ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO BRUTO DA CASTANHA-DO-PARÁ (*Bertholletia excelsa*)

ÉRIKA MARIA ROEL GUTIERREZ
Engenheiro Agrônomo

Orientadora: Profª. Drª. MARISA A. B. REGITANO D'ARCE

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos.

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Dezembro - 1995

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Gutierrez, Érika Maria Roel

Estabilidade oxidativa do óleo bruto da castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) / Érika Maria Roel Gutierrez. - - Piracicaba, 1995.

81 p. : il.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1996.

Bibliografia.

1. Antioxidante em óleo de castanha-do-pará 2. Óleo de castanha-do-pará - Conservação I. Título

CDD 664.369

ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO BRUTO DA CASTANHA-DO-PARÁ (*Bertholletia excelsa*)

ÉRIKA MARIA ROEL GUTIERREZ
Engenheiro Agrônomo

Aprovada em 01 de março de 1996

Comissão Julgadora:

Prof.^a Dr.^a Marisa A. B. Regitano d'Arce

ESALQ/USP

Prof. Dr. Luiz Eduardo Gutierrez

ESALQ/USP

Prof. Dr. José de Assis F. Faria

UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Marisa A. B. Regitano d'Arce

Orientadora

AGRADECIMENTOS

À Professora Dr^a. Marisa A. B. Regitano d'Arce, pela orientação, amizade, dedicação, confiança e apoio que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

À Professora Sonia M. De Stefano Piedade, do Departamento de Matemática e Estatística, da ESALQ/USP, pela assessoria na análise estatística dos dados.

À Pesquisadora Ana Maria O. Rauen Miguel, do Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), pela colaboração e análises realizadas.

À Cooperativa Xapuri no Acre, pelo fornecimento das castanhas-do-Pará utilizadas neste trabalho.

À Técnica de Laboratório Maria Fernanda de Almeida Prado, da ESALQ/USP, pela amizade, apoio e valiosa colaboração no decorrer do trabalho.

À Bibliotecária Beatriz Helena Giongo, pela orientação das normas na elaboração das bibliografias.

Aos meus pais e familiares pelo apoio a realização deste trabalho.

Aos amigos Silva M. F. Carpi, Thaís M. F. S. Vieira, Haíssa Roberta Cardarelli, Fabiana M. de Siqueira, Mariana Micotti da Gloria e Carlos Magno Evangelista, pela amizade e auxílio no decorrer do trabalho.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES),
pela bolsa de mestrado.

À Fundação de Tecnologia do Acre (FUNTAC), pelo auxílio financeiro para
instalação da pesquisa realizada.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para realização
deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
SUMMARY	xiv
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	04
2.1. A Castanha-do-Pará	04
2.2. Rancidez	06
2.3. Qualidade do óleo e sua estabilidade	11
2.4. Antioxidantes	16
2.5. Embalagens	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. Ensaio A: Estabilidade oxidativa dos óleos brutos	29
3.1.1. Índice de acidez	30
3.1.2. Índice de peróxido	30
3.1.3. Índice de iodo	31
3.1.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta	31
3.1.5. Valor de p-anisidina	32
3.1.6. Determinação do período de indução	33
3.1.7. Composição em ácidos graxos	33

3.1.8. Análise estatística	34
3.2. Ensaio B: Teste de estufa (62,8°C por 120 horas)	34
3.2.1. Índice de acidez	35
3.2.2. Índice de peróxido	35
3.2.3. Índice de iodo	35
3.2.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta	36
3.2.5. Análise estatística	36
3.3. Ensaio C: Dose ótima e econômica de antioxidante	36
3.3.1. Análise estatística	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Ensaio A: Estabilidade oxidativa dos óleos brutos	38
4.1.1. Índice de acidez	38
4.1.2. Índice de peróxido	41
4.1.3. Índice de iodo	45
4.1.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 232 nm	48
4.1.5. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 270 nm	51
4.1.6. Valor de p-anisidina	54
4.1.7. Período de indução	57
4.1.8. Composição em ácidos graxos	60
4.2. Ensaio B: Teste de estufa (62,8°C por 120 horas)	62
4.2.1. Índice de acidez	62
4.2.2. Índice de peróxido	64

4.2.3. Índice de iodo	65
4.2.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 232 nm	66
4.2.5. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 270 nm	68
4.3. Ensaio C: Dose ótima e econômica de antioxidante	69
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Reação de autoxidação	8
Figura 2. Mecanismo de decomposição dos hidroperóxidos	10
Figura 3. Mini-prensa ENG-50 da ENGEO	28
Figura 4. Índice de acidez dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	40
Figura 5. Índice de peróxido dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	44
Figura 6. Índice de iodo dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	47
Figura 7. Absorbância no ultravioleta a 232 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	51
Figura 8. Absorbância no ultravioleta a 270 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	53
Figura 9. Valor de p-anisidina dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	56
Figura 10. Período de indução dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em vidro âmbar por seis meses.	59

Figura 11. Doses de antioxidantes (ppm) adicionados e índice de peróxido do 69
óleo de castanha-do-Pará submetidos ao teste de estufa (62,8°C por
120 horas).

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 1. Índice de acidez (mg KOH/g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	39
Tabela 2. Índice de peróxido (meq O ₂ /1000g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	42
Tabela 3. Índice de iodo (mg de iodo/100mg de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	46
Tabela 4. Absorbância no ultravioleta a 232 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	49
Tabela 5. Absorbância no ultravioleta a 270 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	52
Tabela 6. Valor de p-anisidina dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	55

Tabela 7.	Período de indução (horas) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	58
Tabela 8.	Composição em ácidos graxos (%) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.	61
Tabela 9.	Índice de acidez (mg KOH/g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).	63
Tabela 10.	Índice de peróxido (meq O ₂ /1000g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).	64
Tabela 11.	Índice de iodo (mg iodo/100mg de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).	66
Tabela 12.	Absorbância no ultravioleta a 232 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).	67
Tabela 13.	Absorbância no ultravioleta a 270 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).	68

ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO BRUTO DE CASTANHA-DO-PARÁ (*Bertholletia excelsa*)

Autora: ÉRIKA MARIA ROEL GUTIERREZ

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. MARISA A. B. REGITANO D'ARCE

RESUMO

Visando a utilização de castanhas-do-Pará (*Bertholletia excelsa*) quebradas, e por isto rejeitadas para o comércio “in natura”, foi desenvolvido estudo sobre a conservação do óleo bruto, obtido por prensagem em mini-prensa.

Três lotes de óleo de castanha com qualidades diferentes T₁, com alto índice de acidez (IA, 5,85) e baixo índice de peróxido (IP, 3,06); T₂, baixo IA (2,57) e alto IP (7,59) e T₃ com baixo IA (2,90) e baixo IP (3,82), foram obtidos e armazenados por seis meses à temperatura ambiente em frascos de vidro âmbar. A estes óleos foi adicionado o antioxidante BHT, para avaliar a sua eficiência na conservação destes óleos brutos.

Em nenhum dos três tratamentos, a adição do antioxidante BHT ao óleo melhorou sua conservação.

Foi realizado ensaio acelerado para comparação de eficiência entre antioxidantes BHT (100 ppm), BHA (200 ppm) e TBHQ (200 ppm), adicionados ao óleo com baixo IA e IP. Os antioxidantes BHT e BHA não apresentaram efeito protetor, não diferindo da amostra controle. O TBHQ mostrou-se eficiente, mantendo o índice de peróxido em 3,43 enquanto nos demais tratamentos o IP atingiu 9,00.

Foi realizado novo teste de estufa que determinou ser 85 ppm a melhor dose de antioxidante TBHQ no óleo bruto de castanha-do-Pará, e 82,37 ppm a dose econômica, resultados muito próximos entre si e ambos bem abaixo do máximo permitido pela legislação, que é de 200 ppm.

OXIDATIVE STABILITY OF BRAZIL NUT

(*Bertholletia excelsa*) CRUDE OIL

Author: ERIKA MARIA ROEL GUTIERREZ

Adviser: Prof^o. Dr^a. MARISA A. B. REGITANO D'ARCE

SUMMARY

The present work was conducted in order to study the conservation of the oil from nuts broken during shelling and classification and therefore rejected. The oil was obtained by pressing in mini-expellers.

Three oils of different qualities T₁, of high acid value (AV, 5.85) and low peroxide value (PV, 3.06); T₂, low AV (2.57) and high PV (7.59) and T₃, low AV (2.9) and low PV (3.82) were produced and stored for six months at room temperature in amber glasses in order to evaluate the efficiency of BHT.

BHT was not efficient in any of the treatments.

An accelerated oxidation oven test was conducted for 120 hours for comparison of efficiencies among BHT (100 ppm), BHA (200 ppm) and TBHQ (200 ppm) added to oil (low AV and PV). BHT and BHA did not show any protective effect,

not differing from the control, while TBHQ efficiently kept PV at 3.43, much lower than 9.0 found in the others.

Another oven test was conducted and determined 85 ppm to be the best dosis for Brazil nut crude oil and 82.37 ppm, the economic dosis, both very close and much lower than allowed by legislation.

1. INTRODUÇÃO

A castanha-do-Pará ou castanha-do-Brasil é uma noz proveniente do fruto da castanheira do Pará (*Bertholletia excelsa*) planta da família das Lecitidaceas, uma árvore de porte majestoso encontrada em toda a região Amazônica.

O Brasil ocupa a privilegiada posição de produtor quase exclusivo da castanha-do-Pará, sendo os estados do Pará e Amazonas os maiores produtores.

A castanha-do-Pará tem reconhecido valor nutricional devido a sua composição em lipídios e proteínas de alto valor biológico, elevado teor vitamínico, rico em vitamina B₁ e quantidades apreciáveis de sais minerais (MENEZES, 1967).

A colheita dos frutos da castanheira, o ouriço, ocorre entre os meses de janeiro a abril. Estes ouriços caem ao chão, são recolhidos, abertos, as castanhas são retiradas de dentro e lavadas nos rios dentro de cestos. Nesta operação se separam as castanhas chochas que flutuam, das castanhas boas que afundam. Em seguida as castanhas são secas e armazenadas em paióis em condições precárias, até o momento de serem transferidas para um depósito particular ou, serem comercializadas.

O beneficiamento consiste em colocar as castanhas em imersão em água durante 8 a 10 horas e, em seguida, em água quente por 2 a 3 min; isto para facilitar

a retirada da casca sem quebrá-las. Em seguida as castanhas são secas até atingirem umidade inferior a 2% e embaladas a vácuo para exportação.

A produção de castanhas-do-Pará é extrativa, mas já está havendo um plantio racional com mudas enxertadas, espaçamentos convenientes, tratos culturais adequados e defesa fitossanitária para aumentar a produção.

As vinte mil toneladas de castanhas que são obtidas por ano no Brasil são quase totalmente exportadas para os Estados Unidos (em casca) e para o Reino Unido (descascadas). O consumo interno representa somente 1% da produção e é de castanhas "in natura". O óleo de castanha e os subprodutos não são fabricados em escala comercial. O óleo, geralmente, é obtido a partir das castanhas quebradas que não são aceitas no mercado externo.

Como regra geral, o óleo da castanha é obtido pela prensagem de castanhas que sofreram o processo de umedecimento e secagem (beneficiamento), mas quebraram-se em pedaços e, por isso, são desprezadas para o comércio "in natura". Sua qualidade tende a ser inferior, dada sua maior exposição ao ambiente.

Com material fornecido pela Cooperativa Xapuri no Acre ao Laboratório de Óleos do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial da ESALQ/USP, foi realizado este trabalho sobre a conservação do óleo bruto obtido por prensagem em mini-prensa, com a intenção de distribuí-lo regionalmente para consumo humano, visto que na região não há condições de fazer o refino deste óleo.

Para este estudo foi escolhido armazenar o óleo em frascos de vidro de cor âmbar, por ser uma embalagem reciclável e que fornece boa proteção contra a luz. A

utilização de embalagem retornável permitiria que a venda a varejo fosse feita em tambores, onde o consumidor recarregaria o vasilhame, evitando uma grande quantidade de lixo não reciclável na região.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a conservação do óleo bruto de castanha-do-Pará, identificar a melhor forma de proteção, já que existe perda de qualidade devido ao ranço durante o seu armazenamento. Nas pequenas unidades de extração no Norte do País, outro problema é facilmente encontrado; óleos recém-extraídos são adicionados aos já estocados nos tanques. Técnicas de manutenção da qualidade destes óleos foram estudadas, dentre elas o efeito do armazenamento em embalagens de vidro de cor âmbar e a adição de antioxidante sintético ao óleo bruto.

Através de teste acelerado em estufa foi possível, em etapa posterior, estudar o efeito de vários outros antioxidantes, em diferentes níveis, num curto espaço de tempo, e seleccionar o melhor antioxidante para óleo bruto de castanha e a sua dose mais econômica.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A Castanha-do-Pará

O endosperma das castanhas é rico em lipídios e proteínas, apresentando entre 60 e 70% de óleo e 15 e 20% de proteína. Por prensagem extrai-se o óleo e obtém-se a torta, podendo ser ambos consumidos, inclusive pelos habitantes das regiões produtoras de castanha. O óleo de castanha-do-Pará não é comercializado, apesar de ser comestível e apresentar semelhança com o de milho (NERY, 1969). Ele encerra alto teor em ácidos graxos insaturados, com predominância dos ácidos oléico e linoléico.

Segundo DURÃO (s. d.), o óleo de castanha-do-Pará tem sabor adocicado, de gosto agradável que, quando envelhecido em condições pouco ideais de armazenamento, torna-se amarelado e com cheiro de ranço. É considerado semi-sicativo, usado na alimentação e no fabrico de tintas, aproximando-se em suas qualidades, ao óleo de castanhas européias.

O óleo é líquido à temperatura ambiente, de cor amarelo-claro, com sabor e aroma agradáveis, característicos da castanha-do-Pará (PECHNIK et al., 1950).

Segundo PECHNIK et al. (1950) e ROSSELL (1991) o óleo da castanha-do-Pará apresenta densidade de 0,917-0,918 a 15°C; índice de refração de 1,458 a 1,464 a 25°C; ponto de fusão de 0 a -2°C; índice de saponificação de 192 a 202 mg KOH/g de óleo e índice de iodo de 97 a 109 mg iodo/100mg de óleo.

Os ácidos graxos poliinsaturados são mais facilmente oxidados a peróxidos do que os monoinsaturados, a baixa instabilidade do óleo de castanha quanto à oxidação pode ser atribuída aos seus 77,3% de ácidos graxos insaturados (41,2% de oléico e 36,1% de linoléico, segundo ASSUNÇÃO et al., 1984).

Segundo TATEO (1971), a amêndoa de castanha-do-Pará é de sabor agradável, contém boa quantidade de óleo de alto valor alimentar apresentando 13,80% de palmítico; 8,70% de esteárico; 31,40% de oléico e 45,20% de linoléico. Para ELIAS & BRESSANI (1961) o óleo de castanha apresenta também pequena quantidade de mirístico e palmitoléico.

A proporção de ácido graxo insaturado:saturado pode predizer a suscetibilidade à rancidez hidrolítica ou oxidativa embora, outros fatores como umidade, constituintes não glicerídicos e temperatura também influenciem nas mudanças da qualidade organoléptica da fração lipídica de nozes armazenadas. O estágio de maturação pode influenciar o conteúdo de óleo e a composição das nozes (BEUCHAT & WORTHINGTON, 1978).

Estudos biológicos feitos em ratos indicaram que o valor de digestibilidade do óleo de castanha e sua influência no crescimento são comparáveis aos vários óleos e gorduras utilizados na indústria de alimentos (ELIAS & BRESSANI, 1961).

2.2. Rancidez

Os lipídios são compostos instáveis, principalmente quando expostos à luz, calor e oxigênio. A estabilidade oxidativa é um importante parâmetro de qualidade de gorduras animais e óleos vegetais (LAUBLI & BRUTTEL, 1986). O ranço oxidativo é um dos fatores mais importantes que afetam a vida-de-prateleira de alimentos processados. Ácidos graxos insaturados são atacados pelo oxigênio produzindo peróxidos, que se decompõem em compostos menores e conferem odor desagradável (HASENHUETTL & WAN, 1992). Rancidez é o termo usado amplamente pela indústria de alimentos para descrever o aparecimento de "off flavors" gerados pela autooxidação (ANTUNES & CANHOS, 1982).

Dentre os fatores que afetam o início do desenvolvimento do ranço, ROBARDS et al. (1988) citam: grau de insaturação do óleo, tipo e concentração de antioxidante, presença de traços de metais e pró-oxidantes, oxigênio disponível, área superficial exposta, conteúdo de água, temperatura e grau de exposição à luz. KAYA et al. (1993) incluem também a transparência e a permeabilidade ao oxigênio do material da embalagem.

Existem dois tipos de rancidez, a hidrolítica e a oxidativa. A primeira refere-se à reação de hidrólise com a produção de ácidos graxos livres. Esta reação pode ser catalisada por lipases presentes em sementes oleaginosas e alimentos, ou produzidas por microrganismos. Também, pode ocorrer de forma não-enzimática, como nos processos de fritura, no qual a hidrólise se dá a altas temperaturas, produzindo ácidos

graxos livres (BARRERA-ARELLANO, 1993). A rancidez oxidativa, também chamada de autooxidação é, do ponto de vista da qualidade, a mais importante em óleos e gorduras.

Para ROBARDS et al. (1988), a rancidez hidrolítica não é tão importante em óleos contendo predominantemente ácidos graxos de cadeia longa, exceto quando estes são usados para fritura.

Segundo ROBARDS et al. (1988), foram Farmer e colaboradores, em 1946, os primeiros a propor a sequência de reações que compõem o processo de autooxidação dos lipídios (Figura 1). A autooxidação, via mecanismo de radicais livres, é um processo no qual o átomo de hidrogênio adjacente à dupla ligação é retirado do ácido graxo pela exposição à luz ou íons metálicos (iniciação). O radical livre combina-se com o oxigênio molecular e forma o radical peróxido (ROO.), que retira um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo insaturado formando um hidroperóxido (ROOH) e outro radical livre (propagação). Este processo termina (terminação) com os radicais livres combinando-se entre si e formando produtos estáveis que se acumulam no sistema. Quanto maior o número de duplas ligações nos ácidos graxos mais susceptível é o óleo à degradação oxidativa. As velocidades relativas de autooxidação do oleato, linoleato e linolenato são de 1:40-50:100, respectivamente com relação à absorção de oxigênio, e de 1:12:25 com relação à formação de peróxidos (SHAHIDI, 1995).

Iniciação **Propagação** **Terminação**

onde RH = ácido graxo

$R \cdot$ = radical de ácido graxo

$ROO \cdot$ = radical peróxido

$ROOH$ = hidroperóxido

Figura 1. Reação de autoxidação

No estágio final, os hidroperóxidos formados em quantidades cada vez maiores, decompõem-se em substâncias de menor peso molecular (aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos e hidrocarbonetos), os reais responsáveis pela inaceitabilidade dos produtos devido ao ranço. A reação de oxidação é ainda responsável pela formação de polímeros (compostos de alto peso molecular) que alteram a qualidade dos óleos e gorduras. Alterações na viscosidade e na eficiência do óleo como meio de transferência de calor, assim como a diminuição de sua estabilidade, são alguns dos efeitos da polimerização apontados por LILLARD (1983).

Os mecanismos propostos para decomposição dos hidroperóxidos são vários. GRAY (1978) apresenta o seguinte esquema geral (Figura 2):

Figura 2. Mecanismo de decomposição dos hidroperóxidos.

Os peróxidos afetam o valor nutricional das gorduras, com efeito danoso à saúde. Por outro lado, o consumidor normalmente rejeita os alimentos rançados devido a sua sensibilidade de paladar (YAGI, 1980).

Os aldeídos são fortes componentes responsáveis pelo "flavor" de ranço de óleos e gorduras. Os aldeídos são oxidados formando produtos terciários de oxidação incluindo ácidos graxos livres de baixo peso molecular (ROBARDS et al., 1988).

Segundo RAUEN-MIGUEL et al. (1992), a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras pode ser estimada utilizando testes acelerados, onde são empregados alto fluxo de oxigênio e temperaturas elevadas, favorecendo uma alteração mais rápida. Os autores observaram que no óleo de soja, com exceção do índice de iodo que diminuiu com o transcurso da reação, por causa da oxidação das duplas ligações, todos os demais índices apresentaram um aumento significativo mostrando a ocorrência de processos oxidativos. Os coeficientes de correlação obtidos entre o método Rancimat (teste acelerado) e os diferentes índices foram altos em todos os casos.

O Rancimat mede os ácidos voláteis formados pela oxidação em alta temperatura e presença de oxigênio, através da condutividade elétrica (REYNHOUT, 1991).

2.3. Qualidade do óleo e sua estabilidade

A estabilidade oxidativa, ou seja, a resistência à oxidação de óleos e gorduras, determina o comportamento futuro do produto, com respeito as suas características de qualidade e este comportamento depende, além da história do material, da composição deste, pois a presença de compostos antioxidantes ou pró-oxidantes, conteúdo de ácidos graxos insaturados, entre outros, afetam sua qualidade (BARRERA-ARELLANO, 1993).

A estabilidade de óleos comestíveis depende da qualidade inicial do óleo e do grau de proteção do sistema de embalagem. Além da qualidade do óleo, que é consequência da matéria-prima e do processo de industrialização, a sua composição em ácidos graxos, fosfolipídios, tocoferóis, dentre outros, também afeta sua resistência à autoxidação. A estabilidade de óleos e gorduras é bastante afetada pelo tipo de processamento utilizado. Nas etapas de refino, a clarificação e desodorização são as mais importantes, pois removem componentes já parcialmente oxidados do óleo, bem como pigmentos que atuam como ativadores do processo fotoxidativo (FARIA, 1994).

Segundo GORDON & RAHMAN (1991), a estabilidade do óleo é afetada pela presença de componentes menores que são, em parte, removidos durante o processamento. Os componentes menores, isolados de vários óleos vegetais, são ácidos graxos livres, monoglicerídios, fosfolipídios, compostos oxidados termicamente, tocoferóis ou outros compostos desconhecidos (YOSHIDA et al., 1992).

Por exemplo, a qualidade do óleo de soja refinado é influenciada pela qualidade do óleo bruto e da soja do qual o óleo foi extraído. Várias condições de pré e pós-colheita podem ser danosas à soja. Condições desfavoráveis na pré-colheita incluem adversidade de clima tais como chuvas de granizo, geada ou seca. Condições adversas pós-colheita incluem manejo impróprio, altas temperaturas de estocagem, umidade e transporte. Sob certas condições de estresse, podem ocorrer a dilaceração dos tecidos e a ativação de enzimas dentro dos tecidos da soja, resultando na diminuição da qualidade do óleo bruto extraído. A atividade enzimática é mais pronunciada em tecidos rompidos do que nos intactos (ADHIKARI et al., 1992).

Segundo DURÃO (s. d.), a alta temperatura e umidade, bem como a luz solar, favorecem o desenvolvimento da rancidez nas amêndoas das castanhas. Portanto, as condições de estocagem ideais devem proporcionar baixa temperatura, baixa umidade e redução ou ausência de exposição à luz.

Para YOKOYA et al. (1971), com o aumento da percentagem de amêndoas de castanha-do-Pará deterioradas, há o aumento na acidez do óleo extraído, indicando que, para a produção do óleo para fins culinários, as castanhas devem estar em bom estado de conservação. Entretanto, o aparecimento de uma leve camada de bolor na superfície das castanhas ou o uso das mesmas com até 20% de amêndoas deterioradas pareceu não prejudicar sensivelmente a qualidade do óleo extraído.

Segundo NAWAR (1985), a hidrólise das ligações éster nos lipídios pode ocorrer por ação de enzimas ou por efeito do calor e umidade, resultando na liberação de ácidos graxos livres. Quanto maior o teor de ácidos graxos livres, menor o tempo de indução do ranço, isto é, com o aumento da acidez há uma menor resistência à oxidação e vice versa. É provável que os grupos carboxílicos dos ácidos graxos livres atuem como catalisadores da oxidação. O aumento da acidez do óleo com o processo de maturação pode ser atribuído à ação das enzimas hidrolíticas as quais são ativadas com a maturação do fruto (KIRITSAKIS & TSIPELI, 1992).

A presença de ácidos graxos livres em óleos e gorduras pode aumentar a incorporação de traços de metais, como ferro e cobre, provenientes dos equipamentos ou tanques de armazenamento. Estes metais, por sua vez, aumentam a velocidade da oxidação lipídica por aceleração da decomposição dos hidroperóxidos, por reação direta

com o substrato não oxidado ou por ativação do oxigênio molecular (triplete) formando oxigênio singlete (NAWAR, 1985).

O processo de refino não afeta os triglicerídios do óleo mas remove materiais, que ocorrem naturalmente, como gomas, fosfolipídios, metais pró-oxidantes, pigmentos, tocoferóis e outros insaponificáveis e ácidos graxos livres. Os óleos brutos tem boa estabilidade oxidativa e podem ser armazenados por longos períodos de tempo, se forem protegidos do ar, umidade e altas temperaturas; já os óleos refinados são menos estáveis e são mais sujeitos à deterioração do “flavor” (MOUNTS, 1985). Esta perda de estabilidade no refino alcalino reflete o importante papel dos fosfolipídios no melhoramento da estabilidade oxidativa de óleos brutos tanto por complexar íons metálicos como por participar de outras ações antioxidantes secundárias (GORDON & RAHMAN, 1991). Sabe-se que a fosfatidiletanolamina é conhecida por ter efeito sinergista com vários antioxidantes (GORDON & MURSLI, 1994).

Segundo ADHIKARI et al. (1992), o aumento na temperatura de estocagem produziu significativo aumento no teor de ácidos graxos livres do óleo de soja. O controle da umidade e tempo de extração do grão pode afetar o nível de acidez livre no óleo bruto. O efeito pró-oxidante da adição de ácidos graxos em óleo de soja refinado foi observado no estágio inicial de aquecimento. O efeito foi mais intenso com ácidos graxos de cadeia curta do que com os de cadeia longa. MYSTRY & MIN (1987) verificaram que o grupo carboxílico dos ácidos graxos livres pode apresentar atividade pró-oxidante em óleos de soja refinado, acelerando o processo de ranço, mesmo se tratando de ácidos graxos saturados livres.

Em geral, a taxa de quebra (fissão da molécula) de ácidos graxos está relacionada com o número de duplas ligações na molécula de cadeia carbônica. O aumento no número de duplas ligações está diretamente relacionado com o aumento na taxa de oxidação (YOSHIDA et al., 1992).

QUINTEIRO & VIANNI (1995) estudaram a estabilidade oxidativa do óleo bruto de soja, extraído industrialmente por prensagem a frio (OB1), do óleo de soja bruto extraído em laboratório com hexano a frio (OB2), do óleo de soja degomado (OD), do óleo de soja refinado (OR) e do óleo de soja refinado e reclarificado em laboratório (ORR) e verificaram que a ordem da estabilidade dos óleos foi a seguinte: $OB2 > OB1 > OD > OR > ORR$. Ao estudarem a adição de fosfolipídios e tocoferóis ao óleo reclarificado verificaram aumento da estabilidade oxidativa. Entretanto, a adição combinada de fosfolipídios e tocoferóis não resultou em efeito sinérgico considerável. Os óleos brutos foram mais resistentes ao desenvolvimento do processo de rancidez autoxidativa do que os óleos refinados. O óleo refinado reclarificado foi o menos estável devido ao seu baixo teor em tocoferóis e fosfolipídios.

TURATTI & RAUEN-MIGUEL (1994) estudaram a estabilidade oxidativa do óleo de girassol obtido por prensagem em mini-prensa de capacidade média de 40 kg/h. O valor de peróxido do óleo bruto demorou 150 dias para atingir o valor máximo permitido pela legislação brasileira e só após os 150 dias houve aceleração na redução do período de indução. O índice de acidez não variou, demonstrando que o óleo não sofreu hidrólise durante o armazenamento. As autoras concluíram que o óleo bruto de girassol pode ser armazenado por um período mínimo de 100 dias.

A fotoxidação do óleo de soja foi determinada por NEFF et al. (1993) e correlacionada com a composição do triacilglicerol e sua estrutura. Para isso, triacilglicerídios foram fotoxidados à temperatura ambiente sob luz fluorescente. A estabilidade do óleo de soja está correlacionada negativamente com o conteúdo de ácido linolênico e positivamente com o conteúdo de ácido oléico no triacilglicerol.

Segundo BONVEHI & COLL (1993), a estabilidade está correlacionada com a porcentagem de ácido linoléico em avelã em casca. Os autores obtiveram coeficientes de correlação de $r = 0,976$ (variedade Negret) e $r = 0,836$ (mistura de variedades).

TANGO et al. (1977) estudaram a estabilidade do óleo de castanha-do-Pará refinado, em relação aos óleos de amendoim, algodão e arroz, na fritura de batata à temperatura de 183°C. O óleo de castanha foi o menos estável, comparado com os outros, porém foi o que apresentou o maior índice de peróxido no começo do ensaio. A estabilidade do óleo de castanha-do-Pará a altas temperaturas poderia ter sido melhorada pela adição de antioxidante ou misturando-o em partes iguais com óleo de amendoim ou de algodão.

2.4. Antioxidantes

Como já foi mencionado, a reação em cadeia da autoxidação dos glicerídios é iniciada e propagada pela formação de radicais livres e, portanto, a remoção

ou inativação dos radicais livres de ácidos graxos ou de peróxidos deve retardar a oxidação dos óleos e gorduras nos estágios iniciais. Esta é a função dos compostos antioxidantes.

Antioxidantes são definidos como substâncias utilizadas para conservar alimentos, retardando sua deterioração, rancidez ou descoloração devido à oxidação. Agem contra a rancidez e, numa extensão menor, contra a polimerização, porém, não atuam sobre a reversão e hidrólise dos glicerídeos (GUINONES, 1995).

DUGAN (1961) considera que existem duas funções básicas dos antioxidantes: inibir a formação e decompor os peróxidos formados pela reação de oxidação. Como inibidores, agem como doadores de hidrogênio ao radical livre oxidado, quebrando a reação em cadeia e produzindo compostos inertes. Também é possível que o antioxidante seja oxidado diretamente pelo oxigênio. É o caso do tocoferol, que é parcialmente oxidado a tocoquinona (ANTUNES & CANHOS, 1982).

Os antioxidantes sinérgicos são utilizados para reforçar ou prolongar a ação dos antioxidantes sintéticos, pois quando usados isoladamente têm pouca atuação. Segundo ANTUNES & CANHOS (1982), os antioxidantes sinérgicos agem de forma a regenerar o antioxidante primário.

Para GUINONES (1995), metais como ferro e cobre tem um importante papel como catalisadores nas etapas de iniciação e propagação da reação. A minimização da presença destes metais, pela utilização de agentes quelantes juntamente com os antioxidantes, inativa o efeito pró-oxidante destes metais. O ácido cítrico é comumente utilizado para este propósito, agindo em sinergia com o antioxidante.

Uma das principais razões da ineficiência de certos antioxidantes é a sua dispersão incompleta no produto. Para a seleção do melhor antioxidante, devem ser considerados: sua eficiência sob as condições de armazenamento e comercialização do produto; a não contribuição de "off flavors" ou odores desagradáveis aos produtos nos quais são empregados; economicidade; suas características de solubilidade e dispersibilidade, devendo ser compatíveis com os produtos aos quais serão adicionados e não devem ser empregados como artifício para mascarar os efeitos do armazenamento, manuseio e processamento inadequadamente conduzidos. A utilização de proporções inadequadas de antioxidantes também pode contribuir para o fracasso na inibição da oxidação. As concentrações máximas são definidas pela legislação competente e, normalmente, representam os níveis de maior eficácia obtida. Também é importante o momento do processamento em que são aplicados. Antioxidantes primários, naturalmente presentes no óleo, são removidos facilmente durante as etapas de refino (neutralização, clarificação e desodorização), mas a demora na aplicação do antioxidante pode ser causa de perda de estabilidade (ANTUNES & CANHOS, 1982).

O importante é adicionar o antioxidante o mais cedo possível durante a produção ou no produto acabado pois, depois de rancificados, os óleos não são melhorados com a adição deles.

A legislação brasileira para óleos e gorduras permite a utilização dos antioxidantes BHA (hidroxibutilanisol) na proporção máxima de 0,02g/100g de óleo; BHT (hidroxibutiltolueno) no valor máximo de 0,01g/100g de óleo; TBHQ (terc-

butilhidroquinona) na proporção máxima de 0,02g/100g de óleo e 0,01% de ácido cítrico, valores estes atualizados pela ABIA até 15/3/1990 (BRASIL, 1991).

Antioxidantes naturais como tocoferóis, ácido cítrico, ácido ascórbico, lecitina, compostos fenólicos e vitamina A previnem a oxidação de lipídios por reagirem com os radicais livres formados (LILLARD, 1983).

No óleo das nozes foram encontrados de 20 a 30 mg de tocoferóis por 100g, teor semelhante ao encontrado em amendoim, pecãs, amêndoas e avelãs. Eles proporcionaram proteção contra a oxidação nas primeiras 200 horas; a proteção não foi mais ampla por causa da elevada insaturação dos ácidos graxos, responsáveis pela baixa estabilidade do óleo. Nas nozes em pedaços, os antioxidantes naturais ofereceram pouca proteção contra a autooxidação, especialmente quando a película das nozes foi quebrada ou soltou-se (TAPPEL et al., 1957).

MELO & MANCINI FILHO (1991) observaram que a castanha-do-Brasil contém antioxidantes naturais no seu extrato metanólico. Para medir a oxidação, empregou-se o método espectrofotométrico pela decomposição do β -caroteno e o método químico, determinando-se o índice de peróxido e o teor de malonaldeído em óleos submetidos à oxidação acelerada em estufa. Duas frações do extrato metanólico obtidas em coluna cromatográfica apresentaram reação positiva para os compostos fenólicos e ação sinérgica, quando associados ao antioxidante sintético BHT.

McMULLEN et al. (1991) estudaram o efeito de vários níveis do antioxidante ascorbil palmitato (AP) e de BHA/BHT no óleo refinado de canola, a fim de elevar a estabilidade durante o período de armazenamento. Foi realizado o teste acelerado

em estufa (65°C por 16 dias) com análises químicas e sensoriais periódicas. Concluiu-se que AP (100 ou 200 ppm) teve um efeito limitado, enquanto que o BHA/BHT foi ineficiente. Apesar do seu poder antioxidante, o AP apresenta um inconveniente: é pouco solúvel em óleos e deve ser incorporado na forma de uma solução em etanol a 5%, o que traz dificuldades para a difusão do seu uso pelos pequenos produtores.

Para GORDON & MURSI (1994), o método Rancimat subestima a estabilidade oxidativa de óleos contendo BHT, devido à volatilidade do antioxidante, o que reduz o período de indução.

WARNER et al. (1989) ao estudarem a estabilidade oxidativa dos óleos de soja, girassol e canola notaram diferenças na estabilidade do óleo de canola com e sem ácido cítrico na presença de luz. Isto deve ser decorrente da presença de constituintes menores como metais. Também observaram que o óleo de soja adicionado de ácido cítrico foi menos estável na presença de luz que todos outros óleos, com exceção do óleo de canola sem ácido cítrico, apesar do seu maior teor de ferro.

Segundo GORDON & RAHMAN (1991), a adição de 50-200 ppm de α -tocoferol no óleo bruto de coco não melhorou a sua estabilidade, indicando que, possivelmente, o nível de tocoferóis naturalmente presentes no óleo seja aproximadamente a concentração ótima necessária para manutenção do óleo bruto. Este fenômeno também já foi observado em outros óleos.

JUNG & MIN (1990) estudaram o efeito da adição de 0, 100, 250, 500 e 1000 ppm de α , γ e δ tocoferol na estabilidade oxidativa de óleo de soja refinado armazenado no escuro a 55°C e observaram através do valor de peróxido que os

tocoferóis individualmente agem como antioxidante ou pró-oxidante dependendo da concentração. A 500 ppm, o α -tocoferol age como pró-oxidante e o γ -tocoferol não tem efeito notável, mas o δ -tocoferol age como antioxidante. Os tocoferóis tem efeito sinérgico com fosfolipídios aumentando a estabilidade oxidativa nos óleos.

Os tocoferóis que atuam como antioxidante natural, são perdidos em cada estágio do processamento com perda total de 31-47%, durante o processamento de óleo de soja e 94% durante o processamento de óleo de coco. Fosfolipídios e íons metálicos são principalmente removidos durante a degomagem (GORDON & RAHMAN, 1991).

2.5. Embalagens

A função principal da embalagem é a de oferecer proteção e aumentar a vida-de-prateleira do alimento, devendo atuar sobre os catalisadores das reações que induzem à rancidez oxidativa nos óleos. A embalagem deve apresentar uma boa barreira ao oxigênio, à umidade e às radiações luminosas e quanto maior for a insaturação dos lipídios, maior deverá ser a proteção oferecida pelo sistema de embalagem. A adequação e eficiência do sistema (óleo/embalagem/ambiente) é que irá determinar a estabilidade do produto (FARIA, 1991).

Segundo ESPINOZA-ATENCIA & FARIA (1994), a sensibilidade à luz depende de vários fatores como a intensidade, comprimento de onda, tempo de

exposição, tipos e quantidades de ácidos graxos presentes no alimento, espectro de transmissão da luz na embalagem, concentração de oxigênio, temperatura, entre outros.

Sabe-se que a luz determina um papel importante não apenas na estabilidade do "flavor" dos óleos vegetais e outras gorduras insaturadas, mas também na destruição de pigmentos e vitaminas (SATTAR & deMAN, 1975). Quanto maior for a frequência, maior será a energia da fonte de luz. A radiação ultravioleta (UV) induz maior grau de oxidação por ter maior frequência. O mecanismo de fotoxidação é diferente do mecanismo que ocorre na autooxidação clássica, com formação de radicais livres. Na presença de radiação ocorre a formação do oxigênio "singlet", 1500 vezes mais reativo que o oxigênio normal ("triplet"). O singlete é formado pela ação do UV e, portanto, óleos em embalagens transparentes que ficam expostos à luz têm na fotoxidação a principal reação e uma vida-de-prateleira menor (FARIA, 1991).

Segundo BEKBÖLET (1990), o efeito deteriorativo da luz em óleos, gorduras e alimentos contendo gorduras é conhecido desde 1899. Koo & Kim¹ (1971) citados por BEKBÖLET (1990) estudaram o efeito da luz do sol, luz incandescente e luz fluorescente em óleos de soja. A luz do sol mostrou o maior efeito de oxidação, com o maior índice de peróxido. A luz fluorescente também foi promotora de oxidação.

¹KOO, J.H. & KIM, D.H. Effect of sunlight and incandescent fluorescent and ultraviolet light on the oxidation of edible soybean oil. *Journal Food Science and Technology, Korean*, 3:178-184, 1971 apud BEKBÖLET, M. Light effects on food. *Journal of Food Protection, Baltimore*, 53(5):430-440, 1990.

A luz solar tem 6,1% de UV em sua composição espectral, e a luz fluorescente somente 0,5%: por isto a luz solar é mais prejudicial e deve ser evitada (Gachter & Muller² citados por ESPINOZA-ATENCIA & FARIA, 1994).

Vidros transparentes e plástico de polietileno foram usados como materiais de embalagens no estudo do azeite de oliva por KIRITSAKIS & DUGAN (1984). As embalagens de vidro protegeram mais o azeite de oliva da oxidação que as embalagens de polietileno. Essas duas embalagens recobertas com folha de alumínio apresentaram resultados melhores que as sem cobertura.

KAYA et al. (1993) estudaram o efeito das embalagens de polietileno tereftalato (PET), vidro transparente e vidro de cor âmbar na oxidação de óleo de girassol e oliva expostos à luz fluorescente a 10 e 20°C. As amostras de óleo nas embalagens de PET tiveram uma menor estabilidade que as amostras armazenadas em ambos os vidros. A diferença foi mais pronunciada a 20°C para óleo de girassol armazenado em PET e em vidro âmbar.

A lata de aço é indicada por oferecer resistência mecânica, física e química, dando a melhor garantia de conservação do óleo vegetal por protegê-lo contra os raios de luz, evitando o aumento de peróxidos (A LATA contra o plástico, 1993).

²GACHTER, R & MULLER, H. *Plastics additives handbook*. Hanser Publ., Munich, 1987, p.97-192 apud ESPINOZA-ATENCIA, E.J. & FARIA, J.A.F. Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. *Óleos e Grãos*, São Paulo, (19):44-51, 1994.

Todavia, por não ter transparência, não mostra a qualidade e quantidade do produto para o consumidor, e pode encarecer o produto no varejo.

SATTAR & deMAM (1975) observaram um decréscimo real nas taxas de oxidação com o aumento dos comprimentos de onda da luz incidente. A questão sobre quais os comprimentos de onda são responsáveis pelos danos atribuídos à luz ainda não tem solução mas para BEKBÖLET (1990), embalagens de materiais que transmitem comprimentos de onda entre 490nm e 589,5nm, que correspondem ao azul-esverdeado, verde e amarelo, podem proteger os óleos contra o desenvolvimento do ranço.

FARIA & ESPINOZA-ATENCIA (1993) verificaram que a temperatura influi pouco na fotoxidação quando a embalagem não possui proteção à luz; naturalmente a qualidade inicial do óleo vegetal é de grande importância. A taxa de fotoxidação depende das características de transmissão, absorção e refletância da embalagem e do produto e o tempo de exposição é um importante fator a ser considerado.

A transmissão da luz UV é bastante intensa nos filmes de polietileno (PE), polipropileno (PP) e cloreto de polivinila (PVC), na ordem de 80%, entretanto, os filmes de polietileno tereftalato (PET) absorvem os raios UV abaixo de 300 nm (ESPINOZA-ATENCIA & FARIA, 1994).

O vidro, apesar de seu alto custo e peso elevado, é uma alternativa de embalagem para óleos comestíveis, para mercados que exigem naturalidade e conservação ecológica, devido a sua reciclabilidade. Sua barreira à luz pode ser melhorada mediante uma adequada pigmentação ou com rótulos que podem diminuir a área de exposição. A cor âmbar, produzida por pigmentos de carbono e enxofre, oferece uma proteção

adequada e tem uma capacidade para filtrar os raios UV (Pearson³ citado por ESPINOZA-ATENCIA & FARIA, 1994).

SATTAR et al. (1990) estudaram o armazenamento de óleos de frutos secos (amendoim, pinhão, nozes e amêndoas) em diferentes embalagens à temperatura ambiente e expostos à luz fluorescente. Observaram que a formação de peróxidos aumentou com a exposição à luz. A maior elevação foi notada no óleo de nozes, seguida pelo óleo de pinhão, amendoim e amêndoas. O teste foi realizado com a utilização de embalagens de vidro transparente e âmbar. O óleo de nozes exposto à luz fluorescente apresentou índice de peróxido 55,1; o conservado em vidro transparente, 40; em vidro âmbar, 10,1 e o não exposto, 8,2. Os diferentes índices de peróxidos entre os tipos de óleo foram atribuídos à ação dos antioxidantes naturais e pigmentos. Os autores verificaram que o vidro âmbar ofereceu melhor proteção, pois o vidro transparente transmite a luz incidente nos comprimentos de onda entre 300 e 1100nm, enquanto que o âmbar transmite somente comprimentos de onda entre 500 e 1100nm, impedindo a transmissão de luz em 14%.

Amostras de óleo de canola adicionadas de antioxidantes foram avaliadas quanto a sua resistência oxidativa e ao tempo de exposição à luz fluorescente (7500 lux). Observou-se que os índices de peróxido e TBA cresceram com o tempo (em horas) de exposição à luz (McMULLEN et al., 1991).

³PEARSON, H.R. Glass technology. Publishing Co. USA. 1983, p.340. apud ESPINOZA-ATENCIA, E.J. & FARIA, J.A.F. Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. Óleos e Grãos, São Paulo, (19):44-51, 1994.

NKPA et al. (1992) estudaram a eficácia de embalagens de metal, de vidros âmbar, verde e transparente e de plástico (poliuretano), bem como o filme de polietileno (PE) na conservação do óleo bruto de palma. Foram medidos os índices de peróxido nas embalagens com óleo deixadas sob luz solar e em lugares escuros. Concluíram que a embalagem metálica foi a que ofereceu maior proteção, o filme de PE não foi recomendado e os vidros âmbar e verde se mostraram como ótimas alternativas para a lata metálica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O óleo bruto de castanha-do-Pará foi obtido por prensagens de três lotes de castanhas descascadas e quebradas, sendo 2 lotes enviados pela Cooperativa Xapuri no Acre, e o terceiro lote adquirido anteriormente no comércio e que se encontrava armazenado no Laboratório de Óleos do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (castanha velha), todos acondicionados em embalagens à vácuo. A prensagem foi realizada em miniprensa ENG-50 da ENGEO, produzida pela Turbomix de Ribeirão Preto (Figura 3), com capacidade máxima de 70 kg/h.

Para a extração do óleo, as castanhas foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu num umedecimento e aquecimento.

Cada lote de castanhas produziu um óleo de qualidade distinta do outro. Os óleos brutos decantados e filtrados, foram utilizados como tal nos ensaios descritos a seguir.

Figura 3. Mini-prensa ENG-50 da ENGEO.

3.1. Ensaio A: Estabilidade oxidativa dos óleos brutos

No ensaio A, os três tipos de óleo bruto de castanha adicionados ou não de antioxidantes, foram acondicionados em frascos de vidro ref. "linha redondo leve", de cor âmbar, 200 ml de capacidade, com diâmetro externo de 57 mm e altura de 130mm com tampa plástica rosqueável e batoque adquiridos da firma Frascolex Ind. e Com. Ltda.

Controles - apenas os óleos brutos T₁, T₂ e T₃:

- T₁ - óleo bruto (castanha velha) com alto índice de acidez e baixo de peróxido.

- T₂ - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido.

- T₃ - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido.

Tratamentos com a adição de antioxidante e agente sinérgico - T_{1a}, T_{2a} e T_{3a}.

- T_{1a} - óleo bruto T₁ com 0,01% de Ionol (BHT) e 0,01% de ácido cítrico.

- T_{2a} - óleo bruto T₂ com 0,01% de Ionol (BHT) e 0,01% de ácido cítrico.

- T_{3a} - óleo bruto T₃ com 0,01% de Ionol (BHT) e 0,01% de ácido cítrico.

Estes frascos foram armazenados pelo período de 6 meses à temperatura ambiente em lugar ventilado e fresco. As análises químicas foram realizadas a cada 7 dias, nos primeiros 28 dias e nos cinco meses restantes, a cada vinte e oito dias até completar 180 dias de armazenamento. Cada tratamento teve três repetições e as análises foram feitas em triplicata, exceto a composição em ácidos graxos e a determinação do período de indução.

No óleo bruto foram realizadas as seguintes análises:

3.1.1. Índice de acidez (IA): foi feito segundo as normas da AOCS (1993), com a dissolução de amostras de 5 g de óleo em álcool etílico a quente (60-65°C) e posterior titulação com solução de hidróxido de sódio padronizada. O ponto de viragem foi verificado com adição do indicador fenolftaleína e o resultado obtido através da fórmula:

$$IA = \frac{\text{ml gastos} \times 56,1 \times N}{\text{peso amostra (g)}} = \text{mg KOH/g óleo}$$

N = normalidade da solução de hidróxido de sódio.

3.1.2. Índice de peróxido (IP): verificado segundo as normas da AOCS (1993), através da dissolução de amostras de 5 g de óleo em solução de ácido acético e clorofórmio (3:1) e adição de solução de iodeto de potássio saturada e água destilada. A seguir titulou-se com solução de tiosulfato de sódio e o volume gasto, após adição de

goma de amido, forneceu a concentração em peróxidos em meq O₂/1000 g de amostra (a) através da fórmula:

$$IP = \frac{N \times (a - b)}{\text{g amostra}} \times 1000$$

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

3.1.3. Índice de iodo (II): consistiu na adição de solução de Wijs a amostras de 0,2g de óleo dissolvidas em tetracloreto de carbono. Após adição de KI e água destilada, a amostra foi titulada com tiosulfato de sódio de normalidade conhecida. Pela diferença entre o volume gasto na amostra (a) e no controle (b), obteve-se o número de mg de iodo absorvido por 100 mg de óleo, o que indica a quantidade de duplas ligações presentes. (AOCS, 1993).

$$II = \frac{(b-a) \times 12,69 \times N}{\text{peso da amostra (g)}} = \text{mg I/100 mg óleo}$$

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

3.1.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta: determinada espectrofotometricamente nos comprimentos de onda de 232 onde mede os dienos conjugados e a 270nm onde se determina os trienos insaturados, aldeídos e cetonas, conforme a recomendação da IUPAC (1979). Os resultados expressos em extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) são dados pela fórmula:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A_1}{C \times D}$$

Sendo: A_1 = medida da absorbância no comprimento de onda

C = concentração da solução em g/100 ml de solução

D = comprimento da célula (1 cm)

3.1.5. Valor de p-anisidina: mede os aldeídos contidos no óleo. O método (IUPAC 1979) consiste na dissolução de 0,5 a 4 g de óleo em 25 ml de hexano, e leitura da absorbância em espectrofotometro a 350 nm. Uma alíquota de 5 ml é retirada e colocada para reagir por 10 min no escuro com 1ml de solução de p-anisidina (0,25% w/v) e nova leitura foi feita. O resultado foi obtido através da seguinte fórmula:

$$V.A. = \frac{25 (1,2 A_s - A_b)}{\text{Peso}}$$

Onde: V.A = Valor de p-anisidina

A_s = Absorbância da solução de óleo após reação com anisidina.

A_b = Absorbância da solução de óleo antes da reação com anisidina.

P = peso da amostra (g)

Segundo recomendação de LIST et al. (1974), 4g de amostra devem ser pesadas para óleos brutos com baixo nível de oxidação.

Os índices de peróxido, p-anisidina e exame espectrofotométrico no ultravioleta quantificam diferentes compostos formados pela reação de oxidação, desta maneira foram obtidos resultados sobre o desenvolvimento do processo oxidativo do óleo e da alteração de sua estabilidade.

3.1.6. Determinação do período de indução

A determinação do período de indução (método AOCS, 1993) foi feito pelo Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada do Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, que utilizou o aparelho Metrohm Rancimat modelo 679 nas seguintes condições:

- Temperatura de 110°C
- Fluxo de ar de 10 l/h
- 5,0 g de amostra

Este aparelho consegue determinar rapidamente o período de indução dos óleos e por conseguinte a sua estabilidade oxidativa, mediante a oxidação acelerada de amostras e registro constante da condutividade elétrica da água de coleta dos compostos voláteis formados durante a reação. Portanto, quanto maior o valor obtido (em horas), maior a estabilidade do óleo.

3.1.7. Composição em ácidos graxos

Para se determinar a composição em ácidos graxos as amostras foram metiladas segundo o método de HARTMAN & LAGO (1973) para análise em

cromatógrafo a gás da Pye Unicam modelo PU 4550 (Philips), com detector de ionização de chama, usando coluna capilar de sílica fusa Chrompack WCOT 50m X 0,25mm, com fase estacionária CP-Sill 88 df:0,2 μ m. As temperatura do injetor, detector e da coluna foram de 270°C, 300°C e 180°C respectivamente. Os picos foram registrados em integrador e comparados com os padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Esta análise foi realizada no tempo 0, 84 e 184 dias para verificar a ocorrência de possíveis mudanças na composição durante o armazenamento.

3.1.8. Análise estatística

O ensaio A foi planejado considerando-se um delineamento fatorial (6 tratamentos x 11 tempos) inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados foram analisados pelo teste F e pelo teste de Tukey ao nível de 1% de significância, utilizando o programa SANEST (Sistema de Análise Estatística).

3.2. Ensaio B: Teste de estufa (62,8°C por 120 horas)

Diante dos resultados obtidos no ensaio A, quanto à eficiência do antioxidante utilizado, foi realizado um ensaio acelerado testando a eficiência de outros antioxidantes no óleo bruto.

O ensaio B consistiu em um teste acelerado, teste de estufa adaptado do Schaal Oven Test descrito por Joyner & McIntyre⁴ (1938) apud McGINLEY (1991). Utilizou-se o óleo de castanha com baixa acidez e baixo peróxido que ficou armazenado em congelador desde a extração do óleo. Os antioxidantes utilizados foram BHT-100 ppm (hidroxibutiltolueno), BHA-200 ppm (hidroxibutilanisol) e TBHQ-200 ppm (terc-butilhidroquinona), comparados a um controle sem adição de antioxidante.

Este ensaio foi desenvolvido utilizando-se frasco de vidro, linha “snap cap” para drágeas, transparente, com capacidade de 30 ml, sem tampa, tendo 30mm de diâmetro externo e 62mm de altura, adquiridos da firma Frascolex Ind. e Com. Ltda. no lugar do “beaker” como recomenda o método. O ensaio foi realizado no período de 120 horas, sendo que a cada 24 horas retiraram-se três amostras de cada tratamento para a realização das seguintes análises:

3.2.1. Índice de acidez, segundo as normas da A.O.C.S. (1993);

3.2.2. Índice de peróxido, de acordo com o método da A.O.C.S. (1993);

3.2.3. Índice de iodo, de acordo com as normas da A.O.C.S. (1993);

⁴ JOYNER, N.T. & MCINTYRE, J.E. Oil and Soap, 15:184-6, 1938. apud McGINLEY, L. Analysis and quality control for processing and processed fats. In: ROSSELL, J.B. & PRITCHARD, J.L.R. Analysis of oilseeds, fats and fatty foods. London, Elsevier, 1991. cap.10, p.465-466.

3.2.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta nos comprimentos de onda 232 e 270nm, de acordo com método da IUPAC (1979).

3.2.5. Análise estatística

O ensaio B foi planejado, considerando-se um delineamento fatorial (4 tratamentos x 6 tempos) inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados foram analisados pelo teste F e pelo teste de Tukey ao nível de 1% de significância, utilizando o programa SANEST (Sistema de Análise Estatística).

3.3. Ensaio C: Dose ótima e econômica de antioxidante

Pelos dados obtidos no ensaio B, foi realizado um ensaio com os antioxidantes que apresentaram o melhor efeito, visando obter valores para dose ótima e econômica de antioxidante.

Neste ensaio utilizou-se óleo de castanha-do-Pará com índice de peróxido de 4,07 meq O_2 / 1000g de óleo, adicionado de antioxidante TBHQ e BHT nas doses crescentes de 0, 25, 50, 75 e 100 ppm.

O ensaio foi conduzido em frascos de vidro transparente com capacidade de 30 ml, utilizados no ensaio B, contendo óleo com as diferentes doses dos antioxidantes, e que permaneceram por um período de 120 horas em estufa a 62,8°C, nas mesma condição do ensaio B.

Cada tratamento teve três repetições. Após o período de 120 horas, os frascos foram retirados da estufa para a realização da análise de índice de peróxido.

3.3.1. Análise estatística

Os resultados de índice de peróxido obtidos no ensaio C foram trabalhados estatisticamente utilizando o programa SANEST (Sistema de Análise Estatística) para obtenção das curvas de regressão dos antioxidantes.

A partir da análise de regressão polinomial obteve-se a equação de maior grau significativa válida para o intervalo de 0 a 100 ppm. Esta equação forneceu a melhor dose de antioxidante.

A dose econômica (D.E.) foi obtida através da fórmula descrita por GOMES (1990) e apresentada abaixo:

$$D.E. = \frac{(\text{Preço óleo/Preço antioxidante}) - b}{2 \times a}$$

onde: a e b são valores da curva de regressão obtida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ENSAIO A: Estabilidade oxidativa dos óleos brutos

4.1.1. Índice de acidez

O índice de acidez quantifica os ácidos graxos livres presentes no óleo resultantes em sua maior parte da hidrólise dos triglicerídios. Os resultados obtidos no ensaio estão apresentados na Tabela 1.

Através da análise estatística verificou-se que o índice de acidez não apresentou diferença significativa entre os tratamentos com e sem antioxidante, excetuando os dados dos tratamentos 2, 2a e 3, 3a no 14º dia, indicando que não houve efeito da adição do antioxidante sobre o índice de acidez. Este fato confirma observação de GUINONES (1995), de que os antioxidantes não previnem a hidrólise dos triglicerídios.

Os tratamentos 1 e 1a (castanha velha) foram os que apresentaram maior acidez, aliás, desde o início, devido à idade e tempo de armazenamento do óleo.

Enquanto os demais tratamentos tiveram uma variação entre os valores de 2 e 3 mg KOH/g de óleo.

Tabela 1. Índice de acidez (mg KOH/g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

<i>Tempo</i> (dias)	<i>trat. T1</i>	<i>trat. T2</i>	<i>trat. T3</i>	<i>trat. T1a</i>	<i>trat. T2a</i>	<i>trat. T3a</i>
0	5,85 a	2,57 c	2,90 b	5,74 a	2,43 c	2,82 b
7	5,91 a	2,47 c	2,94 b	5,91 a	2,44 c	2,87 b
14	5,66 a	2,39 d	2,86 b	5,62 a	2,10 e	2,57 b
21	5,43 a	2,14 c	2,58 b	5,47 a	2,20 c	2,63 b
28	5,49 a	2,18 c	2,66 b	5,49 a	2,20 c	2,69 b
56	5,76 a	2,39 c	2,87 b	5,76 a	2,46 c	2,92 b
84	5,77 a	2,48 c	2,89 b	5,81 a	2,49 c	2,95 b
112	5,85 a	2,47 c	2,91 b	5,88 a	2,51 c	2,99 b
140	5,96 a	2,51 c	2,99 b	5,97 a	2,52 c	2,97 b
168	6,03 a	2,57 c	3,04 b	6,01 a	2,57 c	3,09 b
184	6,06 a	2,54 c	3,05 b	5,90 a	2,64 c	3,08 b
média	5,80 a	2,43 c	2,88 b	5,78 a	2,41 c	2,87 b

Coefficiente de Variação: 1,65%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido

T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido

T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido

T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

O índice de acidez variou pouco no decorrer do ensaio, um comportamento comum a todos os tratamentos, havendo pequena queda até 14º dia e depois elevação também pequena até o final do ensaio. Isto deixa indicações de que a hidrólise do óleo nesse período de 6 meses quase não ocorreu (Figura 4) e que o índice de acidez não é recomendado como parâmetro para acompanhar o processo oxidativo.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 4. Índice de acidez dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

TURATTI & RAUEN-MIGUEL (1994) estudando a estabilidade oxidativa do óleo de girassol extraído em mini-prensa, também observaram que durante o armazenamento não houve hidrólise.

Uma explicação para este fato é que a rancidez hidrolítica segundo ROBARDS et al. (1988), não é tão importante em óleos contendo predominantemente ácidos graxos de cadeia longa. Como o óleo de castanha-do-Pará tem predominância desses ácidos graxos, isto explicaria o fato de não ter havido um grande aumento no valor de índice de acidez.

Outro ponto a ser destacado, é a boa barreira da embalagem de vidro à passagem de vapor d'água, um dos fatores que influenciam o processo de rancidez.

Ao armazenar castanhas "in natura", descascadas e inteiras, embaladas em latas, RIBEIRO (1992) observou aumento do índice de acidez do óleo, provavelmente devido à proximidade do óleo, nos esferossomos, com os outros constituintes celulares, dentre eles, as enzimas lipolíticas. Ao armazenar somente o óleo não foi observado este aumento na acidez.

A legislação brasileira (CNNPA 22/77) não define o índice de acidez máximo para óleos brutos. As indústrias recebem soja com no máximo 4 mg KOH/g de óleo e algodão com até 8. Pelos resultados obtidos as castanhas novas estariam dentro da norma. Os tratamentos 1 e 1a estariam fora do limite se fosse adotada a soja como padrão.

4.1.2. Índice de peróxido

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos para índice de peróxido que fornecem os dados sobre o processo oxidativo dos óleos.

Tabela 2. Índice de peróxido (meq O₂/ 1000g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

<i>Tempo (dias)</i>	<i>trat. T1</i>	<i>trat. T2</i>	<i>trat. T3</i>	<i>trat. T1a</i>	<i>trat. T2a</i>	<i>trat. T3a</i>
0	3,06 c	7,59 a	3,82 b	2,79 c	7,43 a	3,82 b
7	2,98 bc	8,08 a	4,46 b	2,56 c	7,02 a	3,97 bc
14	2,25 d	6,96 b	4,62 c	3,08 d	8,50 a	4,76 c
21	3,06 c	7,76 a	5,45 b	3,40 c	8,86 a	5,18 b
28	3,51 c	8,86 a	5,89 b	3,35 c	8,84 a	5,71 b
56	4,79 d	9,10 b	5,96 cd	5,18 cd	10,97 a	6,56 c
84	4,36 c	8,42 b	4,64 c	4,63 c	10,29 a	7,10 b
112	6,72 b	10,75 a	6,49 b	5,40 b	10,46 a	6,23 b
140	5,61 b	10,07 a	6,14 b	5,02 b	8,80 a	5,51 b
168	5,49 b	9,13 a	5,54 b	4,33 b	8,24 a	5,15 b
184	4,60 b	8,61 a	5,53 b	5,97 b	9,36 a	6,09 b
média	4,21 c	8,67 a	5,32 b	4,16 c	8,98 a	5,46 b

Coefficiente de Variação: 8,94%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido

T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido

T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido

T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Pela análise estatística no período de 0 a 28 dias pode-se verificar que os tratamentos com e sem antioxidante não diferiram entre si, exceção feita aos tratamentos 2 e 2a aos 14 dias que diferiram estatisticamente entre si. O tratamento com antioxidante (2a) apresentou resultado pior que o sem BHT, o mesmo ocorrendo aos 56 e

84 dias de armazenamento. A partir dos 112 dias observa-se que apenas os tratamentos 2 e 2a diferenciaram dos outros tratamentos, mas não entre si. De uma forma geral pode-se dizer que a adição ou não de antioxidante (BHT) produziu pouco efeito nesse período de seis meses.

Segundo MELO & MANCINI FILHO (1991), a castanha-do-Pará tem antioxidantes naturais que tem efeito sinérgico com o antioxidante BHT, daí a sua escolha para este estudo. Além disso o antioxidante BHT tem um custo menor que o TBHQ.

A adição de BHT não teve efeito sob a estabilidade oxidativa dos óleos brutos possivelmente devido à presença de um nível ótimo de antioxidante natural. Fato semelhante foi verificado por GORDON & RAHMAN (1991), que estudando a adição de tocoferol em óleo bruto de coco, não observaram melhora na sua estabilidade e concluíram ser devido à presença de um nível ótimo de tocoferol no referido óleo.

JUNG & MIN (1990) verificaram que doses altas de tocoferol adicionadas a óleos podem causar efeito pró-oxidante.

Pode-se observar também pela Figura 5 que todos os tratamentos tiveram um comportamento semelhante, o índice de peróxido aumentou até os 84 a 112 dias e a partir daí apresentou uma tendência de queda, podendo indicar um processo de quebra mais intenso do que o de produção de peróxido, isto é, em estágio avançado de deterioração do óleo.

Os tratamentos 2 e 2a apresentaram os maiores valores de peróxido chegando próximo a 11 meq O_2 /1000g de óleo, seguido dos tratamentos 3 e 3a.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 5. Índice de peróxido dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

Segundo a legislação brasileira (CNNPA 22/77), o óleo bruto pode apresentar até 20 meq O₂/1000g de óleo quando destinado a refino e o óleo refinado até 10 meq O₂/1000g. Para o azeite de oliva virgem o índice de peróxido máximo é 20. Com isso, apesar dos tratamentos 1 e 1a; 2 e 2a já apresentarem cheiro desagradável, todos encontraram-se dentro do limite legal. A nova norma (1993) estabelece como limite máximo para o índice de peróxido no óleo de soja refinado o valor de 5 meq O₂/1000g de óleo.

Os tratamentos 1 e 1a, com alta acidez, apresentaram o menor índice de peróxido. Isto leva a indícios de que neste óleo já poderia ter ocorrido a degradação de peróxidos e a formação de compostos secundários, dentre eles alguns com caráter ácido, o que explicaria a sua maior acidez. Neste estágio o efeito de antioxidante seria nulo.

4.1.3. Índice de iodo

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados do índice de iodo. Os tratamentos 1 e 1a apresentaram os menores valores de índice de iodo (97 a 99) e, pela análise estatística, foram os tratamentos que diferiram dos outros. Os tratamentos 2; 2a ; 3 e 3a tiveram valores de 105 a 109 mg iodo/100mg de óleo.

Segundo PECHNIK et al. (1950), o índice de iodo da castanha-do-Pará é de 100 a 109 mg iodo/100mg óleo, enquanto para ROSSELL (1991), o índice de iodo foi de 97 a 106 mg iodo/100mg de óleo.

Os valores de índice de iodo de todos os tratamentos estão dentro da faixa indicada. Observa-se também na literatura uma grande faixa de variação dos dados. Segundo HEATON et al. (1975), podem ocorrer variações na composição de ácidos graxos em pecã, devido ao cultivar e ano de produção. Como o índice de iodo está relacionado com a composição em ácidos graxos, podem aparecer diferenças nos seus valores.

Tabela 3. Índice de iodo (mg de iodo/100 mg de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

Tempo (dias)	trat. T1	trat. T2	trat. T3	trat. T1a	trat. T2a	trat. T3a
0	98,06 b	106,28 a	106,93 a	98,12 b	107,02 a	107,01 a
7	97,48 b	105,88 a	107,43 a	97,71 b	106,31 a	107,44 a
14	98,62 b	106,48 a	106,23 a	99,78 b	107,93 a	106,96 a
21	98,08 c	107,44 a	107,95 a	100,67 b	108,09 a	108,26 a
28	98,61 c	108,09 a	106,03 b	96,94 c	106,63 ab	106,26 ab
56	100,03 c	108,40 a	107,72 b	98,25 c	106,38 ab	107,61 ab
84	99,01 b	107,90 a	108,28 a	98,99 b	108,89 a	108,99 a
112	97,02 b	106,54 a	105,95 a	97,96 b	106,78 a	106,61 a
140	100,81 b	109,08 a	108,65 a	98,48 c	107,76 a	108,06 a
168	97,33 b	105,27 a	105,71 a	97,95 b	106,61 a	107,02 a
184	98,93 b	108,81 a	108,93 a	97,75 b	107,68 a	109,15 a
média	98,54 b	107,29 a	107,25 a	98,42 b	107,28 a	107,58 a

Coefficiente de Variação: 0.67%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Através da análise estatística verificou-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos com e sem antioxidante e que, na maior parte do tempo, não houve diferença estatística entre os tratamentos 2, 2a e 3, 3a.

Pela Figura 6 também observa-se que o índice de iodo apresenta pequena oscilação de valores no decorrer do período de armazenamento.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 6. Índice de iodo dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

Segundo FOURIE & BASSON (1989), os valores elevados do índice de iodo e suas mudanças, em pecãs e macadâmias, durante a estocagem, podem ser devidos à complexidade da determinação analítica do método. Os valores variam quando estão presentes ligações insaturadas, em posições anormais ou em conjugação. Os autores destacaram que apenas o índice de iodo não é suficiente para a detecção do ranço, sendo

necessárias análises mais específicas, como o índice de peróxido, absorção no ultravioleta e p-anisidina.

4.1.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 232 nm

Segundo GRAY (1978), óleos contendo linoleato ou ácidos graxos altamente insaturados são oxidados formando dienos conjugados que podem ser medidos pela absorção no ultravioleta a 234 nm.

Pelos dados da Tabela 4, verificou-se que, pelos resultados médios obtidos e análise estatística, os tratamentos apresentaram-se em ordem decrescente ($2a > 2 > 1a > 1 > 3a > 3$) de qualidade. Os tratamentos 2 e 2a foram os que tiveram maior índice de peróxido, por isso era de se esperar que tivessem os maiores valores nesta análise. Os tratamentos 3 e 3a diferiram pouco entre si e foram os que apresentaram os melhores resultados. Os tratamentos 1 e 1a tiveram o maior índice de acidez, o menor índice de peróxido e valor intermediário na análise de absorção no ultravioleta a 232nm.

Tabela 4. Absorbância no ultravioleta a 232 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

<i>Tempo (dias)</i>	<i>trat. T1</i>	<i>trat. T2</i>	<i>trat. T3</i>	<i>trat. T1a</i>	<i>trat. T2a</i>	<i>trat. T3a</i>
0	1,220 b	1,305 ab	0,997 c	1,247 ab	1,330 a	0,965 c
7	1,118 c	1,140 c	0,827 e	1,246 b	1,356 a	1,017 d
14	1,256 b	1,355 a	1,088 c	1,274 ab	1,339 ab	1,085 c
21	1,223 c	1,354 ab	1,040 d	1,299 bc	1,429 a	1,076 d
28	1,276 b	1,420 a	1,094 c	1,308 b	1,449 a	1,144 c
56	1,309 bc	1,389 ab	1,111 d	1,252 c	1,427 a	1,105 d
84	1,276 b	1,391 a	1,044 c	1,287 b	1,418 a	1,105 c
112	1,322 b	1,400 ab	1,065 c	1,334 b	1,466 a	1,123 c
140	1,274 b	1,357 ab	1,078 c	1,315 ab	1,410 a	1,141 c
168	1,245 a	1,313 a	1,034 b	1,259 a	1,330 a	1,058 b
184	1,270 c	1,471 a	1,105 d	1,361 bc	1,452 ab	1,159 d
média	1,289 c	1,354 b	1,044 f	1,253 d	1,400 a	1,088 e

Coefficiente de Variação: 2,78%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido

T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido

T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido

T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

ROBERTSON et al. (1973) afirmaram que, quando os ácidos graxos são oxidados, os dienos conjugados, medidos pela absorção de ultravioleta em 228 a 234 nm, aumentam proporcionalmente com a absorção do oxigênio, pela subsequente formação de peróxido nos estágios iniciais da oxidação.

Os tratamentos com antioxidante apresentaram valores maiores do que os sem antioxidante; portanto nesta análise os tratamentos sem antioxidante apresentaram-se melhores que os com antioxidante.

De acordo com GRAY (1978), os resultados das determinações de dienos conjugados não informam o grau de deterioração do óleo, pois o efeito da oxidação sobre diferentes ácidos graxos insaturados varia em qualidade e magnitude. Entretanto, as variações nas concentrações de dienos conjugados com o tempo oferecem dados suficientes para o acompanhamento da oxidação de uma mesma amostra.

Pela Figura 7 pode-se observar que todos os tratamentos apresentaram um comportamento semelhante ao longo do tempo. No primeiro mês ocorreu um aumento nos valores de absorbância, que se mantiveram praticamente constantes por 112 dias quando ocorreu uma pequena queda aos 168 dias, e elevando-se em seguida.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 7. Absorbância no ultravioleta a 232 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

4.1.5. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 270 nm

Segundo GRAY (1978), a oxidação de ácidos graxos poliinsaturados é acompanhada pelo aumento da absorção no ultravioleta. Ácidos graxos com insaturações conjugadas absorvem fortemente na região de 230 a 375 nm dienos conjugados a 234 nm

e trienos insaturados a 268 nm além dos aldeídos e cetonas resultantes da quebra dos ácidos graxos oxidados.

Os resultados médios em ordem decrescente de valores dos tratamentos foi 1a>2a>3a>2>1> 3 conforme Tabela 5.

Tabela 5. Absorbância no ultravioleta a 270 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

<i>Tempo</i> (dias)	<i>trat. T1</i>	<i>trat. T2</i>	<i>trat. T3</i>	<i>trat. T1a</i>	<i>trat. T2a</i>	<i>trat. T3a</i>
0	0,261 ab	0,239 b	0,258 b	0,297 a	0,273 ab	0,241 b
7	0,157 b	0,137 b	0,077 c	0,235 a	0,248 a	0,212 a
14	0,218 c	0,254 abc	0,242 bc	0,280 a	0,257 ab	0,230 bc
21	0,117 b	0,139 b	0,152 b	0,195 a	0,204 a	0,205 a
28	0,218 b	0,215 b	0,205 b	0,240 ab	0,263 a	0,268 a
56	0,217 a	0,212 a	0,229 a	0,210 a	0,203 ab	0,171 b
84	0,173 c	0,219 ab	0,196 abc	0,231 a	0,207 abc	0,193 bc
112	0,229 ab	0,195 bc	0,161 c	0,248 a	0,247 a	0,235 a
140	0,210 b	0,222 ab	0,220 ab	0,232 ab	0,252 a	0,250 a
168	0,213 a	0,212 a	0,197 a	0,204 a	0,198 a	0,180 a
184	0,216 b	0,265 a	0,209 b	0,225 b	0,228 ab	0,219 b
média	0,203 cd	0,210 bc	0,195 d	0,236 a	0,235 a	0,218 b

Coeficiente de Variação: 6,20%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Pela análise estatística pode-se observar que os tratamentos com antioxidante foram menos eficientes do que os sem antioxidante.

Como podemos observar pela Figura 8, no 1º mês, onde as medidas foram feitas semanalmente, ocorreu uma maior oscilação dos resultados, após este período a oscilação foi menor porém presente.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 8. Absorbância no ultravioleta a 270 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

Segundo ROBERTSON (1973), quanto mais oxidado o óleo, maior a absorção na faixa de 270 nm. Observando a Figura 5 pode-se constatar que não ocorreu uma elevação dos valores apesar de o índice de peróxido ter aumentado, mostrando que houve oxidação do óleo. Muitos dos compostos medidos em 270 nm são voláteis, devido ao baixo peso molecular, o que poderia justificar as oscilações.

4.1.6. Valor de p-anisidina

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de valor de p-anisidina. Os tratamentos 1 e 1a foram os que apresentaram os mais altos valores de p-anisidina, o que demonstra que este óleo estava em pior condição, isto significa que estes tratamentos eram os mais oxidados. O tratamento 1a (com antioxidante) apresentou desempenho, na maior parte do tempo, abaixo do apresentado pelo óleo sem antioxidante, mas não diferindo estatisticamente ao nível de 1%. O tratamento 1 e 1a foram os que apresentaram maiores índices de acidez, menor de peróxido e maiores de p-anisidina.

Tabela 6. Valor de p-anisidina dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

<i>Tempo (dias)</i>	<i>trat. T1</i>	<i>trat. T2</i>	<i>trat. T3</i>	<i>trat. T1a</i>	<i>trat. T2a</i>	<i>trat. T3a</i>
0	0,849 b	0,591 bc	0,400 cd	1,575 a	0,398 cd	0,120 d
7	1,650 a	0,690 b	0,611 b	1,463 a	0,829 b	0,445 b
14	1,483 a	0,005 b	0,041 b	1,216 a	0,170 b	0,000 b
21	1,607 a	0,261 b	0,059 b	1,574 a	0,356 b	0,065 b
28	1,368 a	0,269 b	0,094 b	1,508 a	0,396 b	0,123 b
56	1,579 a	0,808 b	0,098 c	1,501 a	0,856 b	0,430 bc
84	1,515 a	0,950 b	0,180 b	1,390 a	0,736 b	0,190 c
112	1,636 a	0,923 c	0,477 d	1,396 ab	1,008 bc	0,625 cd
140	1,560 a	1,050 bc	0,662 c	1,420 ab	0,831 c	0,647 c
168	1,289 b	0,968 bc	0,725 cd	1,758 a	1,141 bc	0,481 d
184	1,744 a	1,223 bc	0,902 c	1,592 ab	0,895 c	0,864 c
média	1,480 a	0,703 b	0,439 c	1,490 a	0,692 b	0,363 c

Coefficiente de Variação: 17,81%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido

T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido

T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido

T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Segundo ROBARDS et al. (1988), os aldeídos, compostos medidos pelo valor de p-anisidina, são oxidados, formando produtos terciários de oxidação, incluindo ácidos graxos livres de baixo peso molecular.

Este fato poderia explicar os resultados dos diversos índices, o índice de peróxido do óleo do tratamento 1 foi menor devido ao óleo estar num processo avançado

de oxidação, onde já ocorreu a quebra de peróxidos e formação de aldeídos, fornecendo valor de p-anisidina mais alto comparado aos outros tratamentos. No caso, estes aldeídos já estariam sendo oxidados formando ácidos e por isso este óleo (T1) tenha apresentado o maior índice de acidez.

Os tratamentos restantes tiveram uma característica comum, que pode ser vista pela Figura 9, após um pico na 1ª semana, caíram na 2ª semana e a partir daí tiveram uma ascensão constante como pode ser visto na Figura 9.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 9. Valor de p-anisidina dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

O que também se observa é que os tratamentos 2 e 2a tiveram valores de p-anisidina maiores que 3 e 3a, concordando com os índices de peróxido que foram sempre maiores para os tratamentos 2 e 2a.

Pelos resultados da análise estatística os tratamentos com e sem antioxidante (2/2a e 3/3a) não diferiram significativamente ($p < 0,01$) entre si comprovando a não eficácia do uso da mistura antioxidante BHT/Ac. Cítrico nas condições do teste.

4.1.7. Período de indução

A estabilidade oxidativa de óleos pode ser estimada através de testes acelerados, onde o fluxo de oxigênio e as altas temperaturas empregadas, permitem uma rápida alteração. No processo de deterioração oxidativa há um período inicial onde a velocidade de reação é baixa, e é dado o nome de período de indução (RAUEN-MIGUEL et al., 1992). Quanto maior o período de indução de um óleo, mais estável ele é.

Os dados de período de indução obtidos pelo Rancimat estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Período de indução (horas) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

<i>Tempo</i> <i>(dias)</i>	<i>trat. T1</i>	<i>trat. T2</i>	<i>trat. T3</i>	<i>trat. T1a</i>	<i>trat. T2a</i>	<i>trat. T3a</i>
0	8,27	5,02	7,18	7,40	5,57	7,25
7	6,58	5,02	5,95	6,85	5,60	6,28
14	6,62	5,22	6,08	7,00	6,33	6,38
21	6,73	4,73	5,77	6,87	6,17	6,47
28	7,25	4,78	5,70	7,08	5,88	5,92
56	5,93	5,13	6,20	7,02	5,90	7,20
84	5,38	4,85	5,63	7,18	5,82	6,72
112	5,00	4,62	5,53	7,42	5,67	6,73
140	5,93	4,78	5,07	7,77	5,78	6,82
168	6,72	5,03	4,10	6,58	5,10	6,67
184	5,10	3,85	4,38	5,33	4,97	5,28
média	6,32	4,82	5,60	6,95	5,71	6,52

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Observando os dados, pode-se verificar que os tratamentos 1a e 1 foram os que apresentaram o maior período de indução seguidos dos tratamentos 3a e 3 e finalmente 2a e 2.

Comparando-se estes dados com os índices de peróxido (Tabela 2) observa-se que os tratamentos que tiveram os maiores índices de peróxidos foram os que apresentaram o menor período de indução. A diferença é que no índice de peróxido os

tratamentos com antioxidante pareceram ter efeito menor que os sem antioxidante, ao contrário do que aconteceu no período de indução.

O que pode ter ocorrido é que a temperatura de 110°C utilizada no Rancimat pode ter degradado parte dos tocoferóis, que são sensíveis ao calor e luz (NAWAR, 1985) e permitindo o aparecimento do efeito do BHT; por isso nesta análise os tratamentos com antioxidante se mostraram melhores que os sem antioxidante BHT.

Na Figura 10 pode-se observar que a partir dos 168 dias ocorreu uma maior velocidade na diminuição do período de indução.

Tratamentos: T1 - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxido
 T2 - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxido
 T3 - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxido
 T1a - óleo bruto T1 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T2a - óleo bruto T2 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico
 T3a - óleo bruto T3 com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

Figura 10. Período de indução dos óleos de castanha-do-Pará adicionados (a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

Observando os dados ao longo do tempo pode-se verificar que o período de indução diminuiu com o tempo de armazenamento do óleo e os tratamentos sem antioxidante foram os que apresentaram redução mais acentuada.

KAIA et al. (1993) observaram que óleos velhos apresentam menor período de indução, decrescente com o aumento no valor de peróxido.

4.1.8. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos dos óleos dos seis tratamentos analisados após 0, 84 e 184 dias de armazenamento está apresentada na Tabela 8.

Os tratamentos 1 e 1a apresentaram níveis maiores de ácido oléico (36,8%) e menores de ácido linoléico (39%) comparados aos dos outros tratamentos (29% e 48% respectivamente).

Isto corrobora as informações obtidas pelo índice de iodo do tratamento

1.

Tabela 8. Composição em ácidos graxos (%) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados

(a) ou não de BHT e armazenados em frascos de vidro âmbar por seis meses.

Tratamento/ tempo (dias)	Ác. Palmítico C 16:0	Ác. Estearico C 18:0	Ác. Oléico C18:1	Ác. Linoléico C18:2
T ₁ - 0	14,95	9,55	36,71	38,63
84	14,79	9,26	36,28	39,68
184	14,67	9,02	35,39	40,50
T ₂ - 0	14,14	8,17	29,04	48,52
84	14,07	7,79	29,50	48,64
184	13,99	8,46	29,61	48,25
T ₃ - 0	13,88	8,15	28,99	48,85
84	13,99	7,81	29,14	49,06
184	13,81	7,94	28,64	49,00
T _{1a} - 0	14,78	9,47	36,04	39,53
84	15,02	9,32	36,17	39,49
184	13,27	7,27	39,55	38,70
T _{2a} - 0	14,18	8,14	28,45	49,09
84	14,13	8,09	29,29	48,48
184	13,96	7,85	29,16	48,60
T _{3a} - 0	13,79	8,24	28,79	49,07
84	13,80	7,89	29,11	49,21
184	13,88	7,67	28,85	49,43

Tratamentos: T₁ - óleo bruto com alto índice de acidez e baixo de peróxidoT₂ - óleo bruto com baixo índice de acidez e alto de peróxidoT₃ - óleo bruto com baixo índice de acidez e baixo de peróxidoT_{1a} - óleo bruto T₁ com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítricoT_{2a} - óleo bruto T₂ com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítricoT_{3a} - óleo bruto T₃ com 0,01% de BHT e 0,01% de ácido cítrico

A composição em ácidos graxos está relacionada com o índice de iodo o que se verifica pelo alto coeficiente de correlação ($r = 0,98$) obtido entre o índice de iodo e % de ácido linoléico.

O menor nível de ácido linoléico nos óleos dos tratamentos 1 e 1a talvez explique o fato destes terem apresentado o maior período de indução.

4.2. ENSAIO B: Teste de Estufa (62,8 °C por 120 horas)

4.2.1. Índice de acidez

O índice de acidez (Tabela 9) não diferiu estatisticamente entre os tratamentos, exceção feita ao controle no período de 48 horas. Esta discrepância não pode ser relacionada com incremento algum nos outros índices.

O índice de acidez permaneceu constante, sempre ao redor de 3 mg KOH/ g óleo e todos os tratamentos apresentaram a mesma tendência, demonstrando que no período do ensaio não ocorreu hidrólise.

Tabela 9. Índice de acidez (mg de KOH/g de óleo) dos óleos de castanha-doPará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).

Tempo (horas)	Controle	BHT	BHA	TBHQ
0	2,96 a	2,96 a	2,96 a	2,96 a
24	2,95 a	2,95 a	3,04 a	3,07 a
48	2,41 b	2,80 a	2,88 a	2,84 a
72	2,90 a	2,81 a	2,82 a	2,89 a
96	2,99 a	2,94 a	2,97 a	2,95 a
120	2,97 a	2,98 a	2,99 a	2,99 a
Média	2,86 b	2,91 ab	2,94 ab	2,95 a

Coefficiente de Variação: 2,58%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Os resultados do teste de estufa estão de acordo com os dados do ensaio A e com TURATTI & RAUEN-MIGUEL (1994), onde não se verificou alteração de comportamento no índice de acidez.

Conforme já era esperado, não ocorreu diferença entre o controle e os tratamentos com antioxidantes, concordando com GUINONES (1995) que coloca que o antioxidante não tem efeito sobre a hidrólise de triglicerídios.

4.2.2. Índice de peróxido

Através da análise estatística (Tabela 10) observa-se que nas primeiras 24 horas de estufa não houve diferença estatística entre os tratamentos. No período de 48 horas observa-se a diferença de comportamento entre o controle e TBHQ e a partir de 72 horas o tratamento com TBHQ se difere dos outros tratamentos, controle, BHT e BHA.

Tabela 10. Índice de peróxido (meq O₂/1000g de óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).

<i>Tempo</i> (horas)	<i>Controle</i>	<i>BHT</i>	<i>BHA</i>	<i>TBHQ</i>
0	2,17 a	2,17 a	2,17 a	2,17 a
24	5,01 a	4,53 a	4,42 a	2,64 a
48	9,76 a	6,99 ab	8,22 ab	4,37 b
72	11,32 a	11,71 a	14,25 a	4,17 b
96	12,58 a	13,01 a	13,42 a	3,74 b
120	14,53 a	13,44 a	14,01 a	3,51 b
Média	9,23 a	8,63 a	9,42 a	3,43 b

Coefficiente de Variação: 19,63%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

O antioxidante TBHQ foi o único que conseguiu prevenir a oxidação no óleo bruto de castanha-do-Pará.

O antioxidante BHT comprovou que não tem efeito, concordando com os resultados do ensaio A. No presente trabalho não se constatou efeito sinérgico entre o BHT e antioxidantes naturais da castanha como mencionado por MELO & MANCINI FILHO (1991).

4.2.3. Índice de iodo

O índice de iodo é indicativo da insaturação das moléculas de ácidos graxos. Na Tabela 11 estão os dados obtidos nesta análise.

Pela análise estatística pode-se observar que os diferentes tratamentos não variam dentro de cada tempo.

Com o passar do tempo, ocorre uma queda no índice de iodo, devido à entrada de oxigênio no lugar da dupla para formação de peróxidos ou pela formação de duplas conjugadas. Como o índice de iodo mede a quantidade de duplas ligações, com o transcorrer da oxidação este índice deveria diminuir.

Pelos resultados pode-se observar que nenhum antioxidante teve efeito sobre o índice de iodo, nem mesmo o TBHQ que, todavia, preveniu a oxidação do óleo de castanha-do-Pará.

Tabela 11. Índice de Iodo (mg iodo/ 100mg óleo) dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).

<i>Tempo (horas)</i>	<i>Controle</i>	<i>BHT</i>	<i>BHA</i>	<i>TBHQ</i>
0	107,96 a	107,96 a	107,96 a	107,96 a
24	107,62 a	107,29 a	107,27 a	107,86 a
48	106,78 a	107,28 a	106,68 a	107,70 a
72	111,61 a	107,66 a	108,19 a	106,81 a
96	102,25 a	101,63 a	101,82 a	104,78 a
120	102,28 a	98,96 a	98,73 a	99,05 a
Média	106,36 a	105,03 a	104,94 a	105,36 a

Coefficiente de variação: 1,48%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

4.2.4. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 232 nm

Como já descrito no ensaio A a absorbância no ultravioleta a 232 nm mede os dienos conjugados formados pela degradação dos peróxidos.

Pelos dados obtidos na Tabela 12, pode-se observar que nas primeiras 24 horas os resultados não apresentaram diferença estatística significativa. No período de 48 horas verifica-se que o tratamento com TBHQ diferiu do controle e BHA e, que a partir de 72 horas de estufa o tratamento com TBHQ diferiu de todos os outros tratamentos.

Tabela 12. Absorbância no ultravioleta a 232 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).

<i>Tempo (horas)</i>	<i>Controle</i>	<i>BHT</i>	<i>BHA</i>	<i>TBHQ</i>
0	0,879 a	0,879 a	0,879 a	0,879 a
24	0,741 a	0,720 a	0,689 a	0,626 a
48	1,162 a	1,115 ab	1,187 a	0,888 b
72	1,273 a	1,419 a	1,473 a	0,877 b
96	1,478 a	1,342 a	1,401 a	0,968 b
120	1,550 a	1,582 a	1,621 a	0,920 b
Média	1,181 a	1,177 a	1,209 a	0,860 b

Coefficiente de Variação: 8,38%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

O tratamento com TBHQ manteve a estabilidade do óleo, não se verificando aumento acentuado dos valores, enquanto os demais tratamentos apresentaram uma elevação constante do valor de absorbância.

Ao comparar os dados de índice de peróxido (Tabela 10) com os de absorbância no ultravioleta a 232 nm pode-se ver que eles apresentam comportamento semelhante.

4.2.5. Exame espectrofotométrico sob luz ultravioleta a 270 nm

Através da análise estatística (Tabela 13) pode-se ver que os tratamentos não diferiram entre si nos períodos 0, 48, 96 e 120 horas. Após 24 horas, o tratamento com TBHQ diferiu dos demais apresentando valores superiores e após 72 horas o mesmo tratamento diferiu dos outros apresentando valores inferiores.

Tabela 13. Absorbância no ultravioleta a 270 nm dos óleos de castanha-do-Pará adicionados dos antioxidantes BHT, BHA e TBHQ e submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).

<i>Tempo (horas)</i>	<i>Controle</i>	<i>BHT</i>	<i>BHA</i>	<i>TBHQ</i>
0	0,169 a	0,169 a	0,169 a	0,169 a
24	0,283 ab	0,219 b	0,234 b	0,299 a
48	0,236 a	0,250 a	0,238 a	0,247 a
72	0,252 a	0,313 a	0,270 a	0,183 b
96	0,207 a	0,236 a	0,236 a	0,232 a
120	0,197 a	0,237 a	0,236 a	0,215 a
Média	0,224 a	0,237 a	0,231 a	0,224 a

Coefficiente de Variação: 10,41%

Os resultados seguidos pela mesma letra, na horizontal, não diferem significativamente pelo teste de Tukey, a 1%.

Houve uma variação desencontrada ao longo do tempo entre valores de 0,17 a 0,30 o que não permite observar nenhuma tendência nas curvas dos tratamentos. O mesmo comportamento ocorreu nesta análise no ensaio A.

4.3. ENSAIO C: Dose ótima e econômica de antioxidante

O óleo utilizado neste ensaio apresentou índice de peróxido inicial de 4,07 meq O₂/1000 g de óleo. O ensaio foi feito em estufa a 62,8°C por 120 horas.

Pela Figura 11 pode-se observar que o antioxidante BHT não foi eficiente na manutenção da qualidade do óleo bruto de castanha-do-Pará em nenhum dos níveis adicionados. No período de 120 horas de estufa, o BHT nunca conseguiu evitar que o óleo atingisse 20 meq O₂/ 1000g de óleo, ao passo que o TBHQ, com doses a partir de 25 ppm já demonstrava eficiência.

Figura 11. Doses de antioxidantes (ppm) adicionados e índice de peróxido do óleo de castanha-do-Pará submetidos ao teste de estufa (62,8°C por 120 horas).

Devido a este fato, apenas os dados do antioxidante TBHQ foram computados e utilizados na análise de regressão polinomial para a obtenção da equação de maior grau com significância, que no caso foi a equação quadrática, válida para o intervalo de 0 a 100 ppm.

A equação quadrática para os dados de doses de TBHQ está apresentada abaixo.

$$y = 0,00263771 x^2 - 0,448148 x + 23,787144$$

onde: y = índice de peróxido (meq O₂/ 1000g óleo)

x = dose de antioxidante (ppm)

Através de dy/dx obteve-se a melhor dose de TBHQ, 84,95ppm.

Para obter a dose econômica, considerou-se o preço do óleo bruto de castanha US\$ 600,00/t e o preço do TBHQ R\$ 47,00/kg.

Com o uso da fórmula abaixo, foi obtido o valor para a dose econômica, 82,37ppm.

$$D.E. = \frac{(\text{Preço óleo/Preço TBHQ}) - 0,4481448}{2 \times 0,00263771}$$

$$2 \times 0,00263771$$

O que pode ser observado através dos ensaios é que o antioxidante BHT não é eficaz na manutenção da estabilidade oxidativa do óleo de castanha-do-Pará, e

que o TBHQ apesar do seu custo mais elevado (R\$ 47,00/kg), comparado com os R\$ 5,00/kg do BHT, é o antioxidante capaz de manter a estabilidade do óleo de castanha.

DORKO (1995), estudando a eficiência e custo dos antioxidantes TBHQ e BHT em óleo de soja, milho, canola e girassol, observou que, embora o TBHQ tenha um preço mais elevado que o BHT, quando se compara o custo efetivo para obter a mesma estabilidade oxidativa em horas pelo método OSI, na maioria dos casos o TBHQ se torna mais barato que o BHT.

Os resultados obtidos estão de acordo com a colocação de DORKO (1995), pois utilizando 100ppm de BHT (máximo permitido) houve pouquíssimo efeito sobre a estabilidade, o que vale dizer que ao aplicá-lo estaria-se perdendo dinheiro, enquanto que com 50 ppm de TBHQ obteve-se uma redução no índice de peróxido de 74,5%, demonstrando que este antioxidante acaba se provando mais econômico.

5. CONCLUSÕES

- O antioxidante BHT não teve efeito na conservação de óleo bruto de castanha-do-Pará em vidro âmbar.

- O óleo bruto de castanha-do-Pará com baixo índice de acidez e de peróxido foi o óleo mais estável. O óleo que apresentou o mais baixo índice de peróxido e alto índice de acidez foi o menos estável, e o óleo que teve o maior valor de peróxido e o mais baixo de acidez, teve uma estabilidade intermediária.

- Dentre os antioxidantes testados (BHA, BHT e TBHQ), o único que se mostrou eficiente na preservação da qualidade do óleo bruto de castanha-do-Pará foi o TBHQ.

- A dose econômica recomendada para uso do TBHQ em óleo bruto de castanha apresentou-se bem próxima do valor da dose ótima, com valores bem abaixo do nível máximo de 200 ppm permitido pela legislação brasileira.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADHIKARI, C.; SNYDER, H.E.; KWON, T.W.; CLARK, P.K. Alternative extraction effects on the free fatty acids and phosphorus in oil from damaged and undamaged soybeans. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 69(11):1141-5, 1992.

A LATA contra o plástico. *Óleos e grãos*, São Paulo, (6): 24, 1993.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and tentative methods. Champaign, AOCS, 1993.

ANTUNES, A.J. & CANHOS, V.P. Aditivos em alimentos. São Paulo, Secretaria da Ind. Com. Ciência e Tecnol., 1982. p.178.

ASSUNÇÃO, F.P.; BENTES, M.H.S.; SERRUYA, H. A comparison of the stability of oils from Brazil nut, para rubber and passion fruit seeds. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 61(6):1031-6, 1984.

BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em óleos e gorduras. *Óleos e Grãos*, São Paulo, (13):10-3, 1993.

BEKBÖLET, M. Light effects in food. *Journal of Food Protection*, Baltimore, 53(5): 430-40, 1990.

BEUCHAT, L.R. & WORTHINGTON, R.E. Fatty acid composition of tree nut oils. *Journal of Food Technology*, London, 13(4):355-8, 1978.

BONVEHL, J.S. & COLL, F.V. Oil content, stability and fatty acid composition of the main varieties of Catalonian hazelnuts (*Corylus avellana*). *Food Chemistry*, Essex, 48:237-41, 1993.

BRASIL. Ministério da Saúde. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos. Resolução nº 2, de 21 de outubro 1969. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO. *Compêndio da legislação de alimentos*. São Paulo, 1991. V. 1/A p.710-7.14.

DORKO, C. Antioxidants used in foods. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO LATINO AMERICANO SOBRE PROCESSAMENTO DE ÓLEOS E GORDURAS, 6., Campinas, 1995. *Anais*. Campinas, UNICAMP; São Paulo, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1995.

DUGAN, L.R. Development and inhibition of oxidative rancidity in foods. *Food Technology*, London, 125(4): 10-6, 1961.

DURÃO, J.C.O. Anotações bibliográficas e considerações sobre aspectos tecnológicos da 1ª Conferência Nacional de Castanha-do-Brasil. s.n.t., 12p.

ELIAS, L.G. & BRESSANI, R. The nutritive value of the Brazil nut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 38:45, 1961.

ESPINOZA-ATENCIA, E.J. & FARIA, J.A.F. Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. *Óleos e Grãos*, São Paulo, (19): 44-51, 1994.

FARIA, J.A.F. A função da embalagem na estabilidade de óleos vegetais. *Óleos e Grãos*, São Paulo, (6): 50-2, 1991.

FARIA, J.A.F. Antioxidantes e estabilidade de óleos comestíveis. *Óleos e Grãos*, São Paulo, (20):32-4, 1994.

FARIA, J.A.F. & ESPINOZA-ATENCIA, E.J. Efeito da cor das garrafas de vinila (PVC) na fotoxidação de óleos de soja. *Óleos e Grãos*, São Paulo, (11): 40-4, 1993.

FOURIE, P.C. & BASSON, D.S. Predicting occurrence of rancidity in stored nuts by means of chemical analyses. *Lebensmittel Wissenschaft & Technologie*, Zurich, 22(5):251-3, 1989.

GOMES, F.P. *Curso de Estatística Experimental*, São Paulo,. Nobel, 13^o ed, 1990. 468p.

GORDON, M.H. & MURSI, E. A comparison of oil stability based on the Metrohm Rancimat with storage at 20°C. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 71(6):649-51, 1994.

GORDON, M.H. & RAHMAN, I.A. Effect of processing on the composition and oxidative stability of coconut oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, Champaign, 68(8):574-6, 1991.

GRAY, J.I. Measurement of lipid oxidation: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 55(6):539-46, 1978.

GUINONES, J.P. Antioxidantes usados em alimentos. Óleos e Grãos, São Paulo, (22):39-42, 1995.

HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Laboratory Practice, London, 22:475-7, 1973.

HASENHUETTL, G.L. & WAN, P. J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, 69(6):525-7, 1992.

HEATON, E.K.; WORTHINGTON, R.E.; SHEWFELT, A.L. Pecan nut quality. Effect of time of harvest on composition, sensory and quality characteristics. Journal of Food Science, Chicago, 40:1260-1, 1975.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 6^o ed. Oxford, IUPAC, 1979.

JUNG, M.Y. & MIN, D.B. Effects of α , γ , δ tocopherols on oxidative stability of soybean oil. Journal of Food Science, Chicago, 55(5):1464-5, 1990.

KAYA, A.; TEKIN, A.R.; OMER, M.D. Oxidative stability of sunflower and olive oils: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. Lebensmittel Wissenschaft & Technologie, Zurich, 26:464-8, 1993.

KIRITSAKIS, A. & DUGAN, L.R. Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, 61(12):1868-70, 1984.

- KIRITSAKIS, A. & TSIPELI, A. Relationship of the acidity of olive oil to its resistance to oxidation. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, Milano, 69: 513-5, 1992.
- LAUBLI, M. W. & BRUTTEL, P. A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 63(6):792-5, 1986.
- LILLARD, D.A. Effect of processing on chemical and nutritional changes in food lipids. *Journal of Food Protection*, Ames, 46(1):61-7, 1983.
- LIST, G.R.; EVANS, C.D.; KWOLEK, W.F.; WARNER, K; BOUNDY, B.K. Oxidation and quality of soybean oil: a preliminary study of the anisidine test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 51(2):17-21, 1974.
- McGINLEY, L. Analysis and quality control for processing and processed fats. In: ROSSELL, J.B. & PRITCHARD, J.L.R. *Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods*. London, Elsevier, 1991. cap.10, p.441-498.
- McMULLEN, L.M.; HAWRYSH, Z.J.; LIN, C.; TOKARSKA, B. Ascorbyl palmitate efficacy in enhancing the accelerated storage stability of canola oil. *Journal of Food Science*, Chicago, 56(6):1651-9, 1991.
- MELO, M.S.O.M. & MANCINI FILHO, J. Antioxidantes naturais da castanha-do-Brasil. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 11(2):252-63, 1991.
- MENEZES, T.J.B. A castanha-do-Pará na indústria de alimentos. *Boletim do Centro Tropical de Pesquisa e Tecnologia*, Campinas, n. 9, mar., 1967.

- MISTRY, B.S. & MIN, D.B. Isolation of Sn-alfa-monolinolein from soybean oil and its effects on oil oxidative stability. *Journal of Food Science*, Chicago, 52(3):786-90, 1987.
- MOUNTS, T.L. Effects of oil processing conditions on flavor stability - degumming, refining, hydrogenation and desodorization. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. *Flavor chemistry of fats and oils*. Champaign, AOCS, 1985, p. 79-84.
- NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O.K. *Food Chemistry*, New York, Marcel Dekker, 1985, p. 140-223.
- NEFF, W.E.; MOUNTS, T.L.; RINSCH, W.M.; KONISHI, H. Photooxidation of soybean oils as affected by triacylglycerol composition and structure. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 70(2):163-8, 1993.
- NERY, J.P. Castanha-do-Pará. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 20:13-25, 1969.
- NKPA, N.N.; AROWOLO, T.A.; OSANU, F.C. Effect of various packaging materials on storage stability of refined, bleached, deodorized palm oil. *Journal American Oil Chemists' Society*, Champaign, 69(9): 854-8, 1992.
- PECHNIK, E.; BORGES, P.; SIQUEIRA, R. Estudo sobre a castanha-do-Pará. *Arquivos Brasileiros de Nutrição*, Rio de Janeiro, 7(1):7- 41, 1950.
- QUINTEIRO, L.M.C. & VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 15(1):29-36, 1995.

- 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*, Sevilla, 43(3):119-122, 1992.
- REYNHOUT, G. The effect of temperature on the induction time of a stabilized oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 68(12):983-4, 1991.
- RIBEIRO, M.A.A. Aproveitamento tecnológico de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*): estudo da conservação. Piracicaba, 1992. 88p. (Mestrado -Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz/USP).
- ROBARDS, K.; KERR, A.F.; PATSALIDES, E. Rancidity and its measurement in edible oils and snack foods. A review. *Analyst*, Cambridge, 2(113):213-24, 1988.
- ROBERTSON, J.A.; MORRISON, W.H.; BURDICH, D. Chemical evaluation of oil from field and storage damaged soybeans. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, 50(11):443-5, 1973.
- ROSSELL, J.B. Vegetable oils and fats. In: ROSSELL, J.B. & PRITCHARD, J.L.R. *Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods*. London, Elsevier, 1991. cap.7, p.261-328.
- SATTAR, A. & deMAN, J.M. Photooxidation of milk and milk products: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Cleveland, 7(1):13-37, 1975.
- SATTAR, A.; JAN, M.; AHMAD, A.; DURRANI, S.K. Peroxidation and heavy metals of dry nuts oils. *Acta Alimentaria*, Budapeste, 19(3):225-8, 1990.

- SHAHIDI, F. *Stability of fats and oils*. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO LATINO AMERICANO SOBRE PROCESSAMENTO DE ÓLEOS E GORDURAS, 6., Campinas, 1995. Anais. Campinas, UNICAMP; São Paulo, Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 1995, p.47-54.
- TANGO, J.S.; ANDRADE, E.F.; SHIROSE, I. Alteração nos óleos de castanha-do-Pará, amendoim, algodão e arroz, durante o processamento de fritura de batatinha. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas*, 8(2):75-94, 1977.
- TAPPEL, A.L.; KNAPP, F.W.; URS, K. Oxidative fat rancidity in food products. II- Walnuts and other nut meats. *Food Research, Champaign*, 22:287-98, 1957.
- TATEO, F. La composizione acidica della materia grassa estratta dai semi di "*Bertholletia excelsa*". *Industrie Alimentari, Pinerolo*, 10(2):68-70, 1971.
- TURATTI, J.M. & RAUEN-MIGUEL, A.M.O. Extração de óleo de girassol em pequena escala. *Espuma, São Paulo*, 24:45-7, 1994.
- WARNER, K.; FRANKEL, E.N.; MOUNTS, T.L. Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign*, 66(4):558-64, 1989.
- YAGI, K. Toxicity of lipid peroxides in processed foods. *Journal Scientific Industrial Research, New Delhi*, 39:702-6, 1980.
- YOKOYA, F.; ANTUNES, A.J.; JORDÃO, B.A. Deterioração da castanha-do-Pará: II- Armazenamento das castanhas. *Revista Brasileira de Tecnologia, Campinas*, 2:117-20, 1971.

YOSHIDA, H; KONDO, I; KAJIMOTO, G. Participation of free fatty acids in the oxidative of purified soybean oil during microwave heating. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, 69(11):1136-40, 1992.