

Diferentes antioxidantes naturais e um sintético na conservação de óleo de soja refinado comestível

Bruno Fiori Primieri^{1*} e Cornélio Primieri¹

¹Centro Universitário Assis Gurgacz, Colegiado de Agronomia, Cascavel, Paraná.

^{1*}primieribruno@bol.com.br

Resumo: A soja é uma cultura muito plantada no Brasil, sendo utilizada para diversos fins, na alimentação humana e animal, bem como na indústria de um modo geral. O óleo vegetal extraído é muito utilizado com óleo refinado comestível. As grandes refinarias de óleo vegetal de soja utilizam antioxidantes para conservar estes óleos comestíveis, que são sintéticos. O objetivo deste trabalho foi utilizar antioxidantes de origem natural em comparação com um sintético (TBHQ) que é o mais utilizado no mundo. O experimento foi realizado no Laboratório de Óleoquímica do Centro Universitário FAG, no ano de 2017. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC), com cinco tratamentos e quatro repetições, totalizando 20 unidades experimentais. Assim distribuídos: Tratamento 1 - Testemunha sem antioxidante; Tratamento 2 – Antioxidante PSO; Tratamento 3 – Antioxidante Ácido Cítrico; Tratamento 4 – Antioxidante Ácido Ascórbico e Tratamento 5 – TBHQ (Terc-butil-hidroquinona). Onde foram avaliadas as estabilidades a oxidação em ambos os tratamentos utilizados. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas com o teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando o programa Assistat. Conclui-se que houve diferença estatística em nível de 5% na estabilidade à oxidação no óleo de soja pelo T5 (TBHQ) que se mostrou superior aos demais tratamentos testados. Seguido pelo T2 (PSO), demonstrando que o mesmo pode ser uma opção de antioxidante dito natural para a conservação de óleos comestíveis.

Palavras-chave: Conservantes, *Glycine max*, tocoferóis.

Different natural and synthetic antioxidants in the preservation of refined edible soybean oil

Abstract: Soybean is a crop planted in Brazil, being used for various purposes, in human and animal food, as well as in industry in general. Extracted vegetable oil is widely used with refined edible oil. Large soybean oil refineries use antioxidants to conserve these edible oils, which are synthetic. The objective of this work is to use natural antioxidants compared to a synthetic one (TBHQ) that is the most widely used in the world. The experiment was carried out in the Laboratory of Oleoquímica of the University Center FAG, in the year 2017. The experimental design was completely randomized (DIC), with five treatments and four replications, totaling 20 experimental units. Thus distributed: Treatment 1 - Witness without antioxidant; Treatment 2 - Antioxidant PSO; Treatment 3 - Antioxidant Citric Acid; Treatment 4 - Antioxidant Ascorbic Acid and Treatment 5 - TBHQ (Terc-Butyl Hydroquinone). Where oxidation stabilities were evaluated in both treatments. The results were submitted to analysis of variance and the means compared with the Tukey test at 5% of probability, using the program Assistat. It was concluded that there was a statistical difference at the 5% level in the stability to oxidation in soybean oil by T5 (TBHQ), which was superior to the other treatments tested. Followed by T2 (PSO), demonstrating that it may be a natural antioxidant option said for the conservation of edible oils.

Keywords: Preservatives, *Glycine max*, Tocopherols.

Introdução

A principal cultura cultivada no Brasil é a soja, sua área cultivada e a produção cresce década a década, de forma progressiva, na safra de 1976/77 foram plantados 6.94 mil ha⁻¹ e

produzidos 12.145 mil t, já na safra de 2017/18 foram plantados 35.089,8 mil ha⁻¹ e produzidos 114.962,0 mil t de grãos, obtendo uma produção de 8 vezes maior em 4 décadas. Isso implica numa crescente continua nesse setor aos longos dos anos (CONAB, 2018).

Segundo relatos de Prado *et al.* (2014), a extração de óleo de soja, é o setor mais expressivo no cenário do agronegócios nacional. Desta forma, muitas pesquisas são feitas para melhor aproveitamento dessa matéria prima tão importante para economia do Brasil e do mundo.

Com o aumento populacional constante, há avanços significativos na industrialização de alimentos com o uso de antioxidantes e corantes, gerando produtos com durabilidade e praticidade melhor, mas por outro lado esses produtos com base química causam efeitos maléficos à saúde, que podem ser precursores de doenças cancerígenas (CONTE, 2016).

Aproximadamente 90% de toda a soja produzida no mundo é destinada para o processo de esmagamento, e, a partir disto é gerado um produto e um subproduto, farelo e óleo de soja. O óleo corresponde a 20%, em um processo sem perdas. Embora seja o farelo de soja o principal produto do esmagamento (80%), esta ocorrendo crescentes demandas de óleo de soja, principalmente devido ao aumento do uso industrial para alimentação e para geração de biocombustíveis, tornando-o mais competitivo no mercado internacional de *commodities* (EMBRAPA SOJA, 2014).

Devido o óleo de soja ser um produto com grande suscetibilidade de ocorrer oxidação lipídica, a indústria alimentícia realiza processos de pesquisa para obter melhores resultados em conservação, a forma de utilização mais usada são os antioxidantes sintéticos, por que apresentam em sua composição teores elevados de ácido graxos poli-insaturados. Dentre todos os conservantes, o mais utilizado é o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) para suportar altas temperaturas, que junto com oxigênio, é o principal método de degradação do produto.

Apesar de apresentar eficiência incontestável, esse antioxidante causa efeitos indesejáveis a saúde humana, podendo causar efeito carcinogênico se manejado de forma incorreta (LUZIA e JORGE, 2009).

Antioxidantes naturais apresentam resultados muito próximos aos sintéticos, tendo funções próximas. Os antioxidantes químicos tem como sua função estabilizar ácidos graxos, devido sua reação com radicais livres, que são moléculas instáveis, que apresentam

numero impar de elétrons na sua ultima camada, e cedem ou sequestram elétrons de outras moléculas ao seu redor, causando efeito de degradação junto com oxigênio e temperatura. A utilização dos naturais é requerida devido ao fato de não causarem alterações na saúde humana (BIRCH *et al.*, 2001).

Os antioxidantes naturais também podem ser chamados de tocoferóis ou antioxidantes biológicos, tem função de inibição da oxidação lipídica de óleos e gorduras comestíveis, sequestrando radicais e quelatizando metais. Há um limite para o uso deste produto, que segundo a Legislação Brasileira, pode-se adicionar de 300 mg kg⁻¹ de óleo ou gordura, com função antioxidante. Por esses conservantes não apresentarem efeitos significativos nocivos à saúde humana como os químicos, muitos estudos estão sendo feitos sobre o efeito dos tocoferóis em conservação nos últimos 40 anos. A ação efetiva do tocoferol depende de alguns parâmetros como temperatura, composição da gordura e ação do oxigênio (RAMALHO e JORGE, 2006).

Doenças crônicas não transmissíveis como diabetes, doenças cardiovasculares e obesidade são oriundas de estresse oxidativo. A ação de antioxidantes neutraliza o sequestro de radicais livres, agindo como moléculas suicidas. Os principais nutrientes com capacidade de ter papel oxidativo são o ácido ascórbico (vitamina C), o β -caroteno, o α -tocoferol, o zinco, os flavonoides e o selênio. Entretanto, deve-se levar em conta uma alimentação balanceada para a melhoria da qualidade de vida (ZIMMERMANN e KIRSTEN, 2016).

A fração α -tocoferol presente em vitaminas E estão presentes em alimentos como óleos vegetais, manteigas, gordura de leite entre outros. Fazem parte dos antioxidantes que estão no sangue e membranas celulares, prevenindo a injúria oxidativa. O consumo de alimentos ricos em vitamina E previne a lipoperoxidação das membranas biológicas (IBRAHIM *et al.*, 1999; KUMAR; SELVAM, 2003; SELVAM, 2003; AMORIM; KRAUSE; MAHAN, 2005; OLIVEIRA; RIET-CORREA, 2005 *apud* BEZERRA *et al.*, 2014).

Nesse trabalho o objetivo foi avaliar o tempo para indução da oxidação do óleo de soja refinado, a partir de formulações diferentes de conservantes, utilizando o equipamento Rancimat, que é representado por períodos em horas.

Material e Métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Óleoquímica, no Centro de Desenvolvimento e Difusão de Tecnologias (CEDETEC), localizado no Centro Universitário Assis Gurgacz, em Cascavel, no Paraná, em 2017.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado (DIC), com cinco tratamentos e quatro repetições, totalizando 20 unidades experimentais. Os tratamentos foram distribuídos na seguinte forma: Tratamento 1 - Testemunha sem antioxidante; Tratamento 2 – Antioxidante PSO; Tratamento 3 – Antioxidante Ácido Cítrico; Tratamento 4 – Antioxidante Ácido Ascórbico e Tratamento 5 – TBHQ (Terc-butil-hidroquinona).

Os antioxidantes Ácido Cítrico, Ácido Ascórbico e TBHQ foram adquiridos no mercado nacional. Já o antioxidante PSO[®] foi gentilmente fornecido pelos detentores da patente deste produto, que tem sua origem na apicultura nacional, ou seja, um produto natural, diferindo dos demais, pois seu processo de fabricação é por meio do uso da nanotecnologia (por partículas).

O óleo de soja refinado comestível utilizado foi fornecido pela empresa Cocamar de Maringá/PR. Sendo utilizados 5,0 L e o mesmo foi fornecido sem nenhum tipo de antioxidante.

A concentração dos antioxidantes utilizados foi de 0,02 g kg⁻¹ de óleo de soja refinado comestível (de acordo com especificações da ANVISA), através do uso de uma balança de precisão tipo capela. Todos os antioxidantes utilizados foram dissolvidos em Becker de 250 mL, onde foi adicionado um volume de 100 g do óleo de soja utilizado, sendo preparado quatro béqueres com este volume para todos os tratamentos.

Todas as amostras preparadas os antioxidantes foram misturados com o uso de um bastão de vidro até que a mistura ficasse o mais homogênea possível. Apenas o antioxidante Ácido Ascórbico que era na forma de comprimidos foi macerado, transformado em pó, para facilitar a sua dissolução no óleo de soja utilizado.

Após a dissolução dos antioxidantes e suas misturas homogêneas, as amostras foram deixadas em repouso por duas horas, para serem verificadas possíveis deposições dos antioxidantes no fundo do béquer pela decantação.

Para a determinação da estabilidade de oxidação, sendo o objetivo do presente estudo, foi utilizado equipamento da Metrohm modelo 873 Biodiesel Rancimat[®], sendo utilizada a norma EN 14.112/2003. Esta metodologia descrita na norma consiste em avaliar a estabilidade à oxidação em óleos ou gorduras vegetais, através da elevação de temperaturas e oxidação pelo fluxo de ar (oxigênio). Onde ocorrem a auto-oxidação através de horas, o que simula o que acontece na prática quando os óleos ou gorduras são submetidos a temperaturas elevadas e presença de oxigênio.

Para preparar as amostras a serem ensaiadas no equipamento descrito acima, foram pesadas 3,0 g de óleo de cada um dos tratamentos utilizados, em balança de precisão tipo capela, sendo estas colocadas dentro de tubetes de vidro que são específicos do equipamento.

Para a leitura do período de indução (em horas) que é a forma que o equipamento faz a leitura e apresenta os dados obtidos, foram utilizados 50 mL de água pura deionizada que foi obtida no equipamento Gehaka Modelo OS10LXE que se encontra no Laboratório de Óleoquímica da Instituição. Em seguida foram montados todos os demais componentes do equipamento. Cujas a capacidade de análise de amostras neste equipamento é de oito amostras por vez.

Foram ensaiados quatro amostras (repetições) de cada tratamento, totalizando vinte amostras onde os resultados obtidos eram através de um software específico do equipamento, instalado ao lado do mesmo. Estes resultados são em forma de gráficos onde demonstram os períodos de indução encontrados.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas com o teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando o programa Assistat (SILVA e AZEVEDO, 2002).

Resultado e Discussão

Verificam-se diferenças significativas a níveis de 5 % pelo teste Tukey sobre a seguinte variável período de indução revelou que houve diferença em ambos os tratamentos utilizados (Tabela 1).

Tabela 1 - Estabilidade à oxidação encontrada nos tratamentos testados.

Tratamentos	Período de indução (h)
T1 - Testemunha	0,05 d
T2 - PSO	4,15 b
T3 - Ácido Cítrico	3,72 c
T4 - Ácido Ascórbico	3,80 c
T5 - TBHQ	4,50 a
CV%	4,13

Médias seguidas de uma mesma letra não diferem pelo Teste Tukey à 5% de significância.

Fonte: O autor (2018).

Conforme a Tabela 1, o tratamento com TBHQ (Terc-butil-hidroquinona) apresentou período de indução superior quando comparado com os tratamentos que receberam os antioxidantes naturais, tendo durabilidade de 4,50 h (período de indução), seguido pelo T1 (testemunha).

Dentre os tratamentos com antioxidantes naturais o PSO (T2) apresentou maior período de indução, podendo ser considerado a melhor opção, por ser um antioxidante natural, levando em conta que o mundo utiliza na grande maioria dos antioxidantes como sendo os chamados sintéticos. Já os tratamentos com Ácido Cítrico e Ácido Ascórbico não tiveram diferença estatisticamente entre si. Sendo inferiores ao tratamento com o PSO.

Luzia e Jorge (2009) encontraram diferenças significativas na variável índice de peróxidos, quando comparando os antioxidantes TBHQ e extrato da semente de limão expostos em diferentes tempos de aquecimento (dias) no óleo de soja, sendo que os tratamentos com TBHQ puro e extrato semente de limão misturado com TBHQ tiveram resultados superiores a estabilidade oxidativa quando comparados aos tratamentos sem utilização do TBHQ, que vem a corroborar com o esse trabalho.

Em sua pesquisa Ferrari *et al.* (2006), encontraram melhores resultados com o uso de lecitina de soja quando comparado a TBHQ, BHT (hidroxitolueno butilado) e BHA (hidroxianisol butilado), no teste de período de indução em óleo de semente de girassol.

O que pode ter levado o fato de que o TBHQ foi superior nesse experimento, pode estar relacionado ao fato que o mesmo suporta altas temperaturas e ação do oxigênio, concluindo assim que as indústrias de óleo de soja podem substituir o uso total de um

antioxidante sintético, por uma mistura com antioxidante natural, mostrando a qualidade de substâncias naturais na conservação de produtos alimentícios.

Conclusão

Conclui-se que houve diferença estatística em nível de 5% na estabilidade à oxidação no óleo de soja pelo (TBHQ) que se mostrou superior aos demais tratamentos testados. Seguido pelo (PSO), demonstrando que o mesmo pode ser uma opção de antioxidante natural para a conservação de óleos comestíveis.

Referências

- BEZERRA, A. M. F.; BEZERRA, K. K. S.; BEZERRA, W. K. T.; MEDEIROS, A. P. Avaliação da atividade antioxidante de substâncias presentes nas hortaliças. **INTESA** (Pombal - PB - Brasil) v. 8, n. 2, p. 139 - 142, Dez., 2014. Disponível em: <<http://www.gvaa.com.br/revista/index.php/INTESA/article/viewFile/3276/4091>>. Acesso em: 08 mai. 2018.
- BIRCH, A. E.; FENNER, A. E.; WATKINS, R.; BOYD, L. C. Antioxidant properties of evening primrose seed extracts. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 49, n. 9, p. 4502-4507, 2001. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf010542f>>. Acesso em: 08 mai. 2018.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. V. 5 - SAFRA 2017/18- N. 7 - Sétimo levantamento, abril 2018. Disponível em: <<file:///C:/Users/user/Downloads/BoletimZGraosZabrilZ2018.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2018.
- CONTE, F. A. Efeitos do consumo de aditivos químicos alimentares na saúde humana. **Revista Espaço Acadêmico**, v. 16, n. 181, p. 69-81, 2016. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/EspacoAcademico/article/view/30642>>. Acesso em: 22 abr. 2018.
- FERRARI, R. A.; HECK, C. G.; DA SILVA, I. N. M. Determinação da estabilidade oxidativa do óleo de semente de maracujá amarelo (*Pasiflora edulis*). UNOPAR Cient. Biol. Saúde, Londrina, v. 8, n. 1, p. 83-85, 2006. Disponível em: <pgsskroton.com.br/seer/index.php/JHealthSci/article/download/1599/1532>. Acesso em: 02 out. 2018.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Ação antioxidante do extrato de sementes de limão (Citrus limon) adicionado ao óleo de soja sob processo de termoxidação. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, v. 68, n. 1, p. 58-63, 2009.

HIRAKURI, M. H.; LAZZAROTTO, J. J. O agronegócio da soja nos contextos mundial e brasileiro. **Documentos Embrapa**, Londrina, n. 349, 2014. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/990000/1/Oagronegociodasojanoscontextosmundialebrasileiro.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2018.

PRADO, E. R. A.; TROMBETA, A.; DURANTE, L. V.; PARAISO, P. R.; JORGE, L. M. M. Modelagem, simulação e análise do sistema de evaporadores de miscela de uma destilaria de óleo de soja utilizando o software hysys. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 11869-11876, 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0941-22289-146801.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2018.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29 n.4, São Paulo July/Aug. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400023>. Acesso em: 23 abr. 2018.

SILVA, F. de A. S.; AZEVEDO, C. A. V. de. Versão do programa computacional Assitat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, v.4, n.1, p.71-78. 2002.

ZIMMERMANN, A. M.; KIRSTEN, V. R. Alimentos com função antioxidante em doenças crônicas: uma abordagem clínica. **Disciplinarum Scientia| Saúde**, v. 8, n. 1, p. 51-68, 2016. Disponível em: <<https://www.scielo.org/article/rbepid/2017.v20n1/30-42/>> Acesso em: 27 abr. 2018.