teor de ácidos graxos insaturados exibiram alterações na sua cor, que foram maiores a medida que se elevou o tempo de armazenamento. As coordenadas CIELab do OPR e OLPR, com o tempo de oxidação, demonstraram uma tendência de valores menos negativo para a^* e menores valores de b^* , indicando um efeito amarelando nos óleos.

4. Conclusões

Conclui-se que os óleos de palma iniciais apresentaram boa qualidade, atendendo a legislação no que concerne aos índices de acidez e peróxidos, e carotenoides, excetuando-se uma amostra de OPB, resultado atribuído a uma estocagem inadequada. Nota-se que mesmo acrescidas de antioxidante sintético (TBHQ) todas as amostras a temperatura ambiente (26-32 °C) e expostas à luz apresentaram-se totalmente oxidadas ao final dos 12 meses de armazenamento. Logo, o armazenamento a temperatura ambiente e exposto à luz, intensificaram-se as reações oxidativas,

caracterizadas por uma elevação da acidez e peróxido e diminuição do tempo de indução e dos carotenoides, alteração da cor, não sendo recomendado para nenhum dos óleos estudados.

Os resultados obtidos sugerem que a vida de prateleira estimada para OPB, OPR, OLPR e EST, quando armazenados entre 20-25° C e no escuro, seria em torno de 6, 9, 9 e 12 meses, respectivamente. Este experimento também fornece evidências de que, após 12 meses, óleos armazenados a 4-8 °C apresentaram melhor estabilidade oxidativa quando comparados aos demais ambientes de estocagem.

Portanto, em consideração aos resultados relatados aqui, recomenda-se a estocagem dos óleos sob refrigeração. Ainda, levando-se em conta que o OPB é comercializados nesta região por um período mínimo de 18 meses, expostos a luz, e a elevada temperatura ambiente, embalados em garrafas plásticas muitas vezes reutilizadas, sem adição de antioxidantes, fica evidente a necessidade urgente de uma reformulação na legislação brasileira de óleos, aliada a uma fiscalização ostensiva e eficiente, quanto ao armazenamento dos mesmos durante a comercialização.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo, a Agropalma, pela doação das amostras de óleos e frações estudadas.

Referências

- Ahmad, T., Atta, S., Zeb, A., & Gul, S (2011). Effect of saturation and micro nutritional status on stability of dietary oils under photooxidative stress condition. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 33(3), 343-350.
- Akusu, M. O., Achinewhu, S. C., & Mitchell, J. (2000). Quality attributes and storage stability of locally and mechanically extracted crude palm oils in selected communities in Rivers and Bayelsa States, Nigeria. *Plant Foods for Human Nutrition*, 55 (2), 119-126.
- Almeida, D. T., Nunes, I. L., Conde, P. L., Salles, R. R. P., Rogério, W. F., & Machado, E. R. (2013). A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. *Grasas y Aceites*, 64(4), 387-394.
- Andreu-Sevilla, A., Hartmann, E. A., Sayas, E., Burlo-Carbonell, F., Estrella, P. D., Valverde, J. M., & Carbonell-Barrachina, A. (2008). Mathematical quantification of total carotenoids in Sioma oil using color coordinates and multiple linear regression during deep-frying simulations. *European Food Research Technology*, 22, 283-291.
- Antoniassi, R. (2001). Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. *Embrapa - Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, 19 (2), 353-380.
- Anwar, F., Bhangar, M. I., & Kazib, T. G. (2003). Relationship between rancimat and active oxygen method values at varying temperatures for several oils and fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (2), 151-155.
- AOCS. (2003). AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY .*Official methods of recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Methods Ca 5a-40, AOCS, Cd 8b-90 (5 th ed.).Champaign.
- Baharin, B. S., Latip, R. A., Che, M. Y. B., & Rahman, A. R. (2001). The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (8), 851-855.

Brasil. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 270 de 22 setembro de 2005. *Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal*. <http://www.anvisa.gov.br>.

Ceballos, C., Moyano, M.J., Vicario, I. S., Alba, J., & Heredia, F.J. (2003). Chromatic evolution of virgin olive oils submitted to an accelerated oxidation test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (3), 257-262.

Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5 (4), 169-186.

Codex alimentarius (FAO/WHO). *Codex standard for named vegetable oils*, CODEX STAN 210, vol. 8, 1999. Amendment. Roma, 2013.

Corsini, M. S., & Jorge, N. (2006). Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Alimentos e Nutrição Araraquara*, 17(1), 25-34.

Ebongue, G. F. N., Dhouib, R., Carrière, F., Amvam Zollo, P.H., & Arondel, V. (2006). Assaying lipase activity from oil palm fruit (*Elaeis guineensis* Jacq.) mesocarp. *Plant Physiology and Biochemistry*, 44, 611–617.

Edem, D.O. (2002). Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 57, 319-34.

Farhoosh, R., Einafshar, S., & Sharayei, P. (2009) The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. *Food Chemistry*, 115, 933-938.

Frank, N. E.G., Albert, M. M. E., Laverdure, D. E. E., & Paul, K. (2011) Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon. *Journal of Stored Products and Postharvest Research*, 2 (3), 52-58.

Gunstone, F. D. (2005). Vegetable oils. In: Shahidi, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. (pp. 213-267).

Levermann, R.A., & Souza, J. P.M., (2014) Óleo de palma: o crescimento da indústria global. *Revista Agroanalysis Fundação Getúlio Vargas*. http://www.agroanalysis.com.br/materia_detalhe.php?idMateria=1659.

Lin, S. W. (2011). Palm oil. In: Gunstone, F. D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and use* (pp. 59-93). Iowa: Blackwell Publishing.

Lody, R. (2009) Dendê: bom de comer, de ver e de significar a matriz africana no Brasil. In: *Dendê: símbolo e sabor da Bahia*. Editora SENAC, 9-24.

MPOC. (2015). Malaysian Palm Oil Council. The oil: palm oil. http://www.mpoc.org.my/The_Oil.aspx#palmoil.

Nagendran, B., Unnithan, U. R., Choo, Y. M., & Sundram, K. (2000) Characteristics of red palm oil, a carotene- and vitamin E-rich refined oil for food uses. *Food and Nutrition Bulletin*, 21 (2),189-194, 2000.

Njoku, P. C., & Onwu, J. C. (2010). The Study of the Characteristics and Rancidity of Three Species of *Elaeis guineensis* in South East of Nigeria. *Pakistan Journal of Nutrition*, 9 (8), 759-761.

Nkpa, N. N., Osanu, F. C., & Arowolo, T. A. (1990). Effect of packaging materials on storage stability of crude palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(4), 259-263.

Olorunfemi, M.F., Oyebanji, A. O., Awoite, T. M; Agboola, A. A., Oyelakin M. O., et al. (2014). Quality assessment of palm oil on sale in major markets of Ibadan , Nigeria. *International Journal of Food Research*, 8-15.

Rodriguez-Amaya, D.B. (1999). Changes in carotenoids during processing and storage of foods. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. 49, 38S-47S.

Rodriguez-Amaya, D. B., & Kimura, M. (2004). Harvest plus handbook for carotenoid analysis. *International Food Policy Research Institute*, p.58.

- Rosso, V.V., & Mercadante, A. Z. (2007). Identification and Quantification of Carotenoids, By HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (13), 5062-5072.
- Sambanthamurthi, R., Sudram, K., & Tan, Y. (2000). Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progress in Lipid Research*, 39, 507-558.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2005). In: Lipid oxidation: measurement methods. Shahidi, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. (pp. 357-385).
- Sikorska, E., Caponio, F., Bilancia, M.T., Summo, C., Pasqualone, A., et al. (2007). Changes in colour of extra-virgin olive oil during storage. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 57 (4), 495-498.
- Siew, W. L., Tan, Y. A., & Chong, C. L. (1990). Hydrolytic stability test for refined palm oil products. *Journal Elaeis*, 2(2), 208-218.
- Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., De Greyt, W., & Meirelles, A. J. (2014). Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1258-1264.
- Sudram, K., Sambanthamurthi, R., & Tan, Y. (2003). Palm fruit chemistry and nutrition. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 12 (3), 355-362.
- Tagoe, S.M.A., Dickinson, M. J., & Apetorgbor, M.M. (2012). Factors influencing quality of palm oil produced at the cottageindustry level in Ghana. *International Food Research Journal*, 19 (1), 271-278.
- Trigueiro, I. N. S., & Penteado, M. D. V. C. (1993). Mudanças nos teores de alfa e beta caroteno em óleo de dendê durante o armazenamento a temperatura ambiente (26°C). *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, 11(1),103-112.
- Velasco, J., Andersen, M. L., & Skibsted, L. H. (2004). Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 85(4), 623-632.

Villela, A. A., D'Alembert, B. J., Rosa, L. P., & Freitas, M. V. (2014). Status and prospects of oil palm in the Brazilian Amazon. *Biomass and Bioenergy*, 67, 270-278.

Waner, K., & Nelsen, T. (1996). AOCS collaborative study on sensory and volatile compound analyses of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73(2), 157-166.

Zambiasi, R. C., & Zambiasi, M. (2000). Vegetable oil oxidation: effect of endogenous components. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 34(1), 22-32.

Zeb, A., & Mehmood, S. (2004). Carotenoids contents from various sources and their potential health applications. *Pakistan Journal of Nutrition*, 3 (3), 199-204.

Tabelas

Tabela 1

Alterações nos parâmetros físico-químicos do óleo de palma bruto (OPB) submetido a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.

Condições e meses de estocagem	Acidez (% ácido oleico)	Peróxido (meq O ₂ /Kg)	Tempo de indução (h)	Carotenoides	L*	a*	b*	C*	h	ΔE(*)
26 - 32 °C										
0	1.17 ^a (0.03)	0.61 ^a (0.05)	17.04 ^a (0.60)	766.83 ^a (27.33)	30.79 ^a (0.18)	14.28 ^a (0.04)	20.57 ^a (0.16)	25.04 ^a (0.11)	55.22 ^a (0.29)	
3	3.06 ^{ab} (0.07)	9.90 ^b (0.18)	13.59 ^{ab} (0.13)	715.36 ^{ab} (18.12)	30.34 ^a (0.11)	14.91 ^{ac} (0.07)	19.95 ^a (0.38)	24.90 ^{abc} (0.34)	53.21 ^b (0.42)	0.99
6	2.50 ^{ab} (0.07)	21.54 ^a (0.27)	8.69 ^{ac} (0.08)	600.13 ^a (25.35)	31.24 ^{ab} (0.05)	13.77 ^{ad} (0.06)	21.19 ^a (0.20)	25.27 ^{abc} (0.19)	56.99 ^a (0.16)	0.92
9	2.32 ^{ab} (0.07)	29.39 ^c (0.40)	5.45 ^{ad} (0.14)	440.02 ^a (11.70)	32.39 ^{ab} (0.03)	12.31 ^{ae} (0.07)	23.73 ^{ab} (0.04)	26.73 ^{bc} (0.07)	62.58 ^c (0.12)	4.05
12	3.14 ^b (0.00)	33.79 ^{abc} (0.50)	0.02 ^{ad} (0.00)	252.42 ^{ac} (1.53)	34.00 ^{ac} (0.02)	9.12 ^b (0.07)	25.93 ^{ac} (0.23)	27.49 ^c (0.25)	70.62 ^d (0.08)	8.10
20 - 25 °C										
0	1.78 ^a (0.08)	0.58 ^a (0.04)	15.01 ^a (0.12)	757.41 ^a (17.59)	30.57 ^a (0.10)	14.55 ^a (0.17)	20.05 ^a (0.36)	24.77 ^a (0.39)	54.03 ^a (0.18)	
3	2.94 ^a (0.06)	2.55 ^{ab} (0.02)	16.04 ^a (0.12)	720.34 ^a (18.37)	30.49 ^{abc} (0.09)	14.40 ^{ab} (0.10)	19.81 ^a (0.17)	24.49 ^a (0.19)	54.00 ^{ab} (0.05)	0.29
6	2.89 ^a (0.02)	6.15 ^b (0.12)	14.88 ^{ab} (0.59)	722.08 ^{ab} (4.94)	30.69 ^{ac} (0.23)	13.86 ^a (0.30)	19.30 ^a (0.88)	23.76 ^a (0.88)	54.29 ^a (0.74)	1.03
9	2.47 ^a (0.13)	16.76 ^{cd} (0.07)	14.59 ^{ab} (0.01)	692.41 ^a (4.92)	31.88 ^b (0.08)	12.23 ^{ac} (0.10)	22.29 ^a (0.47)	25.42 ^a (0.46)	61.25 ^{bc} (0.33)	3.48
12	2.85 ^a (0.01)	16.49 ^d (0.09)	11.65 ^b (0.19)	563.47 ^{ac} (4.52)	33.03 ^c (0.02)	10.39 ^{ac} (0.00)	24.36 ^a (0.00)	26.54 ^a (0.26)	66.80 ^{ac} (0.12)	6.48
4 - 8 °C										
0	1.58 ^a (0.05)	8.68 ^a (0.03)	5.18 ^a (0.16)	648.27 ^a (1.61)	31.05 ^a (0.07)	13.62 ^a (0.11)	21.13 ^a (0.32)	25.14 ^a (0.33)	57.19 ^a (0.19)	
3	2.67 ^{ab} (0.01)	12.12 ^{ad} (0.15)	5.46 ^a (0.16)	605.82 ^{ab} (0.00)	31.12 ^{ab} (0.06)	13.46 ^{ab} (0.10)	21.76 ^a (0.33)	25.59 ^a (0.33)	58.26 ^{ab} (0.20)	0.65
6	2.87 ^b (0.02)	16.12 ^{abd} (0.13)	5.92 ^a (0.01)	593.84 ^{ab} (0.00)	31.74 ^{ab} (0.05)	13.00 ^a (0.07)	20.87 ^a (0.12)	24.58 ^a (0.13)	58.08 ^{ab} (0.10)	0.96
9	2.58 ^{ab} (0.08)	16.97 ^{bc} (0.08)	5.32 ^a (0.21)	574.33 ^b (8.05)	31.71 ^{ab} (0.15)	12.10 ^{ab} (0.35)	21.55 ^a (1.23)	24.72 ^a (1.24)	60.67 ^{bc} (0.70)	1.71
12	2.57 ^b (0.05)	16.15 ^{cd} (0.02)	5.01 ^a (0.00)	553.89 ^{ab} (0.00)	32.41 ^b (0.08)	11.60 ^b (0.05)	23.49 ^a (0.04)	26.20 ^a (0.05)	63.72 ^c (0.08)	3.39

Os resultados estão dispostos em média (desvio padrão). Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna em cada tratamento não diferem entre si pelo teste de Tamhane ($p \leq 0,05$). L* (luminosidade): 0 – escuro e 100 – branco), a* (intensidade de vermelho): variando de verde (-a) a vermelho (+a), b* (intensidade de amarelo): variando de azul (-b) a amarelo (+b)], C* (Croma): $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, ângulo h_{ab} (arco tangente): b^*/a^* . (*) Os resultados da ΔE (diferença de cor) em cada tratamento foram obtidos comparando-se cada mês (3,6,9 e 12) com o mês 0 (controle).

Tabela 2

Alterações nos parâmetros físico-químicos do óleo de palma refinado (OPR) submetido a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.

Condições e meses de estocagem	Acidez (% ácido oleico)	Peróxido (meq O ₂ /Kg)	Tempo de indução (h)	L*	a*	b*	C*	h	ΔE(*)
26 - 32 °C									
0	0.11 ^a (0.00)	0.18 ^a (0.00)	15.79 ^a (1.12)	39.93 ^a (0.67)	-1.47 ^a (0.06)	4.98 ^a (0.12)	5.19 ^a (0.10)	106.48 ^a (1.00)	
3	0.15 ^a (0.00)	10.50 ^b (0.05)	10.75 ^a (0.33)	39.06 ^{ab} (0.22)	-0.82 ^a (0.04)	2.76 ^b (0.04)	2.88 ^{bc} (0.05)	106.55 ^a (0.62)	2.47
6	0.16 ^{ab} (0.01)	19.69 ^{abc} (0.63)	6.85 ^a (0.37)	40.50 ^a (0.03)	-0.87 ^a (0.04)	2.89 ^{ab} (0.09)	3.02 ^{abc} (0.88)	106.68 ^a (0.74)	2.25
9	0.23 ^a (0.00)	31.63 ^{abc} (0.82)	2.39 ^a (0.16)	40.72 ^a (0.11)	-0.61 ^a (0.03)	2.36 ^{abc} (0.02)	2.44 ^{abc} (0.02)	104.37 ^a (0.62)	2.87
12	0.40 ^{ac} (0.01)	58.36 ^c (0.12)	0.03 ^a (0.00)	40.92 ^{ac} (0.11)	-0.39 ^a (0.02)	1.66 ^{abd} (0.01)	1.70 ^{bc} (0.02)	103.19 ^a (0.67)	3.63
20 - 25 °C									
0	0.14 ^a (0.01)	0.29 ^a (0.00)	14.14 ^a (0.08)	40.26 ^a (0.11)	-1.62 ^a (0.02)	5.45 ^a (0.01)	5.69 ^a (0.02)	106.60 ^a (0.24)	
3	0.17 ^a (0.01)	1.00 ^{ab} (0.00)	14.22 ^{ab} (0.33)	40.45 ^a (0.02)	-1.68 ^a (0.04)	5.34 ^{ab} (0.05)	5.60 ^{ab} (0.06)	107.43 ^a (0.25)	0.23
6	0.21 ^a (0.01)	3.13 ^a (0.08)	14.44 ^{ab} (0.67)	40.37 ^a (0.07)	-1.55 ^a (0.04)	5.40 ^{ab} (0.02)	5.62 ^{ab} (0.02)	106.01 ^a (0.34)	0.14
9	0.13 ^a (0.01)	7.70 ^b (0.06)	11.56 ^{ab} (0.18)	40.15 ^a (0.31)	-1.43 ^a (0.04)	5.67 ^a (0.06)	5.85 ^{ab} (0.05)	104.20 ^a (0.52)	0.31
12	0.22 ^a (0.01)	13.82 ^c (0.05)	10.12 ^b (0.08)	40.75 ^a (0.06)	-0.43 ^a (1.54)	4.89 ^b (0.02)	5.07 ^b (0.03)	105.26 ^a (0.10)	1.40
4 - 8 °C									
0	0.13 ^a (0.01)	0.44 ^a (0.01)	14.99 ^a (1.09)	40.29 ^a (0.06)	-1.66 ^a (0.02)	5.39 ^a (0.02)	5.63 ^a (0.03)	107.10 ^a (0.10)	
3	0.16 ^a (0.01)	0.52 ^a (0.04)	15.27 ^{ab} (0.05)	40.49 ^a (0.23)	-1.54 ^{ab} (0.01)	5.19 ^a (0.05)	5.41 ^{ab} (0.05)	106.54 ^a (0.23)	0.31
6	0.16 ^a (0.01)	0.69 ^a (0.02)	13.74 ^a (0.28)	40.47 ^a (0.11)	-1.60 ^{ab} (0.01)	5.35 ^a (0.04)	5.58 ^a (0.04)	106.66 ^a (0.19)	0.19
9	0.13 ^a (0.01)	0.63 ^a (0.02)	10.50 ^a (0.18)	40.86 ^a (0.02)	-1.71 ^{ac} (0.03)	5.57 ^a (0.04)	5.83 ^{ac} (0.04)	107.03 ^a (0.22)	0.60
12	0.23 ^a (0.01)	1.14 ^a (0.00)	10.62 ^{ac} (0.03)	40.84 ^a (0.04)	-1.39 ^a (0.02)	4.80 ^a (0.02)	5.00 ^a (0.01)	106.18 ^a (0.26)	0.85

Os resultados estão dispostos em média (desvio padrão). Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna em cada tratamento não diferem entre si pelo teste de Tamhane ($p \leq 0,05$). L* (luminosidade): 0 – escuro e 100 – branco, a* (intensidade de vermelho): variando de verde (-a) a vermelho (+a), b* (intensidade de amarelo): variando de azul (-b) a amarelo (+b)], C* (Croma): $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, ângulo h_{ab} (arco tangente): b^*/a^* . (*) Os resultados da ΔE (diferença de cor) em cada tratamento foram obtidos comparando-se cada mês (3,6,9 e 12) com o mês 0 (controle).

Tabela 3

Alterações nos parâmetros físico-químicos da oleína de palma refinada (OLPR) submetida a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.

Condições e meses de estocagem	Acidez (% ácido oleico)	Peróxido (meq O ₂ /Kg)	Tempo de indução (h)	L*	a*	b*	C*	h	ΔE(*)
26 – 32°C									
0	0.04 ^a (0.00)	0.52 ^a (0.04)	12.88 ^a (0.10)	40.67 ^a (0.09)	-1.36 ^a (0.04)	4.77 ^a (0.03)	4.96 ^a (0.04)	105.95 ^a (0.37)	
3	0.17 ^a (0.00)	0.45 ^a (0.02)	9.19 ^{bc} (0.04)	40.66 ^a (0.06)	-1.07 ^a (0.03)	3.45 ^{abcd} (0.09)	3.61 ^{ab} (0.08)	107.23 ^{ab} (0.79)	1.35
6	0.18 ^a (0.01)	25.44 ^a (0.47)	4.10 ^{cde} (0.21)	40.73 ^a (0.07)	-0.74 ^{ab} (0.02)	2.79 ^{bcd} (0.03)	2.88 ^b (0.03)	104.80 ^{ab} (0.25)	2.08
9	0.23 ^a (0.01)	44.91 ^{ab} (3.27)	0.92 ^{dc} (0.01)	41.13 ^a (0.04)	-0.53 ^a (0.02)	1.93 ^c (0.01)	2.01 ^{abc} (0.01)	105.34 ^{ab} (0.55)	2.99
12	0.33 ^a (0.03)	85.29 ^b (1.31)	0.03 ^e (0.00)	41.46 ^a (0.21)	-0.25 ^{ac} (0.01)	1.55 ^d (0.18)	1.57 ^{abd} (0.18)	99.24 ^b (1.01)	3.50
20 - 25°C									
0	0.07 ^a (0.00)	0.59 ^a (0.02)	14.74 ^a (0.03)	40.59 ^a (0.11)	-1.70 ^a (0.03)	5.55 ^a (0.07)	5.80 ^a (0.07)	107.01 ^a (0.07)	
3	0.15 ^a (0.00)	0.43 ^{ab} (0.00)	13.90 ^{ab} (0.33)	40.59 ^{ab} (0.08)	-1.72 ^{abc} (0.02)	5.61 ^{abc} (0.06)	5.87 ^{abc} (0.06)	106.99 ^a (0.18)	0.06
6	0.16 ^a (0.01)	5.69 ^b (0.01)	12.14 ^a (0.30)	40.28 ^a (0.14)	-1.41 ^{bc} (0.02)	5.15 ^{abc} (0.10)	5.34 ^{abc} (0.10)	105.35 ^a (0.01)	0.58
9	0.16 ^a (0.00)	8.92 ^{abc} (0.20)	10.72 ^a (0.56)	40.85 ^{ab} (0.09)	-1.41 ^{abc} (0.04)	4.98 ^{bc} (0.02)	5.18 ^{bc} (0.02)	105.83 ^a (0.36)	0.69
12	0.17 ^a (0.01)	14.64 ^c (0.04)	9.34 ^{ac} (0.30)	42.30 ^b (0.01)	-1.40 ^c (0.01)	4.98 ^c (0.01)	5.17 ^c (0.00)	105.72 ^a (0.12)	1.83
4 - 8 °C									
0	0.29 ^a (0.00)	0.43 ^a (0.04)	14.80 ^a (0.28)	40.78 ^a (0.02)	-1.66 ^a (0.02)	5.40 ^a (0.01)	5.65 ^a (0.01)	107.10 ^a (0.15)	
3	0.17 ^a (0.00)	0.59 ^a (0.00)	13.92 ^a (0.41)	40.79 ^{abc} (0.07)	-1.66 ^a (0.03)	5.50 ^a (0.15)	5.75 ^a (0.15)	106.77 ^a (0.11)	0.10
6	0.40 ^a (0.01)	0.86 ^a (0.03)	14.97 ^{ab} (0.16)	40.25 ^b (0.06)	-1.54 ^a (0.03)	5.23 ^a (0.05)	5.46 ^a (0.04)	106.43 ^a (0.37)	0.57
9	0.24 ^a (0.00)	0.95 ^a (0.00)	10.49 ^a (0.33)	40.81 ^{abc} (0.05)	-1.69 ^a (0.03)	5.47 ^a (0.02)	5.72 ^a (0.02)	107.17 ^a (0.17)	0.08
12	0.23 ^a (0.01)	1.69 ^a (0.01)	9.97 ^{ac} (0.14)	42.06 ^c (0.01)	-1.52 ^a (0.02)	5.23 ^a (0.00)	5.45 ^a (0.00)	106.26 ^a (0.15)	1.30

Os resultados estão dispostos em média (desvio padrão). Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna em cada tratamento não diferem entre si pelo teste de Tamhane ($p \leq 0,05$). L* (luminosidade): 0 – escuro e 100 – branco, a* (intensidade de vermelho): variando de verde (-a) a vermelho (+a), b* (intensidade de amarelo): variando de azul (-b) a amarelo (+b)], C* (Croma): $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, ângulo h_{ab} (arco tangente): b^*/a^* . (*) Os resultados da ΔE (diferença de cor) em cada tratamento foram obtidos comparando-se cada mês (3,6,9 e 12) com o mês 0 (controle).

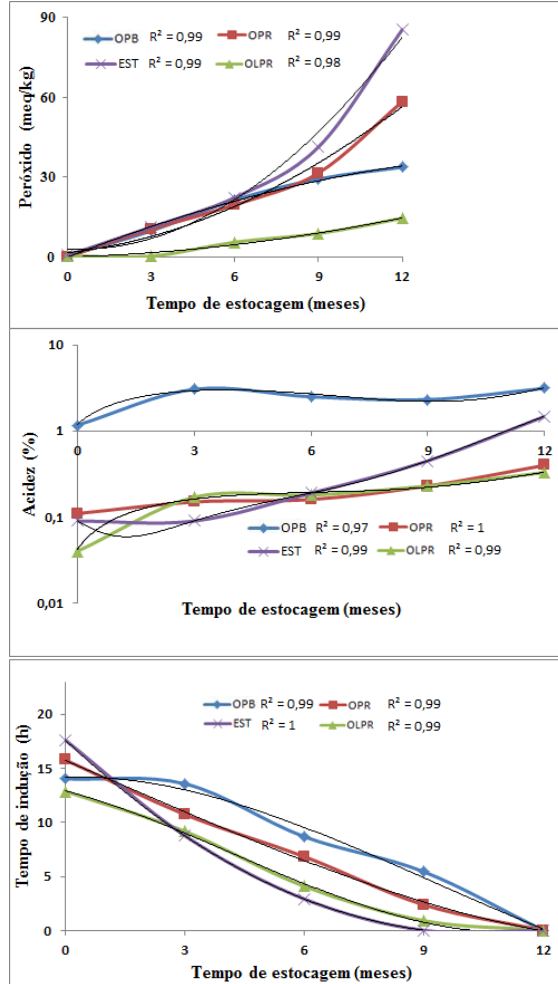
Tabela 4

Alterações nos parâmetros físico-químicos da estearina de palma refinada (EST) submetida a diferentes condições de estocagem durante 12 meses.

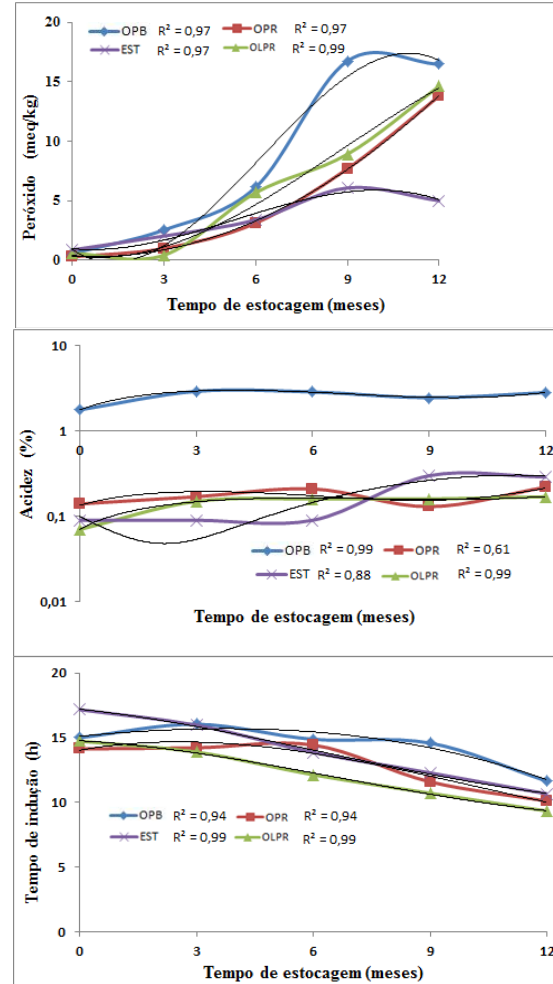
Condições e meses de estocagem	Acidez (% ácido oleico)	Peróxido (meq O ₂ /Kg)	Tempo de indução (h)	L*	a*	b*	C*	h	ΔE(*)
26 - 32 °C									
0	0.09 ^a (0.00)	0.72 ^a (0.00)	17.62 ^a (0.12)	40.51 ^a (0.02)	-0.78 ^a (0.02)	2.87 ^a (0.01)	2.98 ^a (0.02)	105.21 ^a (0.24)	
3	0.09 ^a (0.00)	11.36 ^{ab} (0.47)	8.78 ^{abcd} (0.42)	40.64 ^{ab} (0.20)	-0.48 ^a (0.05)	1.69 ^{ab} (0.09)	1.76 ^a (0.10)	105.62 ^a (0.96)	1.22
6	0.19 ^a (0.00)	22.43 ^b (0.13)	2.93 ^{bcd} (0.04)	40.88 ^{ab} (0.10)	-0.37 ^a (0.02)	1.65 ^{ab} (0.05)	1.69 ^a (0.04)	102.70 ^a (0.68)	1.34
9	0.45 ^a (0.00)	41.40 ^a (0.00)	0.03 ^{cd} (0.00)	41.47 ^b (0.06)	-0.47 ^{ab} (0.01)	1.37 ^{ab} (0.07)	1.45 ^a (0.07)	108.81 ^a (0.83)	1.81
12	1.48 ^a (0.00)	85.38 ^c (0.02)	0.02 ^d (0.00)	40.22 ^a (0.05)	-0.23 ^{ac} (0.01)	1.14 ^b (0.01)	1.16 ^a (0.01)	101.42 ^a (0.49)	1.84
20 - 25 °C									
0	0.09 ^a (0.00)	0.88 ^a (0.00)	17.17 ^a (0.04)	40.76 ^a (0.04)	-0.69 ^a (0.01)	2.59 ^a (0.08)	2.68 ^a (0.08)	104.89 ^a (0.30)	
3	0.09 ^a (0.00)	2.04 ^{ab} (0.00)	15.97 ^{ab} (0.66)	38.66 ^a (0.51)	-0.47 ^{ab} (0.04)	2.03 ^a (0.04)	2.08 ^a (0.03)	102.91 ^a (1.09)	0.10
6	0.09 ^a (0.00)	3.40 ^{ab} (0.07)	13.87 ^{ab} (0.21)	40.96 ^a (0.07)	-0.73 ^{ab} (0.02)	2.62 ^a (0.28)	2.88 ^a (0.02)	104.61 ^a (0.31)	0.21
9	0.30 ^a (0.00)	6.09 ^{ab} (0.14)	12.29 ^{ab} (0.32)	41.61 ^{ab} (0.03)	-0.89 ^b (0.01)	2.99 ^{ac} (0.04)	3.12 ^{ac} (0.04)	106.49 ^a (0.30)	0.96
12	0.29 ^a (0.01)	5.01 ^b (0.02)	10.67 ^b (0.00)	40.89 ^{ac} (0.05)	-0.65 ^{ab} (0.02)	2.54 ^{ad} (0.02)	2.62 ^{ad} (0.02)	104.44 ^a (0.40)	0.14
4 - 8 °C									
0	0.09 ^a (0.00)	0.53 ^a (0.01)	17.28 ^a (0.51)	40.72 ^a (0.12)	-0.77 ^a (0.02)	3.06 ^a (0.08)	3.15 ^a (0.08)	104.20 ^a (0.15)	
3	0.11 ^a (0.00)	2.04 ^a (0.00)	15.92 ^a (0.20)	40.87 ^{ab} (0.07)	-0.90 ^a (0.02)	3.12 ^a (0.12)	3.25 ^a (0.12)	106.10 ^a (0.80)	0.17
6	0.13 ^a (0.00)	1.10 ^a (0.00)	16.36 ^a (0.13)	40.83 ^{ab} (0.04)	-0.82 ^a (0.01)	3.22 ^{ab} (0.01)	3.32 ^{ab} (0.01)	104.35 ^a (0.11)	0.20
9	0.27 ^a (0.00)	1.22 ^a (0.00)	16.01 ^a (0.27)	41.22 ^{ab} (0.21)	-1.00 ^a (0.03)	3.43 ^{abc} (0.10)	3.57 ^{abc} (0.09)	106.28 ^a (0.58)	0.66
12	0.22 ^a (0.01)	1.07 ^a (0.01)	15.31 ^a (0.25)	41.20 ^b (0.10)	-0.67 ^a (0.01)	2.61 ^{ad} (0.02)	2.69 ^{ad} (0.02)	104.31 ^a (0.26)	0.67

Os resultados estão dispostos em média (desvio padrão). Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna em cada tratamento não diferem entre si pelo teste de Tamhane ($p \leq 0,05$). L* (luminosidade): 0 – escuro e 100 – branco, a* (intensidade de vermelho): variando de verde (-a) a vermelho (+a), b* (intensidade de amarelo): variando de azul (-b) a amarelo (+b)], C* (Croma): $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, ângulo h_{ab} (arco tangente): b^*/a^* . (*) Os resultados da ΔE (diferença de cor) em cada tratamento foram obtidos comparando-se cada mês (3,6,9 e 12) com o mês 0 (controle).

a) 26-32 °C



b) 20-25 °C



c) 4-8 °C

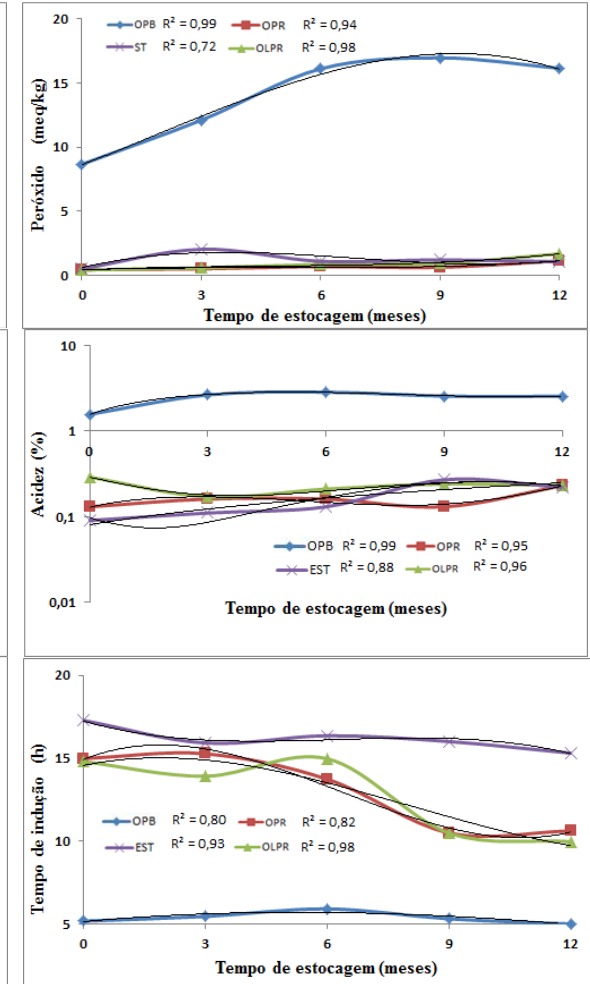


Figura 1. Regressões polinomiais para índice de peróxido, acidez e tempo de indução do óleo de palma bruto (OPB), óleo de palma refinado (OPR), oleína de palma refinada (OLPR) e estearina de palma refinada (EST), armazenados durante 12 meses em 3 diferentes condições de estocagem: a) 26-32°C, à temperatura ambiente, exposto à luz natural; b) 20-25°C, ambiente climatizado, protegidos da luz; e c) 4-8°C, sob refrigeração.

