

MICHELE MARCON TELLES

**CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS, TORTA E ÓLEO DE TRÊS VARIEDADES
DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.) E ESTABILIDADE DO ÓLEO BRUTO**

Florianópolis- SC

Fevereiro de 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS, TORTA E ÓLEO DE TRÊS VARIEDADES
DE GIRASSOL(*Helianthus annuus* L.)E ESTABILIDADE DO ÓLEO BRUTO**

MICHELE MARCON TELLES

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS, TORTA E ÓLEO DE TRÊS VARIEDADES
DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.) E ESTABILIDADE DO ÓLEO BRUTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Alimentos.

MICHELE MARCON TELLES

Orientadora: Prof^ª. Dra. Jane Mara Block

Florianópolis- SC

Fevereiro de 2006

**CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS, TORTA E ÓLEO DE TRÊS VARIEDADES
DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L) E ESTABILIDADE DO ÓLEO BRUTO**

MICHELE MARCON TELLES

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Alimentos, pela comissão formada por:

Presidente: _____
Jane Mara Block

Membro: _____
Silvana Ohsc

Membro: _____
Roseane Fett

Coordenadora: _____
Marilde Terezinha Bordignon Luiz

Florianópolis- SC

Fevereiro de 2006

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Jane Mara Block, pelo apoio, orientação, amizade e crescimento muito valiosos na minha trajetória acadêmica.

A toda minha família de quem recebi muito apoio para vencer toda a distância.

A equipe do laboratório de óleos e gorduras: Fê, Tati, Carol, Sá, e Ju pela ajuda, amizade e carinho.

Aos colegas da pós, amigos e pessoas que conheci nestes dois anos de mestrado, pelo estímulo e amizade.

Aos amigos e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos que de forma direta ou indireta contribuíram pela realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Aos amigos distantes, pelas inúmeras horas de alegria, companheirismo, amizade, incentivo, e pelas horas de agonia e saudade.

A meus queridos pais, Margarete e Jorge, a quem devo minha existência, pelo esforço empregado em minha educação e apoio na concretização de meus sonhos.

Ao Renato pela ajuda, apoio, carinho, amizade. Saiba que eu gosto um montão de você.

A ADM do Brasil, Unidade Campo Grande-MS, pelas análises realizadas.

Ao Carlos pela matéria-prima e apoio recebido durante todo o período de trabalho.

A Capes pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

<i>ÍNDICE FIGURAS</i>	<i>vi</i>
<i>ÍNDICE TABELAS</i>	<i>vii</i>
<i>RESUMO</i>	<i>1</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>2</i>
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3 CAPÍTULO 1	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Girassol: características agronômicas e produção	6
3.2 Farelo e torta de girassol: características e utilização	9
3.3 Óleo bruto de girassol: produção e características	10
3.4 Importância nutricional do óleo de girassol	12
3.5 Deterioração de óleos	13
3.5.1 Autoxidação	14
3.5.2 Fotoxidação	15
3.6 Antioxidantes Presentes em Óleos	16
3.6.1 Tocoferóis	17
3.6.2 Efeito do processamento de óleos sobre o teor de tocoferóis	19
3.6.3 Análise de tocoferóis	21
3.7 Efeitos da oxidação lipídica na saúde humana	21
3.8 Métodos para avaliar o estado oxidativo e a estabilidade de óleos	22
3.9 Análises químicas	24
3.9.1 Índice de peróxido (IP)	24
3.9.2 Índice de iodo	25
3.9.3 Índice de acidez	26
3.10 Análises físicas	27

3.10.1 Ponto de fumaça	27
3.10.2 Espectrofotometria na faixa do espectro ultravioleta	27
3.11 Referências Bibliográficas	30
4 CAPÍTULO 2	36
CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS, TORTA E ÓLEO DE TRÊS VARIEDADES DE GIRASSOL (<i>Helianthus annuus</i> L.)	36
5 CAPÍTULO 3	57
QUALIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL (<i>Helianthus annuus</i> L.) DURANTE ARMAZENAMENTO	57

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da extração de girassol em miniprensa (TURATTI, 2000). ____	11
Figura 2: Mecanismo de formação de hidroperóxidos através da autoxidação, (O'BRIEN <i>et al.</i> , 2000). _____	15
Figura 3: Esquema representativo da fotoxidação de lipídios (ZAMBIAZI, 1999). __	16
Figura 4: Estruturas dos tocoferóis e tocotrienóis. (AHMED <i>et al.</i> , 2005). _____	18

ÍNDICE TABELAS

Tabela 1: Teor de tocoferóis em diferentes óleos vegetais. _____	20
Tabela 1: Composição nutricional e de ácidos graxos de grãos de diferentes cultivares de girassol. _____	49
Tabela 2: Composição de tocoferóis dos grãos de diferentes cultivares de girassol. ____	50
Tabela 3: Composição nutricional e perfil de ácidos graxos das tortas de girassol cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido. _____	51
Tabela 4: Composição de tocoferóis da torta obtida de diferentes cultivares de girassol. _____	52
Tabela 5: Características físico-químicas do óleo de girassol de cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido. _____	53
Tabela 6: Composição de ácidos graxos do óleo de girassol de cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido. _____	54
Tabela 7: Composição de tocoferóis do óleo de girassol obtido a partir dos cultivares Catissol, Embrapa 122 e Híbrido. _____	55
Tabela 8: <i>Schaal Oven Test</i> no óleo de girassol de cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido obtido por prensagem a frio. _____	56
Tabela 1: Características físicas e químicas do óleo bruto de girassol. _____	63
Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo bruto de girassol. _____	64
Tabela 3: Composição em tocoferóis do óleo de girassol. _____	65
Tabela 4: <i>Schaal Oven Test</i> para óleo bruto de girassol. _____	66
Tabela 5: Evolução dos parâmetros de qualidade do óleo de girassol da variedade Híbrida prensado mecanicamente durante o armazenamento. _____	67

TELLES, M.M. Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol (*Helianthus annuus* L.) e estabilidade do óleo bruto, 2006, 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

RESUMO

No Brasil a produção de girassol e o consumo de óleo vêm crescendo significativamente nos últimos anos, em função da demanda crescente do setor agroindustrial e comercial e, pela excelente qualidade do óleo. O uso de prensas para a extração de óleo de girassol pode ser uma alternativa para produtores familiares que cultivam grãos com alto teor de óleo, agregando valor a cultura do girassol. No presente trabalho foram estudadas as sementes de três cultivares de girassol (Catissol, EMBRAPA 122 e uma variedade híbrida) cultivados em sistema orgânico, o óleo obtido a partir de prensagem mecânica e a torta resultante da prensagem. Os seguintes parâmetros foram determinados: composição em ácidos graxos, tocoferóis, composição nutricional e estabilidade oxidativa. O óleo, mantido a temperatura ambiente em vidro âmbar, foi monitorado mensalmente durante os primeiros três meses e, quinzenalmente até completar seis meses de armazenamento. Foram determinados o índice de peróxido, extinção específica a 232 e 270 nm, índice de acidez e ponto de fumaça segundo normas da AOCS (American Oil Chemist's Society) A estabilidade oxidativa foi avaliada através da oxidação acelerada em estufa (*Schaal Oven Test*). De acordo com os resultados obtidos foram observadas diferenças significativas na composição nutricional entre os cultivares. Para os testes de oxidação acelerada a maior estabilidade oxidativa foi observada para o óleo obtido do cultivar Catissol, que apresentou também o maior teor de tocoferóis totais. Após seis meses de estocagem do óleo os valores de índice de peróxido variaram de 0,2 para 7,2 meq/Kg; extinção específica a 232 e 270 nm de 1,8 e 0,3 para 5,0 e 1,8 respectivamente; índice de acidez de 0,6 para 0,8 mg KOH/g e; ponto de fumaça de 180°C para 140°C. Após seis meses de estocagem o óleo manteve-se adequado para o consumo, com índice de peróxido e acidez de acordo com o estabelecido pela legislação brasileira para óleos não refinados (máximo de 15 meq/Kg e 4,0 mg KOH/g respectivamente), não sendo adequado para a utilização em frituras, em função do baixo ponto de fumaça (140°C).

Palavras-chaves: girassol, grãos, torta, óleo, prensagem a mecânica, composição em ácidos graxos, tocoferóis.

TELLES, M.M. Characterization of three varieties of sunflower (*Heliantus annus* L.) seeds, meals and oil and oxidative stability of the crude oil, 2006, 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

ABSTRACT

The production of sunflower and the consumption of its oil has grown significantly in the last years in Brazil, due to the growing demand of the agro-industrial and commercial sectors and the superior oil quality. The use of screw-press for extracting sunflower oil becomes an alternative for small producers cultivating grains of high oil content, adding value to the culture. In this study, seeds, crude oil and cake of three sunflower varieties (catissol, EMBRAPA 122 and a hybrid variety), cultivated in organic system, were studied. Nutricional, fatty acid and tocopherol composition and oxidative stability were determined. Oil kept at room temperature in amber-colored glass bottles was monitored monthly for the first three months and then fortnightly until six months of storage. The peroxide value, specific extinction (232 and 270 nm) acid value and smoke point were determined according to the AOCS methodology. Oil stability was evaluated through accelerated oxidation (Schaal Oven Test). According to the results obtained, significant differences on nutritional composition among the studied varieties were observed. For accelerated oxidation tests, the highest oxidative stability was observed for oil obtained from Catissol, which presented the highest total tocopherol content. After six months of storage, peroxide value ranged from 0,2 to 7,2 meq/Kg; specific extinction at 232 and 270 nm ranged from 1,8 and 0,3 to 5,0 and 1,8 respectively; acid value ranged from 0,6 to 0,8 mg KOH/g; smoke point ranged from 180°C to 140°C. After six months of storage the oil was still suitable for consumption, with peroxide and acid value in accordance with the Brazilian legislation regarding crude oils (peroxide value of 15 meq/Kg and acid value of 4,0 mg KOH/g), but not suitable for frying due to its low smoke point (140°C).

Keywords: sunflower, seeds, meal, crude oil, screw-press, fatty acid composition, tocopherols.

1. INTRODUÇÃO

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma dicotiledônea anual da família Compositae, originária do continente Norte Americano, inicialmente utilizada como fonte de alimentos pelos índios. Foi levada para Europa no século XVI como planta ornamental. Atualmente encontra-se entre as cinco maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível do mundo (7,88% da produção mundial de oleaginosas na safra 2003/04) ficando atrás apenas da soja (56,3%), da canola (11,69%), do algodão (10,46%) e do amendoim (9,58%). Os maiores produtores mundiais de girassol são a Rússia, a Argentina e os Estados Unidos (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

No Brasil, a produção de girassol e o consumo de óleo vêm crescendo significativamente nos últimos anos. Atualmente a área de cultivo de girassol está estimada em 9400 ha, sendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul os maiores produtores (DALL' AGNOL *et al.*, 2005). A produção de girassol grão no Brasil cresceu de 15,8 mil toneladas em 1998 para 66 mil toneladas em 2002, assinalando um aumento de 12,4 mil ha para 45,6 mil ha no mesmo período, o que representa um aumento de cerca de 267%. A produtividade da cultura cresceu 13,5% entre 1998 e 2002, havendo atingido um máximo de 1.679,3 Kg/ha em 2000 (FAGUNDES, 2002). O girassol apresenta características agronômicas importantes, como maior resistência à seca, ao frio e ao calor que a maioria das oleaginosas cultivadas no Brasil. Além de ser alternativa econômica na sucessão de outras culturas de grãos, o girassol se destaca pela crescente demanda do setor agroindustrial e comercial e, pela excelente qualidade do óleo (REYES *et al.*, 1999).

Como todos os óleos vegetais, o óleo de girassol é essencialmente constituído por triacilgliceróis (98 a 99%), apresentando elevado teor de ácidos insaturados (cerca de 83%), reduzido teor de ácido linolênico ($\leq 0,2\%$) e alto teor de ácido ácido linoléico. As variações que ocorrem na concentração e composição em ácidos graxos ocorrem em função da variedade, de mudanças climáticas durante seu cultivo e grau de maturação (PEREZ *et al.*, 2004).

A massa resultante da extração do óleo rende torta rica em proteínas, que pode ser utilizada na produção de ração. O girassol também pode ser utilizado na silagem para alimentação animal, para consumo humano e, além disso, seu cultivo pode ser associado a apicultura (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004; EMBRAPA, 2005).

Para viabilizar soluções objetivando o desenvolvimento sustentável do agronegócio no Brasil, vários órgãos governamentais como a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa

Agropecuária) e a CATI (Coordenadoria de Assistência Técnica Integral) vêm difundindo o uso de miniprensas para a extração de óleo de girassol, por ser uma alternativa aos produtores familiares que cultivam grãos com alto teor de óleo, para agregar valor a cultura do girassol. O óleo obtido através da prensagem do grão, sem refino. Este processo, pelo fato de não envolver altas temperaturas, mantém inalterada a composição química do óleo, principalmente no que diz respeito ao teor de tocoferóis, compostos que apresentam atividade de vitamina E e são antioxidantes naturais. Geralmente este tipo de óleo é comercializado a preços elevados em lojas de produtos naturais (*health shops*), mas dados a respeito de sua qualidade e estabilidade são escassos, sendo necessárias pesquisas a respeito destes produtos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Caracterizar os grãos, o óleo e a torta de três variedades de girassol (Catissol EMBRAPA e uma variedade híbrida) cultivadas em sistema orgânico.

2.2. Objetivos Específicos

- determinar a composição em ácidos graxos, a composição em tocoferóis e a composição centesimal dos grãos e da torta nas variedades estudadas;
- estudar a qualidade do óleo durante o armazenamento a temperatura ambiente;
- determinar a estabilidade oxidativa do óleo através da oxidação acelerada em estufa (*Schaal Oven Test*).

3 CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Girassol: características agronômicas e produção

O fruto do girassol é um aquênio de forma oblonga, geralmente achatado, composto de pericarpo (casca), mesocarpo e endocarpo (amêndoa) de tamanho, cor e teor de óleo variável conforme as características de cada cultivar. A casca contém uma baixa porcentagem de óleo (0,4 a 1,7%) e proteína bruta, enquanto que as amêndoas são ricas em óleo e proteína e contêm baixo teor de fibra. Os cultivares com alto teor de óleo possuem uma maior proporção de óleo/ proteína (MANDARINO, 1992).

O girassol se adapta bem a condições variáveis de temperatura, considerando-se a faixa entre 18°C e 24°C como a melhor para o desenvolvimento da cultura. Durante as primeiras fases do seu ciclo (0 a 40 dias) a planta apresenta resistência às baixas temperaturas e à seca, sendo que nas fases seguintes, o frio excessivo e a falta de água provocam alterações nas plantas, ocasionando perda na produção. Requer solos férteis, profundos e com boa drenagem, de preferência argilo-arenosos, com boas provisões de nitrogênio, fósforo e potássio, para obter altos rendimentos. No entanto, a cultura também tem a capacidade para se desenvolver em solos menos férteis e com características físicas deficientes, desde que sejam feitas correções mínimas necessárias (REYES *et al.*, 1999).

No sul do país, as condições de umidade e temperatura permitem, na maioria dos casos, duas culturas por ano, a chamada cultura “do cedo” (agosto) e a cultura “da seca” (fevereiro). No estado de São Paulo, o girassol é plantado no período de outubro à fevereiro. O ciclo de desenvolvimento da planta tem uma duração de 88 a 161 dias, dependendo dos materiais utilizados para o cultivo, desde os mais precoces, até os mais tardios (REYES *et al.*, 1999).

De acordo com ÚNGARO (1986), o girassol pode ser colhido quando o teor de água do grão atinge 15%, uma vez que, com teores maiores de umidade os mesmos podem manchar e adquirir odores que passam para o óleo. Neste caso, convém proceder à secagem em terreiros ou em secador. CASTRO *et al.*, (1997) e PIRES (1998) recomendam que deve-se iniciar a colheita quando o teor de água do grão estiver entre 14% e 16%. Nos cultivares

precoces, isto ocorrerá por volta de 100 dias e nos cultivares tardios, ocorrerá em torno de 120 dias, após a emergência das plantas, dependendo das condições climáticas da região.

O rendimento na produção depende do cultivar, assim como das condições ambientais. Em muitas áreas de clima temperado, o girassol produz mais óleo por hectare do que qualquer outra espécie. Existem cultivares cujos rendimentos de sementes ultrapassam os 3.000 Kg/ha mas, em geral, o rendimento médio é menor que 1.500 Kg/ha, devido a problemas climáticos e à falta de controle adequado nas práticas culturais. O rendimento é pouco influenciado pela altitude e pelo fotoperíodo, facilitando a sua introdução nas diferentes condições edafoclimáticas das áreas tradicionais de produção (BEARD, 1981).

Há dois tipos de girassol cultivados comercialmente: os cultivares com “baixo teor de óleo” e aqueles com “alto teor de óleo”. Os primeiros são originários da América do Norte, com plantas que crescem até uma altura de 2,4 a 3,6 m, têm maturação tardia, sementes compridas, com estrias, teor de óleo menor que 30%, e são consumidas “in natura” ou no preparo de ração para aves. O segundo tipo de girassol, na sua maioria de origem russa, apresenta ciclo de maturação precoce, sementes pequenas, de cor preta, contendo acima de 40% de óleo e são processados para obtenção de óleo comestível (CONNOR; HALL, 1997).

Para o médio e grande produtor rural a cultura do girassol preenche necessidades de opção de rotação e sucessão de culturas com vantagens sobre outras plantas. Para o pequeno produtor, os grãos servem para a alimentação de aves e consumo humano. Além disso, a existência de uma micro usina de extração de óleo, acessível para cooperativas, associações de produtores e mesmo agricultores de médio porte, permite a extração do óleo a frio, que serve tanto para fins medicinais, como para uso doméstico, na propriedade ou mercado local (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

No Brasil o cultivo de girassol é relativamente recente, assim, poucas informações estão disponíveis sobre o comportamento de genótipos nas áreas produtoras de grãos em diferentes sistemas de produção. Devido à interação entre genótipo e ambiente, presente nas espécies vegetais, torna-se necessária a avaliação contínua de genótipos de girassol. Esta avaliação visa conhecer o comportamento agrônomico e a adaptação dos genótipos nas condições brasileiras, a fim de colocar a disposição dos agricultores materiais produtivos, com alto teor de óleo e resistentes às doenças, garantindo a estabilidade do setor produtivo e industrial (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

Baseado nos resultados obtidos pela Rede de Ensaio de Avaliação de Genótipos de Girassol, coordenada pela EMBRAPA Soja, observa-se que há um grande potencial para a sua produção nos Estados de São Paulo, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Distrito Federal,

Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, Tocantins, Bahia, Maranhão e Piauí. As regiões potenciais são bastante distintas em relação ao clima, ao solo e à estrutura fundiária, caracterizando-se como áreas produtoras de grãos, por apresentarem infra-estrutura necessária à produção de girassol (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

Os resultados dos trabalhos de pesquisa agrônômica, demonstraram a existência de um acervo de tecnologias que garante o desenvolvimento da produção de girassol para diferentes regiões brasileiras, em condições favoráveis, em termos de rendimento físico por hectare. A sua inserção na cadeia produtiva também está assegurada, considerando que utiliza a mesma estrutura disponível para soja (CASTRO *et al.*, 1997).

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é uma cultura que tem se destacado por ser a quarta oleaginosa produtora de óleo vegetal comestível e a quinta em área cultivada no mundo, abrangendo uma área de aproximadamente 20 milhões de hectares. Responde por cerca de 13% de todo óleo vegetal produzido no mundo apresentando índices crescentes de produção e área plantada (SMIDERLE *et al.*, 2004). Os maiores produtores mundiais são a Rússia, a Argentina e os Estados Unidos (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004). A demanda mundial pelo óleo de girassol vem crescendo, em média, 1,8% ao ano, no Brasil, cresce em média, 13%. Para suprir essa demanda, o país importa o óleo, principalmente da Argentina. (SMIDERLE *et al.*, 2004).

O óleo de girassol apresenta alta concentração de ácidos graxos insaturados, principalmente linoléico e oléico, baixo teor de ácido linolênico e, em torno de 15% de ácidos graxos saturados principalmente palmítico e esteárico (BRASIL, 2005). O elevado teor de ácidos graxos insaturados torna o óleo de girassol adequado do ponto de vista nutricional, já o baixo teor de ácido linolênico favorece a estocagem do óleo mantendo sua qualidade.

A composição em ácidos graxos é afetada pela temperatura média durante o cultivo, isto é, quanto mais baixa a temperatura durante a época de maturação do grão no campo, maior será o teor de ácidos graxos poliinsaturados no óleo (BALLA *et al.*, 1997).

3.2 Farelo e torta de girassol: características e utilização

A América Latina produz mais de 500 mil toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais, sendo o Brasil responsável por mais da metade dessa produção. Desta forma, o aproveitamento destes subprodutos assume um papel economicamente importante, devido ao grande volume disponível, assim como a versatilidade de sua utilização, basicamente sob a forma de insumos para a alimentação animal (VILELA, 1995).

O aproveitamento racional dos subprodutos agrícolas e agroindustriais na alimentação animal tem se constituído em uma alternativa de grande valia na redução dos custos da alimentação e manutenção dos níveis de produção de carne e leite. Além disso, a utilização destes subprodutos permite uma destinação mais apropriada aos mesmos, tornando conseqüentemente menores os riscos de poluição ambiental provocada pelo seu acúmulo, uma vez que esses produtos não são possíveis de serem utilizados na alimentação de animais domésticos, principalmente na de ruminantes. Desta forma, a utilização de subprodutos da agroindústria em dietas de bovinos, tem importância sob o ponto de vista econômico, nutricional e ambiental (PEREIRA; SILVA, 1983).

O girassol também é importante fonte de proteínas para a alimentação animal, especialmente quando associado a leguminosas, pois estas apresentam a lisina como aminoácido limitante.

O farelo de girassol apresenta valor alimentício equivalente ao de outras oleaginosas de importância agrícola. A proteína de girassol é a que contém maior teor de aminoácidos sulfurados, não havendo relatos de reações alérgicas a esta proteína. O farelo de girassol é, sem dúvida, uma fonte de proteínas de alta qualidade, sendo esta altamente digerível (90%) e com elevado valor biológico (60%). O farelo de girassol contém maior teor de proteína que os farelos de outras oleaginosas, tais como a soja, algodão e colza. A farinha desengordurada e os concentrados e isolados protéicos de girassol possuem um considerável potencial nutricional, devido à ausência de fatores tóxicos, além de ser uma fonte rica em cálcio, fósforo e ácido nicotínico. Mesmo sendo boa fonte protéica e tendo potencial para aplicação em formulações de alimentos, o farelo de girassol é utilizado quase que exclusivamente na produção de rações para animais (MANDARINO, 1992).

Apesar do bom valor nutritivo, o interesse nas proteínas de girassol para utilização em alimentos está relacionada às suas propriedades funcionais. Dentre as propriedades funcionais

das proteínas destacam-se a solubilidade, emulsificação, formação e estabilidade de espuma, formação de gel, absorção de água e de gordura (DAMODARAN, 1994).

O principal problema na utilização do farelo de girassol para alimentação humana é a presença de casca e ácido clorogênico. Ambos sob determinadas condições, conferem uma coloração indesejável ao farelo. A casca provoca, ainda, um aumento no volume e no teor de fibra dos alimentos, comprometendo seu valor alimentício para animais monogástricos. Em países como a França e os Estados Unidos, a utilização do farelo de girassol para a alimentação humana tem sido amplamente pesquisada, principalmente pela utilização do processamento por extrusão termoplasmática (REYES *et al.*, 1999).

A torta é o subproduto resultante do processo de esmagamento, quando da extração parcial do óleo dos grãos, razão pela qual contém teor de óleo superior a do farelo. É um produto rico em proteínas, cálcio e fósforo e contém altos teores de fibra quando a casca não é retirada antes da extração do óleo. Neste caso a casca pode ser utilizada como combustível, no próprio processo de extração de óleo, como também, pode ser fermentada e produzir cerca de 50 litros de álcool etílico a partir de 600-700 kg de casca de girassol (PORTAS, 2001).

3.3 Óleo bruto de girassol: produção e características

De acordo com sua utilização, há dois tipos de sementes de girassol: as oleosas e as não oleosas. As sementes não oleosas também chamadas de “*confectionery varieties*”, são maiores, pretas, com listras, apresentam casca grossa (40 a 45% do peso da semente), facilmente removível. São torradas, embaladas e consumidas pelo homem como amêndoas, misturados em granolas, bolos e *snacks*, ou como ração para pássaros. As sementes oleosas são menores e suas cascas bem aderidas, representando 20 a 30% da massa da semente. No cultivo de girassol para a extração de óleo utiliza-se a semente negra, cuja composição varia de 38 a 50% de óleo e 20% de proteínas (ÚNGARO, 1986).

O óleo de girassol pode ser produzido industrialmente e/ou artesanalmente. Industrialmente os grãos de girassol são limpos, secos e descascados, são prensados e em seguida passam pelo processo de extração por solvente, normalmente o hexano, em extratores apropriados e seguros. O produto assim obtido é refinado através de diferentes tratamentos que incluem a degomagem, a neutralização, o branqueamento e a desodorização (TURATTI; PORTAS, 2001).

Artesanalmente, em pequena escala, pode-se obter o óleo de girassol a partir de prensagem contínua dos grãos, seguida de filtração ou decantação, para separação dos resíduos (Figura 1).

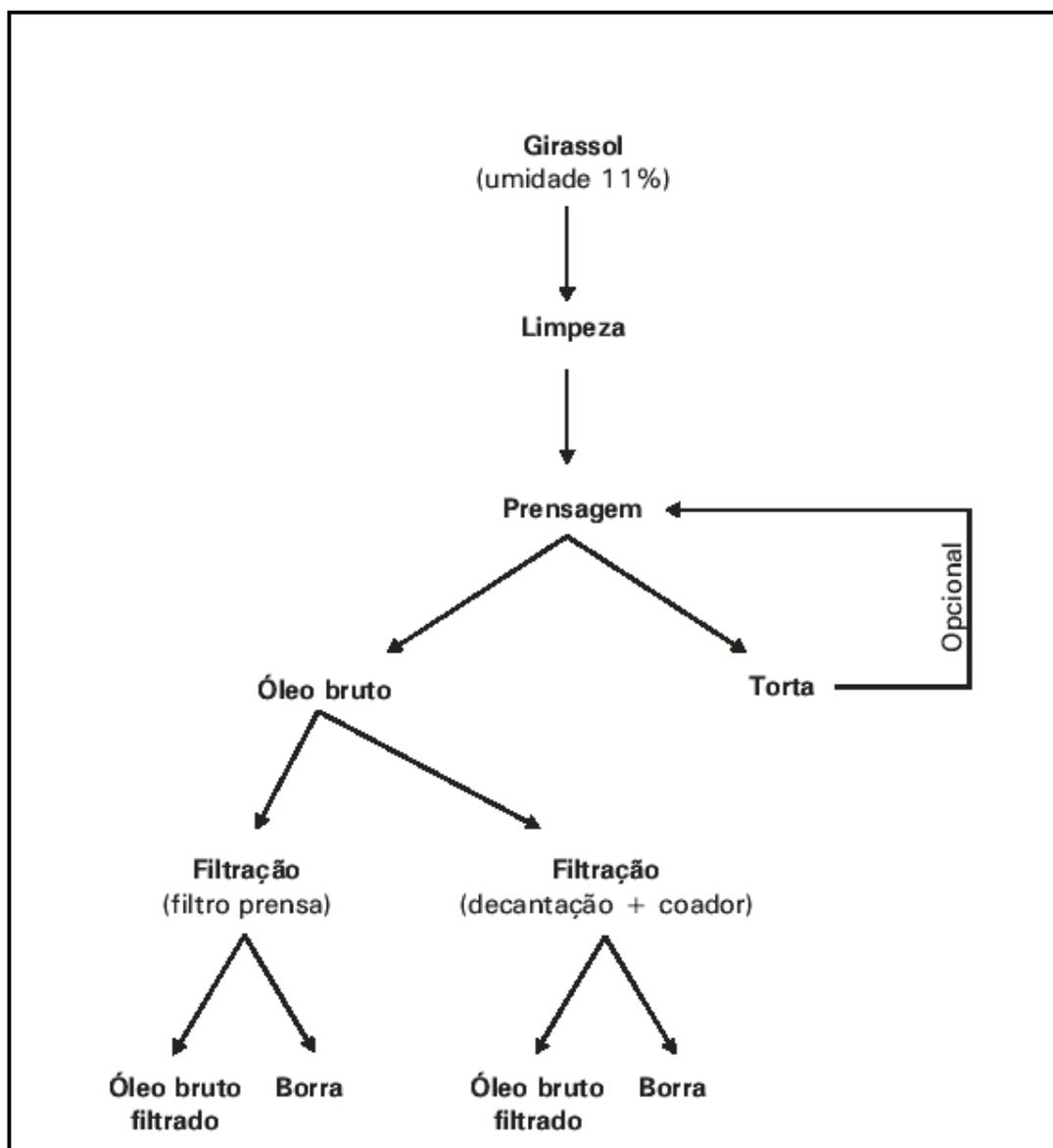


Figura 1: Fluxograma da extração de girassol em miniprensa (TURATTI, 2000).

Os métodos utilizados para a produção artesanal do óleo de girassol, são prensas domésticas (contínuas ou hidráulicas) e semi-industriais de pequeno porte, tecnologias simples e baratas com capacidade de processamento de 20 a 50 quilos de matéria prima por hora que viabilizam a extração de óleo em pequenas propriedades (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

O óleo de girassol obtido por prensagem mecânica apresenta vida de prateleira de aproximadamente 100 dias (TURATTI, 2000).

Uma das principais características do girassol, quando comparado a outras oleaginosas, é a facilidade do seu processamento. As sementes de girassol são processadas inteiras e à temperatura ambiente (dispensando cozimento prévio). Isso é possível devido à rotação relativamente alta, aliada ao teor de cascas, o que produz atrito, aquecendo o grão dentro da máquina, facilitando a extração do óleo (TURATTI, 2000).

O processo de extração por prensagem pode ser precedido de um aquecimento controlado dos grãos, visando assim aumentar o rendimento de extração. O rendimento em óleo varia de acordo com o tipo de matéria-prima. No caso do girassol, o processo de prensagem a frio consegue transformar em óleo cerca de 1/4 a 1/3 do peso inicial das sementes (TURATTI; PORTAS, 2001).

3.4 Importância nutricional do óleo de girassol

A idéia de manutenção da saúde, prevenção e cura de doenças têm sido assunto de grande relevância nos últimos tempos. Com isso, é crescente a preocupação com o consumo de alimentos de elevada qualidade nutricional, o que estimula a produção, o consumo e a pesquisa a respeito de alimentos nutracêuticos, além da procura por novas fontes nutricionais que possam trazer benefícios à saúde (CONTIBRASIL, 1981).

Várias pesquisas têm sugerido que o estresse oxidativo está envolvido em uma variedade de processos fisiológicos e patológicos, tais como tradução do sinal celular, proliferação celular e diferenciação, apoptose, bem como arterosclerose, isquemia, câncer, derrame e muitas doenças degenerativas (ROVELLINI *et al.*, 1997). A influência benéfica de muitos alimentos e bebidas, incluindo frutas, vegetais, chás, vinho tinto e nozes na saúde humana tem sido reconhecida. Este efeito benéfico é devido à atividade antioxidante própria das substâncias bioativas naturalmente presentes nestes produtos. Estas substâncias podem retardar ou inibir o dano oxidativo quando presente em pequena quantidade em comparação ao substrato oxidável. Além disso, antioxidantes podem ajudar na prevenção de doenças por reagirem com os radicais livres ou inibir os danos causados pelos mesmos (PAPAS, 1996).

Entre as substâncias com atividade antioxidante estão os tocoferóis ou vitamina E. As várias isoformas da vitamina E (α , β , γ , e δ -tocoferóis e tocotrienóis) possuem papéis fisiológicos importantes, incluindo efeitos hipocolesterolêmicos, antitrombóticos, anti-inflamatórios e antiproliferativos. A deficiência da vitamina E nas células aumenta a fragilidade da membrana e promove seu dano por espécies reativas de oxigênio ou outros radicais livres (DIAZ *et al.*, 2004; FUCHS *et al.*, 2003).

Além dos tocoferóis, outros compostos presentes na fração insaponificável do óleo, em pequenas quantidades, são também importantes do ponto de vista da qualidade e da estabilidade dos óleos vegetais. Dentre esses, destacam-se os esteróis, os fosfolípídeos (lecitinas) e o β -caroteno. Os fosfolípídeos atuam como antioxidantes e o β -caroteno aumenta a estabilidade dos óleos frente à luz (MANDARINO, 1992).

A qualidade nutricional de um óleo está intimamente relacionada com sua composição em ácidos graxos. Os ácidos graxos poliinsaturados essenciais (ácido linoléico e linolênico) desempenham importante papel na prevenção de doenças cardiovasculares, o que ressalta a importância da ingestão de óleos vegetais ricos em ácidos graxos poliinsaturados como, por exemplo, o óleo de girassol (MANDARINO, 1992).

De uma forma geral, o óleo bruto de girassol extraído a frio, pode ser usado como óleo de salada, como parte da formulação de dietas de portadores de esclerose múltipla, pelas suas propriedades especiais, e para prevenir ou tratar problemas cardíacos, pelo seu alto teor de ácidos graxos insaturados. Por não ser refinado, deve-se evitar o seu uso em processos que envolvam calor, principalmente em frituras, uma vez que pode ocasionar aparecimento de espuma e de fumaça (TURATTI; PORTAS, 2001).

3.5 Deterioração de óleos

A principal causa da deterioração de óleos é conhecida como rancidez, que se caracteriza pelo desenvolvimento de produtos organolepticamente inaceitáveis, em função da ocorrência de odores e sabores estranhos (*off flavours*). Além disso, pode causar efeitos como a perda de cor, inativação de vitaminas, perda do valor nutritivo e conseqüentemente à rejeição do produto (QUINTEIRO; VIANNI, 1985).

A rancidez pode ser classificada como rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa. A rancidez hidrolítica resulta da hidrólise da molécula de triglicerídeo, com formação de glicerol e ácidos graxos livres, promovida por umidade e catalisada por lípases (enzimas presentes nas oleaginosas, nos alimentos ou microbianas) (HAMILTON, 1983).

Em sementes e frutas contendo óleos, reações lipolíticas podem ser substancialmente desenvolvidas pelo tempo que eles são colhidos, transportados e estocados antes do seu processamento. Nas sementes e frutas que são quebradas ou danificadas, ocorrendo a libertação natural das enzimas principalmente fenolases, lipases e lipoxigenases. Estas enzimas, sob altos conteúdos de umidade e temperaturas relativamente altas, favorecem o rápido aumento no conteúdo de ácidos graxos livres. Durante o processo de refino, estas

enzimas são inativadas pelo tratamento térmico aplicados na semente e no óleo, não tendo portanto significado depois da extração do óleo, mas a degradação de produtos produzidos anteriormente ao processamento pode influenciar a qualidade do produto final (ZAMBIAZI 1999).

Na rancidez oxidativa as alterações são iniciadas por espécies reativas do oxigênio, que levam à formação de vários produtos primários e secundários, que resultam na alteração dos principais parâmetros de controle de qualidade, como cor, sabor, aroma e valor nutritivo, afetando a adequação ao consumo. (NOGALA-KALUCKA *et al.*, 2005).

A oxidação das gorduras contidas nos alimentos é de grande preocupação durante o armazenamento de alimentos desidratados e representa um dos mais importantes tipos de deterioração. Ela resulta no desenvolvimento de *off flavour* pungente e ofensivo e destruição de vitaminas (A, D, E, K e C), ácidos graxos essenciais, clorofilas, carotenos, aminoácidos, proteínas ou enzimas pela produção de compostos tóxicos ou fisiologicamente ativos. Uma das principais causas da deterioração dos alimentos é a oxidação iniciada por radicais livres. Quando os lipídios são expostos a fatores ambientais, como ar, luz e temperatura, as reações de oxidação começam a produzir reações indesejáveis, como odor e sabor de ranço, descoloração e outras formas de deterioração. Os produtos de oxidação primária são os hidroperóxidos, que não conferem sabor nem odor, mas seus produtos de degradação (aldeídos e cetonas) são modificadores de sabor e odor muito potentes (HRAS *et al.*, 2000).

3.5.1 Autoxidação

A autoxidação é um processo que ocorre em cadeia e que não elucidado completamente, a oxidação de lipídios pode ser iniciada por espécies endógenas (H_2O_2 , ROOH) e radicais (O_2 , ROO, OH) ou por espécies exógenas (O_2 , O_3), radicais (NO_x , SO_3), e agentes (UV, radiação ionizante, calor). Metais são conhecidos por serem pró-oxidantes, mesmo quando há presença de traços; calor também é um grande acelerador de oxidação, especialmente em temperaturas acima de $60^\circ C$, a partir do qual foi estimado que, para cada acréscimo de temperatura da ordem de $15^\circ C$, a velocidade da reação de oxidação dobra (GUNSTONE, 1994).

A autoxidação é assim denominada pelo fato de que o grau da mesma aumenta à medida que progride a reação. Envolve um mecanismo autocatalítico de radicais livres em cadeia, através de três etapas básicas: iniciação ou indução, propagação e terminação (HAMILTON *et al.*, 1997). A química da autoxidação dos alquenos foi primeiramente

reportado a 50 anos atrás. A reação dos ácidos graxos insaturados com o oxigênio para formar hidroperóxidos por uma reação de radicais livres é comumente descrita pelo seguinte esquema: (O'BRIEN *et al.*, 2000).

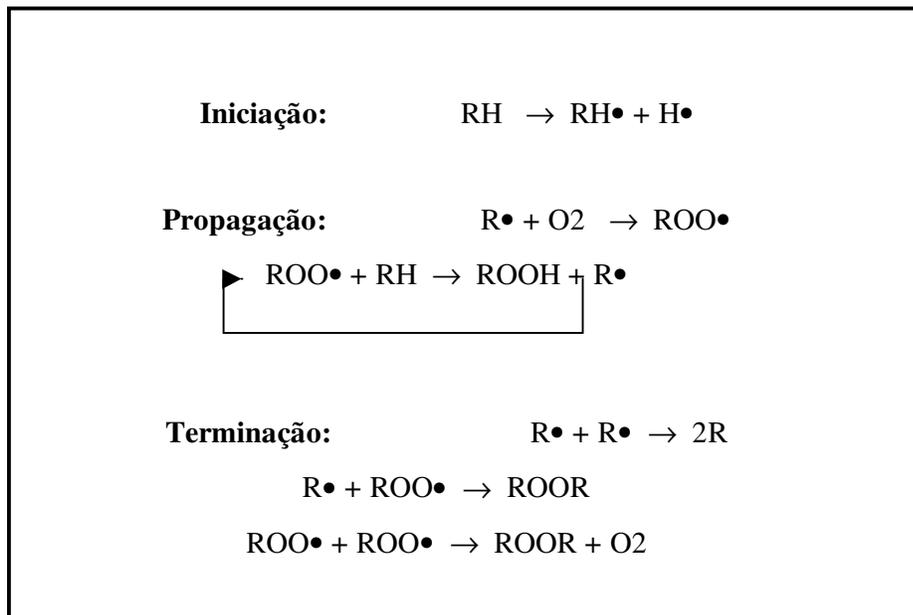


Figura 2: Mecanismo de formação de hidroperóxidos através da autooxidação, (O'BRIEN *et al.*, 2000).

Durante a iniciação, a gordura insaturada (RH) perde hidrogênio (H) em um átomo de carbono adjacente em uma dupla ligação, onde a dissociação de energia para a abstração do hidrogênio é bastante baixa. Uma vez que um radical livre (R•) foi formado, a reação se propaga rapidamente quando R• reage com oxigênio para criar um radical peroxi (ROO•). O ROO• abstrai mais H lentamente de outro RH, assim criando uma reação em cadeia que pode ser repetida centenas de vezes. A terminação ocorre quando produtos não radicais são formados dos radicais livres, mas esta etapa da oxidação não torna importante até o final no processo a não ser que o oxigênio torne-se limitante (HAMILTON, *et al.*, 1997).

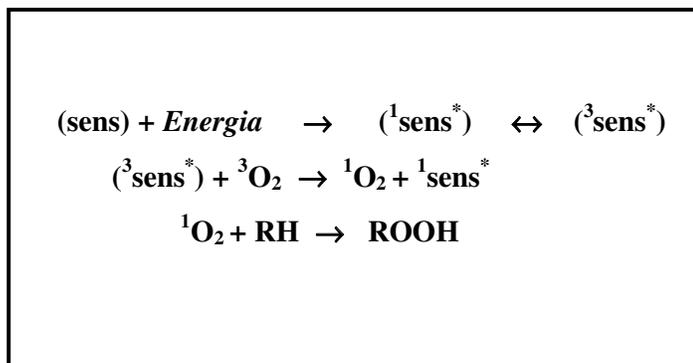
3.5.2 Fotoxidação

O mecanismo de fotoxidação é diferente da autooxidação por radicais livres que ocorre usualmente em alimentos. A fotoxidação não envolve a participação de radicais livres, sendo um mecanismo com adição direta do oxigênio em seu estado singlete (1O_2) que é altamente reativo. Assim, o produto primário da fotoxidação é o hidroperóxido e sua velocidade de formação é de 10 a 30 vezes maior que na autooxidação, pois não há período de indução

(ROVELLINI *et al.*, 1997). O oxigênio singlete reage 1500 vezes mais rápido que o oxigênio normal. Na autooxidação, um grupamento metílico associado a uma dupla ligação é mais reativo que uma simples insaturação. Na fotoxidação, a reatividade está relacionada ao número de duplas ligações na cadeia (GUNSTONE, 1994).

A oxidação fotossintética ocorre na presença de componentes naturalmente presentes no sistema lipídico e da luz. Esses componentes são conhecidos como fotossintetizantes ou cromóforos, devido a sua capacidade de capturar e concentrar energia luminosa. A captura e concentração de luz é dependente do arranjo dos elétrons ao redor do núcleo atômico da sua estrutura (ZAMBIAZI, 1999).

A formação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) ocorre pela transferência de energia luminosa por fotossensibilizadores (*sensitizers*), substâncias cromóforas como clorofila e composto heme, absorvem luz na região do visível ou próximo do UV, transferindo energia para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) e convertendo-o a $^1\text{O}_2$ conforme apresentado na Figura 3. Por ser o $^1\text{O}_2^*$ altamente instável, este se converte rapidamente a $^1\text{O}_2$, que por apresentar um orbital vazio, é muito eletrofílico, e reage rapidamente (cerca de 1500 vezes mais rápido que o $^3\text{O}_2$) com regiões de alta densidade eletrônica. Segundo ZAMBIAZI (1999), o $^1\text{O}_2$ é capaz de se adicionar diretamente aos lipídios para formar o hidroperóxidos.



sens = sensibilizador; $^1\text{sens}^*$ = sensibilizador excitado; $^3\text{sens}^*$ = sensibilizador excitado triplete; $^3\text{O}_2$ = O_2 triplete; $^1\text{O}_2$ = O_2 singlete; RH = lipídio insaturado; ROOH = hidroperóxido.

Figura 3: Esquema representativo da fotoxidação de lipídios (ZAMBIAZI, 1999).

3.6 Antioxidantes Presentes em Óleos

Antioxidantes são substâncias capazes de retardar a reação de oxidação. Estão naturalmente presentes em óleos de origem vegetal e incluem os tocoferóis, proteínas, enzimas e uma variedade de pequenas moléculas. A atividade antioxidante pode ser resultado

de uma ligação específica com radicais livres reativos, com compostos contendo oxigênio ou uma ação quelante de metais (CHEUNG *et al.*, 2003).

Antioxidantes sintéticos, tais como, BHA (Hidroxi butil anisol), BHT (t Butil hidroxi hidroquinona) e TBHQ (t Butil hidroquinona), são amplamente usados na indústria de alimentos porque estes são efetivos e menos caros que os antioxidantes naturais. Sua segurança, entretanto, tem sido questionada. TBHQ está banido no Japão e alguns países da Europa, o BHA e o BHT estão relacionados a carcinogênese. Assim, pesquisas visando a segurança e efetividade dos antioxidantes naturais estão sendo realizadas e muitas fontes naturais estão sendo examinadas (SUJA *et al.*, 2004).

Nos últimos 15-20 anos, especial atenção tem sido dada ao uso de antioxidantes naturais, por causa da tendência mundial em evitar ou minimizar o uso de aditivos alimentares sintéticos. O interesse nos antioxidantes naturais continua crescendo porque se presume que sejam seguros, já que, ocorrem em alimentos e têm sido usados por séculos, e a questão da segurança dos compostos sintéticos pode, assim, ser evitada. Além do mais, evidências indicam que antioxidantes em alimentos podem ter claros benefícios, pois apresentam efeitos anticarcinogênicos e inibem as reações de oxidação biológica prejudicial ao organismo humano (FRANKEL, 1996).

Muitas pesquisas estão sendo realizadas para melhor entendimento dos processos básicos da oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados, ação antioxidante e efeitos dos produtos de decomposição da oxidação lipídica. A metodologia para avaliar os antioxidantes naturais deve ser cuidadosamente interpretada, dependendo do tipo de alimento (óleo puro ou em emulsões) e que método analítico é usado para determinar a oxidação (FRANKEL, 1996).

3.6.1 Tocoferóis

Os tocoferóis são substâncias com atividade antioxidante e de vitamina E, presentes em óleos vegetais em concentrações que variam de 70 a 1900 mg/Kg de óleo (SHAHIDI, 1996). O termo vitamina E foi introduzido em 1922 por EVANS e BISHOP, que descreveram um fator da dieta na nutrição animal considerado importante para a reprodução normal. A múltipla natureza da vitamina E começou a aparecer em 1936, quando dois compostos com vitamina E ativos foram isolados e caracterizados de óleo de germe de trigo. Estes compostos foram designados α e β -tocoferol. Nos anos seguintes, o γ e δ -tocoferol e os tocotrienóis foram isolados de óleos vegetais comestíveis. Ao contrário de outras vitaminas que mostram

uma estrutura química bem definida, a vitamina E natural inclui dois grupos de compostos lipossolúveis intimamente relacionados, tocoferóis e tocotrienóis (HENSLEY, *et al.*, 2004).

Os tocoferóis derivam da estrutura tocol (6-cromanol), que carrega uma cadeia lateral C-16 isoprenoide saturada e três centros quirais com configuração com R nas posições 2', 4' e 8'. Os tocotrienóis têm uma cadeia lateral triplamente insaturada nas posições 3', 7' e 11', como pode ser observado na Figura 4. Dentro de um grupo, os membros são designados α , β , γ e δ dependendo do número e posição dos grupos metil junto ao anel aromático: R1, R2 e R3 podem formar combinações de (CH3, CH3, CH3), (H, CH3, CH3), (CH3, H, CH3) e (H, H, CH3) em α , β , γ e δ tocoferóis/tocotrienóis, respectivamente (AHMED *et al.*, 2005).

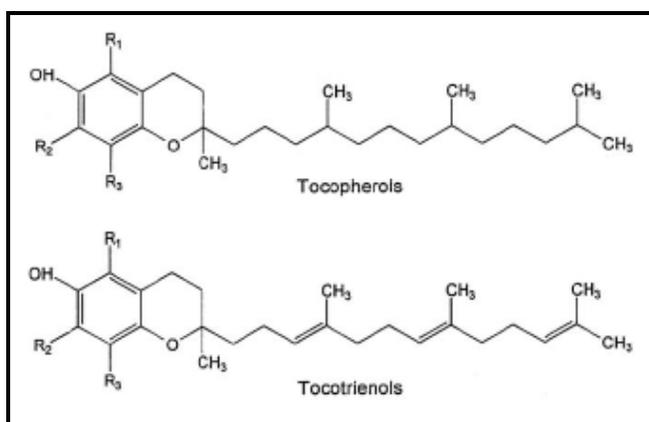


Figura 4: Estruturas dos tocoferóis e tocotrienóis. (AHMED *et al.*, 2005).

Os tocoferóis demonstram atividade antioxidante *in vivo* e *in vitro*. Desde sua descoberta, eles têm sido investigados para elucidação do seu mecanismo de ação e para identificar metabólitos potenciais. Há grande interesse na sua reatividade frente aos radicais peroxil bem como na sua notável especificidade frente a oxidação e substituição eletrofílica (REZK *et al.*, 2004).

Os tocoferóis estão sujeitos a oxidação, formando quinonas, dímeros e trímeros; a oxidação se acelera com a exposição à luz, ao calor, a álcalis e em presença de oligoelementos como ferro e cobre. Na ausência de oxigênio são relativamente estáveis a luz, calor e álcalis. Os ésteres preparados pela acilação do hidróxi fenólico livre aumentam a estabilidade dos compostos frente ao oxigênio (NOGALA KALUKA, 2005).

O α -Tocoferol representa a maior parte da vitamina E *in vivo* e exerce a maior atividade biológica. Os tocoferóis estão presentes nos óleos vegetais poliinsaturados na forma livre (DIAZ *et al.*, 2004) e no gérmen das sementes dos cereais, enquanto os tocotrienóis são encontrados na camada de aleurona e sub-aleurona das sementes de cereais e no óleo de

palma. Quimicamente, tocoferóis e tocotrienóis estão altamente relacionados, todavia, observou-se que eles apresentam graus variados de eficácia biológica.

Segundo YASUKAZU *et al.*, 2003 e DIAZ *et al.*, 2004, para produtos contendo óleos vegetais, a atividade de vitamina E diminui, enquanto a atividade antioxidante aumenta na ordem α -, β -, γ - e δ -tocoferóis. Muitos pesquisadores demonstraram que o α -tocoferol age como um prooxidante quando presente em altas concentrações em lipídios autooxidáveis, enquanto que γ -tocoferol mostra possuir maior potencial antioxidante se comparado ao α -tocoferol. Recentemente foi constatado que, especialmente em altas temperaturas, maiores que 100°C, δ -tocoferol é o antioxidante mais ativo (ISNARDY *et al.*, 2003).

Em geral, no caso dos antioxidantes fenólicos, a substituição do anel nas posições adjacentes ao OH, aumenta a atividade antioxidante, tal como o BHT. No entanto, muitos pesquisadores têm demonstrado que a substituição na posição 5 no 6-cromanol atua de maneira contrária; diminui a atividade antioxidante. Assim, os 6-cromanol funcionam de maneira diferente nos fenóis. A falta de substituição na posição 5 tem como resultado a formação de uma quinona que aumenta a ligação aos radicais livres e a interrupção da reação em cadeia dos radicais livres dos ácidos graxos insaturados. Estudos têm demonstrado que os tocoferóis gama e delta são melhores antioxidantes que o alfa (VERLEYEN *et al.*, 2001).

Lipídios poliinsaturados podem formar radicais alquil quando, oxidados na presença de um iniciador, geralmente um radical alcoxil produzido pela decomposição de hidroperóxidos na presença de traços de metais. Estes radicais alquil reagem muito rapidamente com o oxigênio para formar radicais peroxil, que reagem com mais lipídios para produzir hidroperóxidos. α -tocoferol inibe esta oxidação dos radicais livres, por reagirem com os radicais peroxil para cessar a propagação da cadeia, e com os radicais alcoxil para inibir a decomposição dos hidroperóxidos e diminuir a formação de aldeídos. Assim, α -tocoferol age como um antioxidante rompendo a cadeia por competição com o substrato pelos radicais peroxil, normalmente presentes em alta concentração no sistema (FRANKEL, 1996.) O radical tocoferol pode formar produtos não-radicaís, incluindo dímeros, peróxidos estáveis, alquil ou derivados insaturados, por meio do qual o antioxidante é regenerado (FRANKEL, 1996).

3.6.2 Efeito do processamento de óleos sobre o teor de tocoferóis

O teor de tocoferóis em óleos vegetais são característicos e dependem do genótipo, condições climáticas e da colheita, teor de ácidos graxos poliinsaturados dos óleos e

condições de processamento e de estocagem. Estes importantes antioxidantes naturais são diminuídos durante cada etapa do processo de refinamento, reduzidos marcadamente durante a desodorização. Segundo ZAMBLAZI (1999), os processos de refino químico e físico, desodorização/destilação são os principais responsáveis pela redução do teor de tocoferóis em óleos, o que leva a redução da estabilidade. A legislação brasileira permite a adição de 0,03% (300mg/Kg) de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos intencionais, com função de antioxidantes (ISNARDY *et al.*, 2003).

Perdas máximas de aproximadamente 6% do nível de tocoferóis totais têm sido reportadas no refino alcalino contínuo e no branqueamento. Na desodorização, a perda depende da temperatura e do vácuo utilizado e pode ser suficiente para requerer a reincorporação de concentrados de tocoferóis no produto, obtendo as propriedades de estabilidade desejadas. A hidrogenação geralmente não produz perdas.

FRANKEL (1996) estudou a perda de tocoferóis em óleo de soja durante o refino. A mistura de tocoferóis em óleo de soja refinado, branqueado e desodorizado (RBD) variou entre 550 e 1000 mcg/g. A perda de α -tocoferol no óleo de soja foi 4,3% após neutralização; 15% após branqueamento e 20-51% após desodorização. Esta perda de tocoferóis não reduz a estabilidade oxidativa do óleo de soja RBD pois o conteúdo final de tocoferol, variando entre 700 e 1000 mcg/g, encontra-se acima da faixa ótima, a qual é de 400-600 mcg/g para atividade antioxidante (FRANKEL, 1996). Estudos do balanço de tocoferóis durante a desodorização mostraram que eles não são somente parcialmente destilados, mas também oxidados durante este processo (VERLEYEN *et al.*, 2001).

ZAMBLAZI (1999) determinou o teor de tocoferóis de diferentes óleos. Em óleo de milho, soja e colza $\beta+\gamma$ tocoferol predominaram enquanto em óleo de uva e girassol a principal fração observada foi de α tocoferol (Tabela 1).

Tabela 1: Teor de tocoferóis em diferentes óleos vegetais.

Tocoferóis mg/Kg	Óleos Vegetais					
	Milho	Amendoim	Semente de uva	Colza	Girassol	Soja
α	203.78	100.16	100.55	195.13	591.25	153.43
$(\beta + \gamma)$	582.66	111.99	17.14	298.68	25.40	504.01
δ	29.36	11.94	3.89	11.85	8.68	188.53
Total	815.8	224.04	121.58	505.66	625.33	845.97

FONTE: ZAMBLAZI, (1999).

3.6.3 Análise de tocoferóis

Uma variedade de métodos é descrita para determinação dos homólogos e isômeros da vitamina E. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) de fase normal ou reversa, com detectores de UV e fluorescente tem sido muito utilizada. Colunas de fase normal separam todos os tocoferóis, enquanto a colunas de fase reversa não separam completamente o β - e γ - tocoferóis. A principal vantagem da cromatografia de fase reversa em comparação com a cromatografia de fase normal é o rápido tempo de equilíbrio e a melhor reprodutibilidade no tempo de retenção. Quando a separação de β - e γ - tocoferóis não é necessária, a coluna de fase reversa é preferida. Vários métodos utilizando CLAE, com temperaturas maiores que a ambiente, têm sido usados para separar satisfatoriamente os tocoferóis (SIVAKUMAR *et al.*, 2004).

3.7 Efeitos da oxidação lipídica na saúde humana

Produtos da oxidação de lipídios afetam atributos de qualidade em óleos, gorduras e produtos contendo lipídios, tais como sabor e odor proveniente da formação e modificação de compostos voláteis, sabor a partir de formação de hidróxi-ácidos e a cor originária da reação de *maillard*. Algumas implicações da oxidação lipídica incluem a redução no valor nutricional de gorduras, pela diminuição de ácidos graxos essenciais, bem como a destruição de vitaminas lipossolúveis (KANNER, 1994).

A oxidação e produção de radicais livres fazem parte do metabolismo humano. O oxigênio é o último receptor de elétrons na síntese de ATP. Excesso de exercícios e condições de vida e trabalho desgastantes, podem causar estresse oxidativo fisiológico. Os componentes que agem no sistema antioxidativo podem ser endógenos, como a glutatona o NADPH, o ubiquinol-10 e as enzimas superóxido-dismutase; ou exógenos, isto é, presentes na dieta, como os tocoferóis, vitamina A, carotenóides, licopenos e os antioxidantes sintéticos como o BHA, BHT, e TBHQ que também podem apresentar efeito antioxidante no corpo humano (PAPAS, 1996).

Um estudo feito por HAMILTON *et al.*, (1997) mostrou que animais que receberam uma dieta com grande quantidade de lipídios oxidados, provenientes de óleo aquecido, apresentaram maior número de lesões ateroscleróticas que animais que receberam alimentação com baixa concentração destes.

Muitas pesquisas têm sido feitas a respeito do efeito dos produtos da oxidação em doenças e entre os efeitos relatados estão os efeitos da peroxidação lipídica sobre a formação de placas ateroscleróticas, citotoxicidade em membranas celulares e doenças coronarianas. Existem inúmeras indicações que a injúria celular pode ser resultado da presença de peróxidos e hidroperóxidos de ácidos graxos. Peróxidos lipídicos e produtos da quebra de peróxidos, podem interagir com proteínas, membranas e enzimas, bem como com funções de células vitais. Hidroperóxidos linolécicos, foram estabelecidos por induzirem o dano endotelial, por acelerar a aterosclerose e também estimular a trombose (HAMILTON *et al.*, 1997).

Radicais livres têm sido associados com a oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (LDL), que podem acelerar o desenvolvimento de uma placa aterosclerótica nas paredes dos vasos sanguíneos. Eles também podem danificar membranas celulares e outros componentes celulares vitais, tais como material genético no núcleo celular. Os radicais livres danificam o DNA e isso constitui um papel na iniciação da carcinogênese (PAPAS, 1996).

3.8 Métodos para avaliar o estado oxidativo e a estabilidade de óleos

Devido à necessidade de prever o comportamento de um óleo ou gordura quanto à oxidação, foram desenvolvidos os métodos de estabilidade oxidativa, que aceleram o processo e fornecem uma idéia de resistência ou suscetibilidade à oxidação. Neste caso, a amostra é submetida a um teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se encontram sinais de deterioração oxidativa. Alguns parâmetros como, temperatura, adição de metais, pressão de oxigênio, luz e agitação, são utilizados para acelerar a oxidação e o desenvolvimento de rancidez nos óleos e emulsões, mas o aquecimento é o meio mais utilizado (AKOH, 1994).

A partir da análise de estabilidade oxidativa obtém-se como parâmetro, o período de indução definido como o tempo para se atingir um nível de rancidez detectável ou uma significativa mudança na taxa de oxidação. A estabilidade oxidativa é um parâmetro que depende das características intrínsecas do óleo (como presença de oxigênio, presença de metais, estado de oxidação) e das condições de armazenamento (temperatura, oxigênio, luz, embalagem) (AKOH, 1994).

Existem vários métodos disponíveis para determinar a oxidação de lipídios em óleos. A escolha é influenciada por dois critérios: a sensibilidade do teste em relação as mudanças oxidativas e sua correlação com avaliação sensorial, tendo em vista a importância desta análise, uma vez que a rancidez se caracteriza por alterações sensoriais e é a principal

consequência da oxidação. Desta forma, os métodos usados podem ser objetivos ou subjetivos e estes são determinados através das alterações químicas, físicas e sensoriais de um óleo durante a oxidação. É comum utilizar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras, porém, os resultados devem ser comparados com a percepção sensorial e a aceitabilidade do produto (SHAHIDI, 1995).

Os métodos não automatizados como o AOM (Active Oxygen Method) ou *Swift Test* e o método *Schaal Oven Test* ou de estufa têm sido os mais utilizados na determinação da estabilidade oxidativa, apesar do alto consumo de reagente, e longo tempo de análise. Para solucionar este problema foram desenvolvidos os métodos automatizados. Métodos automatizados determinam a estabilidade oxidativa através do período de indução por meio de aparelhos (RANCIMAT e OSI), que medem a absorção de oxigênio ou a formação de voláteis. A determinação da estabilidade oxidativa automatizada tem sido realizada para o controle de qualidade do óleo, para investigar efeito de adição de antioxidantes naturais e variações no processamento entre outros (FRANKEL, 1993).

WARNER *et al.*, (1989) estudou a estabilidade oxidativa do óleo de girassol durante o refino pelo método de desaparecimento do oxigênio do *headspace* a 55°C. A ordem decrescente de estabilidade encontrada foi: bruto > desodorizado > degomado > neutralizado > branqueado. De acordo com os resultados obtidos 32% dos tocoferóis foram perdidos com o refino.

Foi observada correlação entre o *Schaal Oven Test* e armazenamento sendo que, 10 dias a 63°C, é similar a 1 a 2 meses a uma temperatura de 32°C e; 2 a 4 meses a 21°C, para *shortenings* e margarinas respectivamente. Para o óleo de girassol estes valores correspondem a: 2 a 4 dias no teste de *Schaal Oven Test* à 60-65°C, correspondem a 16 semanas. A avaliação sensorial dos óleos de girassol armazenados a 60°C por 4 dias, foram equivalentes a 4 meses à temperatura ambiente. Não existe padronização para o teste de *Schaal Oven Test*, pois são utilizadas relações área/volume diferentes de um trabalho para outro, além das divergências na avaliação sensorial (AKOH, 1994).

KAYA *et al.*, (1993) estudaram a vida de prateleira de óleo de girassol e oliva mantidos a 10 e 20°C em embalagens de vidro e PET. Foi acompanhado o índice de peróxido desses óleos, até se atingir 10 meq/kg. A vida de prateleira para as amostras armazenadas em PET foi inferior às embalagens de vidro para os dois óleos, o que foi atribuída a permeabilidade e a transparência da embalagem PET. Foi observada também, uma grande

diferença relativa quanto à temperatura de estocagem. O óleo de girassol apresentou menor estabilidade em função do elevado teor de ácido linoléico de 66% (KAYA *et al.*, 1993).

3.9 Análises químicas

3.9.1 Índice de peróxido (IP)

O índice de peróxido é um método clássico para determinação dos hidroperóxidos (produtos primários da oxidação). Os peróxidos podem ser quantificados baseados em duas de suas propriedades: a de liberar iodo a partir de iodeto de potássio, ou a de oxidar íons Fe^{2+} a Fe^{3+} (AOCS, 2004). O método mais utilizado é o iodométrico e baseia-se na medida do iodo (I_2) produzido por oxidação do iodeto de potássio (KI) pelos hidroperóxidos presentes no óleo. O índice de peróxido é geralmente expresso em termos de miliequivalentes de O_2 por Kilograma do óleo (AOCS, 2004).

As principais fontes de erro do método são a absorção de I_2 pelas duplas ligações e a liberação de I_2 do KI pelo O_2 atmosférico. Além disso, os produtos medidos são muito instáveis e o método é bastante sensível a temperatura ambiente. Óleos que foram recém refinados devem ter o índice de peróxido próximo de zero; óleos que foram estocados por algum período, podem apresentar índice de peróxido menor ou igual a 2,5 mmolc/Kg. Entretanto, antes desses índices serem detectados, podem ocorrer problemas sensoriais de odor e sabor. O índice de peróxido é o método mais comum para determinar o estado oxidativo de um óleo, entretanto, seu uso se limita aos estágios iniciais da oxidação, já que quantifica produtos primários da reação, e quanto maior o índice de peróxido inicial do óleo, mais instável às reações de oxidação (ROSSEL, 1983).

Durante a análise do índice de peróxido, a amostra com solvente é adicionada de solução de iodeto de potássio saturada. Os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo I_2 . O excesso de I^- não reage e fica em solução. Ao adicionar amido, como indicador, este em presença de I_2 ficará azul. Ao titular-se a solução com tiosulfato de sódio, este é oxidado a tetrationato de sódio e o iodo é reduzido a I^- causando a perda da cor azulada. Assim, a quantidade de tiosulfato consumida é proporcional a quantidade de peróxidos presentes na amostra (BACCAN *et al.*, 2001).

Segundo as normas da AOCS- Cd 8-53 (1983), o índice de peróxido é realizado através da dissolução de amostras de 5g de óleo de girassol em erlenmeyer de 250 mL contendo 30 mL de solução de ácido acético- clorofórmio (3:2) com agitações rotatórias. Adiciona-se 0,5

mL de solução de iodeto de potássio saturada e deixa-se por um minuto agitando ocasionalmente, após, adiciona-se 30 mL de água destilada e será feita a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N (padronizada). O volume gasto após a adição da solução de amido indica a concentração de peróxidos em mmolc/Kg. Os resultados são obtidos através do cálculo:

$$IP = \frac{[N \times (\text{mL de tiosulfato amostra} - \text{mL de tiosulfato branco}) \times 1000]}{P}$$

Onde: N= Normalidade da solução de tiosulfato de sódio

P= peso da amostra (g)

Segundo QUINTEIRO; VIANNI (1995), a estabilidade oxidativa de óleo de soja bruto, degomado, refinado e reclarificado com a utilização do índice de peróxido e dienos conjugados no monitoramento da estabilidade proporcionaram informações mais precisas sobre o desenvolvimento do mecanismo autoxidativo, do que cada um isoladamente.

3.9.2 Índice de iodo

É a medida do grau de insaturação de um óleo ou gordura determinado pela quantidade de halogênio absorvido por 100g da amostra. Esse método utiliza uma solução de monocloreto de iodo (IC1) em excesso em relação a capacidade de absorção da amostra, sendo esse excesso determinado como iodo, utilizando-se uma solução de tiosulfato de sódio, que reduz o iodo a iodeto (MORETTO e FETT, 2000).

O índice de iodo relaciona-se com a quantidade de duplas ligações presentes na amostra e a redução observada neste índice se deve à quebra de duplas ligações resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação, sempre associada com um aumento do ponto de fusão e consistência da amostra, principalmente, à incorporação de gorduras saturadas ao óleo. Sob determinadas condições o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos (MORETTO; FETT, 2000).

Esta análise é realizada, segundo AOCS (2004) Cd-1-25, com a dissolução de amostras (pesar entre 0,1 a 5g) de óleo de em um erlenmeyer de 500 mL, contendo 20 mL de ciclohexano e 25 mL de solução de *wijs*. Depois de agitados cuidadosamente por rotação e deixados ao abrigo da luz e à temperatura ambiente durante 30 minutos, adiciona-se 20 mL da solução de iodeto de potássio (KI) a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titula-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e solução de amido conduzindo

paralelamente um ensaio em branco (sem amostra). Pela diferença entre os volumes gastos na titulação do branco e da amostra, será obtido o número de mg de iodo absorvido por 100 mg de óleo. Os resultados são obtidos através do cálculo:

$$I.I. = \frac{(B-A) \times f \times 1,27}{P}$$

Onde: A= n° de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra

B= n° de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco

f= fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N

P= massa em g da amostra

1,27= PM do iodo

3.9.3 Índice de acidez

Índice de acidez pode ser definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres (R-COOH) de 1 grama da amostra de óleo em análise. Esse índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. Poderá ser expressa também em mL de solução normal v/p ou em g de ácido oléico p/p. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma constante ou característica, mas é uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria- prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura (MORETTO; FETT, 2000).

Segundo as normas da AOCS- Ca 5 a-40 (2004), através da dissolução de amostras de 7,05g de óleo em álcool etílico aquecido (60 –65°C) e neutralizado com solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Após, as amostras são tituladas com o mesmo hidróxido de sódio 0,1 N (padronizado). O volume gasto indica a porcentagem de ácidos graxos livres (em ácido oléico). Os resultados são obtidos através do cálculo:

$$\%AGL = \frac{(\text{mL de hidróxido de sódio} \times 28.2 \times N)}{p}$$

Onde: N= normalidade da solução de hidróxido de sódio

p= peso da amostra em (g)

3.10 Análises físicas

3.10.1 Ponto de fumaça

O ponto de fumaça é um método que está relacionado com o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo, devido serem os ácidos graxos livres muito mais voláteis que os glicerídeos. Para todos os óleos vegetais que possuem uma composição em ácidos graxos similares, o valor de ponto de fumaça é geralmente próximo (acima de 180°C) é um dado importante no processo de fritura no qual o óleo é submetido a altas temperaturas (AOCS, 2004).

3.10.2 Espectrofotometria na faixa do espectro ultravioleta

Quando os ácidos graxos linoléico e linolênico são oxidados eles formam hidroperóxidos, e as duplas ligações dos óleos se tornam conjugadas. O mecanismo envolve a subtração do hidrogênio alicíclico, seguida pela migração da dupla ligação, resultando em dienos conjugados, os quais demonstram uma absorção intensa a 232 nm. Da mesma forma, os trienos, demonstram uma absorção a 268 nm e 270 nm (AOCS, 2004).

O óleo é dissolvido no solvente específico e a extinção da solução é então determinada no comprimento de onda específico usando como referência o próprio solvente. Essa absorção é expressa como extinção específica $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (extinção da solução de 1% da solução do óleo em um solvente específico, numa espessura de 1cm) convencionalmente indicado por K (AOCS, 2004).

De acordo com a AOCS (2004) o óleo é diluído em ciclohexano, para que a leitura de absorbância situa-se entre 0,2 e 0,8. Utilizam-se balões de 25 mL de capacidade, o aparelho utilizado é o espectrofotômetro, sendo os resultados expressos em absortividade através do cálculo:

$$E = A / (c \cdot d)$$

Onde: E= extinção específica ou absortividade

A= absorbância registrada no comprimento de onda utilizado

c= concentração (g/100mL) da solução da amostra

d=largura da cubeta utilizada (cm)

Segundo GUTIERREZ *et al.*, (1997), 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 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. Ao comparar os métodos de índice de peróxido com o de dienos conjugados em produtos de amendoim, observou-se uma correlação positiva entre as duas análises, com a vantagem da espectrofotometria não depender de uma reação química ou de desenvolvimento de cor.

A oxidação de ácidos graxos poliinsaturados pode ser analisada pelo aumento da absorvidade na faixa do espectro ultravioleta. Durante a oxidação, lipídios contendo dienos ou polienos apresentam uma alteração na posição de suas duplas ligações resultado da isomerização e conjugação. A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação (LUGASI *et al.*, 1995).

Segundo FARIA; ESPINOZA-ATENCIA (1994), a medida da percentagem de ácidos dienóicos conjugados é um método alternativo para monitorar estudos sobre a oxidação de óleos. Seus resultados apresentam correlação satisfatória com índices de peróxido. Isto porque o grau de mudança na absorção só tem boa correlação com o grau de oxidação nos primeiros estágios (NAWAR, 1985). Durante as etapas iniciais de autooxidação de ácidos graxos poliinsaturados, o aumento de peróxidos ocorre paralelo ao incremento na absorção de UV pelos dienos conjugados, sendo útil a medida do valor de dienos conjugados na avaliação da oxidação lipídica (HILST, 1999).

Essa avaliação só é possível, pois os lipídios contendo dienos e polienos provenientes da oxidação, mostram uma alteração na posição da dupla ligação, permitindo a conjugação. O mecanismo envolve a subtração do hidrogênio alicíclico, seguida pela migração da dupla ligação, resultando em dienos conjugados, os quais demonstraram uma absorção intensa a 234 nm. Da mesma forma que os trienos, demonstraram uma absorção a 268 nm (GRAY, 1985).

Mostrando a boa correlação existente entre o valor de dienos conjugados e o índice de peróxido pode-se destacar o estudo realizado por WANASUNDARA *et al.*, (1996) em que encontraram ótima correlação entre esses dois métodos citados anteriormente no óleo de soja ($r = 0,989$) e no óleo de canola ($r = 0,997$) quando submetidos à estocagem a 65°C, no escuro.

O grau de mudança na absorvência só tem boa correlação com o grau de oxidação nos primeiros estágios (NAWAR, 1985). Segundo WHITE (1995), como o método mede produtos primários da oxidação, seu valor se correlaciona bem com o índice de peróxido. Entretanto, os resultados obtidos por HILST (1999), indicaram baixa correlação linear entre o índice de peróxido e a extinção específica ($r = 0,31-0,50$), além de baixos coeficientes de correlação entre a medida de absorvência (extinção específica) e a avaliação sensorial ($r = 0,53-0,78$).

As medidas do índice de peróxido e de dienos conjugados são métodos bem estabelecidos para a determinação de produtos de oxidação primária em gorduras e óleos. O método de titulação iodométrica amplamente usado (AOCS Cd 8-53 e Cd 8b-90) para determinação do índice de peróxido está baseado na medida do iodo produzido de iodeto de potássio por peróxidos presentes, e o resultado é expressado como milequivalentes de iodo por Kg de lipídio (meq/Kg).

A peroxidação de ácido graxo poliinsaturado é acompanhada por uma mudança na posição da dupla ligação formando hidroperóxidos conjugados, e a estrutura conjugada absorve fortemente em 232-234 nm. O resultado desta análise espectrofotométrica, de dienos conjugados é descrita ou como % de ácido dienóico conjugado (AOCS Ti 1a-64) ou como coeficiente de extinção da amostra $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (IUPAC método 2.505).

Para avaliar a oxidação primária, o método de dienos conjugados é mais rápido e simples que o método do índice de peróxido e requer muito pouca amostra. Entretanto, como o valor obtido depende da composição de ácido graxo da amostra, o método de dienos conjugados não pode ser usado para comparação direta do estado oxidativo das diferentes espécies de óleos e gorduras. A absorvência em UV a 268 nm é a medida de trienos conjugados e produtos secundários de oxidação tais como cetodienos conjugados e dienais (KULÅS; ACKMAN, 2001).

A medida dos valores de dienos conjugados durante a oxidação de gorduras e óleos tem sido bastante correlacionada com o índice de peróxidos. Enquanto o índice de peróxido é uma medida direta de peróxidos, parece provável que os produtos de oxidação de outras origens como estruturas conjugadas de dienos, p.ex. compostos hidroxilados de ácidos graxos, contribuem para o valor de dienos conjugados (KULÅS; ACKMAN, 2001).

3.11 Referências Bibliográficas

AHMED, M. K., DAUN, J.K e PRZYBYLSKI, R. FT – IR based methodology for quantitation of total tocopherols, tocotrienols and plastochromanol-8 in vegetable oils. **Journal of Food Composition and Analysis**. vol. 18, pg. 359 – 364, 2005.

AKOH, C. Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability In: **Method Journal of the American Oil Chemists Society**, vol.71, n.2, pg. 211-216, 1994.

ALMEIDA-DORIA, F. R., REGITANO-D'ARCE, B. A. M. Antioxidant Activity of Rosemary and Orégano Ethanol Extracts in Soybean Oil Under Thermal Oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol.20 (2), Campinas, 2000.

AOCS- **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2004.

ARNAO, M. B., CANO, A., ACOSTA, M. The hydrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity. **Food Chemistry**, vol. 73, pg. 239-244, 2001.

BALLA, A., CASTIGLIONI, R. B.V., CASTRO, C., Colheita do girassol. Londrina, PR. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- EMBRAPA- Centro Nacional de Pesquisa de Soja –CNPSO**, 1997.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O.E.S. BARONE, J.S. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, cap.8, pg.191-270: Práticas de laboratório, 2001.

BEARD, B. H. The sunflower crop. **Scient. Amer.** vol. 244, n. 5, pg.150-161, 1981.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Ministério da Saúde. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Brasília: Diário Oficial da União, 1999(b). Anexo 5.

BRIGHENTI, A.M.,CASTRO, C., OLIVEIRA JR, RS., SCAPIM, C.A., VOLL, E., GAZZIERO, D. L.P. Períodos de interferência de plantas daninhas na cultura do girassol. **Planta daninha**. Viçosa, vol. 22, n. 2, 2004.

CASTRO, C. de; CASTIGLIONI, V. B. R., BALLA, A., LEITE, R. M.V.B. de C.KARAM, D., MELLO, H.C.,GUEDES, L.C.A., FARIAS, J.R.B. **A cultura do girassol: tecnologia de produção**. 2ª ed. Londrina. EMBRAPA–CNPSO, 20p. (Documentos, 67), 1989.

CHEUNG, L. M., CHEUNG, P. C. K., OOI, V. E. C. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. **Food Chemistry**, vol. 81, pg. 249-255, 2003.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Food Standards Programme. **Codex Alimentarius for edible fats and oils**. Rome: FAO/WHO, vol. 11, pg. 3-9, 1989.

CONTIBRASIL. **Girassol: manual do produtor**. Cravinhos, pg. 10-12, 1981.

CONNOR, D. e HALL, A. J. Sunflower physiology. In: SCHNEITER, A. Sunflower Technology and Production. **American society of Agronomy**. Madison, Wisconsin, USA. pg. 113-182, 1997.

DALL'AGNOL, A.; VIEIRA, O.V. GLEITE, R.M.V.B.C. Origem e Histórico do Girassol. In: **Girassol no Brasil**. Embrapa Soja, Londrina, PR, cap 1 pg. 1-14, 2005.

DAMODARAN, S. Structure- function relationship of food protein. In: HETTIA RACHCHY, NS e ZIEGLER, GR. **Protein functionality in food system**. Marcel Dekker Inc., pg. 1-37, 1994.

DIAZ, T. G., MERÁS, I. D., CABANILLAS, A. G., FRANCO, M. F. A. Voltammetric behavior and determination of tocopherols with partial least squares calibration: analysis in vegetable oil samples. **Analytica Chimica Acta**, vol. 511, pg. 231-238, 2004.

EMBRAPA. Disponível em: [www.embrapa](http://www.embrapa.br). Acesso em: 21 setembro 2004.

ERICKSON, D. R.; Storage, handling and stabilization of edible fats and oils. In: APPLEWHITE, T.H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, vol. 3, pg.273-310, 1985.

FAGUNDES, M.H. Sementes de girassol. Pdf. MAPA/ Conab/Sugof. Available: http://www.conab.gov.br/download/cas/especiais_outubro_2002.10p.

FARIA, J. A. F. e ESPINOZA-ATENCIA, E. J. Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. **Óleos e Grãos**, vol. 19, pg. 44-51, 1994.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science e Technology**, vol. 4, n.7, pg. 220-225, 1993.

FRANKEL, E.N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry**. vol. 57, n. 1, pg. 51-55, 1996.

GRAY, J. I. **Simple chemical and physycal methods for measuring flavor quality of fats and oils**. In: MIN, D.B.; SMOUSE, T.H. (Eds.) **Flavor chemistry of fats and oils**. American Oil Chemists' Society, 223 – 239, 1985.

GUNSTONE, F. D. Chemical properties. In: GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J.L. PADLEY, F.B. (Ed): **The lipid handbook**. London, Chapman e Haal, cap.10 pg. 566-571, 1994.

GUTIERREZ, R. M. E., REGITANO-D'ARCE, B. A. M., RAUEN-MIGUEL, O. M.A. Estabilidade Oxidativa do Óleo Bruto da Castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, vol.17 (1), pg. 22-27, 1997.

GUTIÉRREZ, M. E., GARCÍA, A. F., MADARIAGA, M. A., SAGRISTA, M. L., CASADÓ, F. J., MORA, M. Interaction of tocopherols and phenolic compounds with membrane lipid components: Evaluation of their antioxidant activity in a liposomal model system. **Life Sciences**, vol. 72, pg. 2337-2360, 2003.

HAMILTON, R. J., KALU, C., PRISK, E., PADLEY, F. B. e PIERCE, H. Chemistry of free radicals in lipids. **Food Chemistry**, vol. 60. pg 193-199, 1997.

HAMILTON, R. J. The chemistry of rancidity in foods. In: ALLEN, J.C., HAMILTON, R.J. (eds.) **Rancidity Foods**. Essex: Applied Science Publishers Ltda, pg. 1-20, 1983.

HARTMAN, L. e LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, vol. 22, pg. 475-477, 1973.

HENSLEY, K., BENAKSAS, E. J., BOLLI, R., COMP, P., GRAMMAS, P., HAMDHEYDARI, L., MOU, S., PYE, Q. N., STODDARD, M. F., WALLIS, G., WILLIAMSON, K. S., WEST, M., WECHTER, W. J., FLOYD, R. A. New perspectives on vitamin E: γ -tocopherol and carboxyethylhydroxychroman metabolites in biology and medicine. **Free Radical Biology & Medicine**, vol.36, pg. 1-15, 2004.

HILST, M. A. S. **Avaliação da Estabilidade de óleo de soja acondicionado em latas e na embalagem Tetra Brik**. Campinas, 101p. Dissertação Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

HRAS, A. R., HADOLIN, M., KNEZ, Z. e BAUMAN, D. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry**, vol. 71, pg. 229–233, 2000.

ISNARDY, B., WAGNER, K., ELMADFA, I. Effects of α -, γ -, and δ -tocopherols on the autoxidation of purified rapeseed oil triacylglycerols in a system containing low oxygen. *Journal Agriculture*. **Food Chemistry**, vol. 51, pg. 7775-7780, 2003.

JUNQUEIRA, M. R. Introdução ao cultivo orgânico. Londrina, PR. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- **EMBRAPA- Recursos Genéticos e Biotecnologia**, 2002.

KAIJSER, A., DUTTA, P. e SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, vol. 71, pg. 67-70, 2000.

KANNER, J. Oxidative processes in meat and meat products: quality implications. **Meat science**. vol. 36, n.1/3, pg.169-189, 1994.

KAYA, A., TEKIN, A.R., ONER, M.D. Oxidative stability of sunflower and olive oils: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. **Lebensmittel Wissenchat Technologie**, vol. 26, n. 5, pg. 464-468, 1993.

KRUK, J., JEMIOLA-RZEMINSKA, M., STRZALKA, K. Plastoquinol and α -tocopherol quinol are more active than ubiquinol and α -tocopherol in inhibition of lipid peroxidation. **Chemistry and Physics of Lipids**, vol. 87, pg. 73-80. 1997.

KULAS, E. e ACKMAN, R.G. Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. **Chemistry**, vol. 49, pg. 1724-1729, 2001.

LUGASI, A. HÓVARI, J.DWORS CHAK, E. Effect of UV irradiation on lipid peroxidation in edible fats. **Acta Alimentaria**. vol. 24, n.3, pg. 269-276, 1995.

MANDARINO, G. M. J. Características Bioquímicas e Nutricionais do Óleo e do Farelo de Girassol. Londrina, PR. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- EMBRAPA- Centro Nacional de Pesquisa de Soja –CNPSO**, 1992.

MARDONES, P., RIGOTTI, A. Cellular mechanisms of vitamin E uptake: relevance in α -tocopherol metabolism and potencial implications for disease. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, vol. 15, pg. 252-260. 2004.

MORETTO, E. e FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**, São Paulo: Varela, 150 p. 1998.

MORETTO, E., FETT, R., GONZAGA, L., KUSKOSKY, E.M. **Introdução a ciência de alimentos**. Florianópolis: UFSC, 255 p. 2002.

NAWAR, W. Lipids. In: FENNEMA, °R. (Ed.). **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc., pg. 139-244, 1985.

NOGALA-KALUCKA, M., KORCZAK, J., WAGNER, K.H., ELMAFDA, I. Tocopherol composition of deodorization and their antioxidative activity. **Nahrung-Food**. 48 (1), pg. 34-37, 2004.

NOGALA-KALUCKA, M., KORCZAK, J., DRATWIA, M., LAMPSRT-SZCZAPA, E., SIGER, A. e BUCHOWSKI, M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**, 93, pg. 227 – 235, 2005.

O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**. 2.ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, V. O. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. **Embrapa Soja-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Centro Nacional de Pesquisa de Soja, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Londrina, PR, documento 237, 2004.

PAPAS, A.M. Determinants of antioxidant status in humans. **Lipids**, vol. 31, pg. S77-S82, supplement, 1996.

PEREIRA, J. A.A., SILVA, M. A. **Composição de alimentos e exigências nutricionais de aves e suínos**. Viçosa:UFV, 59 p., 1983.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; e CRAPISTE, H. G. Chemical characterization of Oilz and meals from wild sunflower (*Helianthus petiolaris Nutt*). **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, vol. 81, n°3, pg.245-249, 2004.

PIRES, J.C. A cultura do girassol (*Helianthus annuus L.*). In: SEMINÁRIO PARA O SEGUNDO PLANTIO, Barretos e Paraguaçu Paulista, 10 e 12 fev. 1998. **Palestra**. Paraguaçu Paulista: ESAPP, CATI/DSMM, 1998. 12f. <http://www.cati.sp.gov.br/tecnologias/infodsmm/m-girassol.htm>

PORTAS, A, A. **O girassol na alimentação animal**. Campinas: CATI/D SM, 2001.

QUINTEIRO, L. M. C. e VIANNI, R. Características e estabilidade de óleos de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 15(1), pg. 29–36, 1995.

REYES, F.G.R.; GARIBAY; C.B., UNGARO, M.R.G. TOLEDO, M. C.F. Girasol: cultura e aspectos químicos, nutricionais e tecnológicos. Campinas, **Fundação Cargil**, 86 p., 1999.

- REZK, B. M., HAENEN, G. R. M., VIJGH, W. J. F. van der, BAST, A. The extraordinary antioxidant activity of vitamin E phosphate. **Biochimica et Biophysica Acta**, vol. 1683, pg. 16-21, 2004.
- RIBEIRO, M. A.A. Aproveitamento tecnológico de castanha-do Brasil (*Bertholletia excelsa*): **estudo da conservação**, Piracicaba, 88p. (Mestrado- escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP), 1992.
- ROSSEL, J. B. Measurement of rancidity. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. **Rancidity in Foods**. London: Applied Science, pg. 21-45, 1983.
- ROVELLINI, P., CARTESI, N. FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. Nota 1. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, vol. 74, n.5, pg. 181-189, 1997.
- SARTÓRIO, L. M. Cultivo orgânico de plantas medicinais. Londrina, PR. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- **EMBRAPA- Recursos Genéticos e Biotecnologia**, 2000.
- SHAHIDI, F. Stability of fats and oils. In: Latin American Congress and Exhibit on Fats and Oils Processing, 6., Campinas, 1995. **Proceedings**. Campinas: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, pg. 47-54, 1995.
- SHAHIDI, F. Natural antioxidants: on overview. In: SHAHIDI, F. (Ed). Natural antioxidants: Chemistry, Healty effects and applications. Champaign **AOAC**, cap.1, pg. 1-11, 1996.
- SIVAKUMAR, G., BACCHETTA, L., GATTI, R. e ZAPPA, G. HPLC screening of natural vitamin E from mediterranean plant biofactories – a basic tool for pilot-scale bioreactors production of α -tocopherol. **Journal of Plant Physiology, in press**. 2004.
- SMIDERLE, O. J., MOURÃO JUNIOR, M., GIANLUPPI, D. CASTRO, C. Adubação nitrogenada do girassol ns cerrados de Roraima. Boa Vista: Embrapa Roraima,. 5p., (Embrapa Roraima. Comunicado Técnico, 08), 2004.
- SOARES, D. G., ANREAZZA, A. C., SALVADOR, M. Sequestering ability of butylated hydroxytoluene, propyl gallate, resveratrol, and vitamins C and E against ABTS, DPPH, and hydroxyl free radicals in chemical and biological systems. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, vol. 51, pg. 1077-1080, 2003.
- SUJA, K.P., ABRAHAM, J.T., THAMIZH, S.N., JAYALEKSHMY, A., ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, vol. 84, pg. 393-400, 2004.
- TURATTI, J. M. Óleos vegetais como fontes de alimentos funcionais. In: **Simpósio sobre Alimentos funcionais para o novo Milênio: Qualidade de Vida e Saúde**. Campinas, Unicamp, pg.13-14, 2000.
- TURATTI, M. J., PORTAS, A. A. Produção artesanal de óleo de girassol. **CATI-DSMM (Coordenadoria de Assistência Técnica Local)**, Campinas, SP, 2001.
- ÚNGARO, M. R. G. A. Instruções para a cultura do girassol. Campinas, SP: IAC, pg. 1-25. (**Boletim Técnico, 105**), 1986.

VALADARES FILHO, S.C., ROCHA JÚNIOR, V.R., CARPELLE, E.R. Tabelas brasileiras de composição de alimentos para bovinos. CQBAL 2.0 Viçosa: **Suprema**, 297 p., 2002.

VERLEYEN, T., VERHE, R., HUYGHEBAERT, A. DEWETTINCK, K. e DE GREYT, W. Identification of α -tocopherol oxidation products in triolein at elevated temperatures. **Food Chemistry**, vol. 49, pg. 1508–1511, 2001.

VILELA, D. Subprodutos da cervejaria, alimento para o gado leiteiro. **Imagem Rural**, pg. 8-13, 1995.

WANASUNDARA, U. N., SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C. R. Comparison of standard an NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry**, vol. 73, n.2, pg. 157-166, 1996.

WARNER, K. FRANKEL, E. N., MOUNTS, T.L. Flavor and oxidative stability os soybean, sunflower and low erucic acid rapessed oils. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. vol. 66, n.4, pg.558-564, 1989.

YASUKAZU, Y., NIKI, E., NOGUCHI, N. Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects. **Chemistry and Physics of Lipids**, vol. 123, pg. 63-75, 2003.

WHITE, P. J. Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses, In: Warner, K. W.; ESKIN, N. A. M., (Eds). **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champain: American Oil Chemist's Society, pg. 159-178, 1995.

ZAMBIAZI, C. Oxidation reactions of vegetable oils and fats. **Boletim SBCTA**, vol. 33 (1), pg. 1–7, 1999.

4 CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DOS GRÃOS, TORTA E ÓLEO DE TRÊS VARIEDADES DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.)

Michele Marcon TELLES; Jane M. BLOCK

Artigo enviado a revista Archivos Latinoamericano de Nutrición

Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol (*Helianthus annuus* L.)

TELLES, M.M.; BLOCK, J. M.

RESUMO

No Brasil a produção de girassol e o consumo de óleo vêm crescendo significativamente nos últimos anos e o uso de miniprensas para a extração de óleo de girassol pode ser uma alternativa para pequenos produtores agregarem valor a cultura do girassol. No presente trabalho foram caracterizados 3 cultivares de girassol (Catissol, EMBRAPA 122 e uma variedade híbrida) cultivados em sistema orgânico, o óleo bruto obtido de prensagem mecânica e a torta resultante. Nos grãos e torta foram determinadas a composição nutricional, a composição em ácidos graxos e o teor de tocoferóis. O óleo foi caracterizado com relação a umidade, ácidos graxos livres, ponto de fumaça, índice de iodo, cor, matéria insaponificável, índice de peróxido, extinção específica a 232 e 270 nm, composição em ácidos graxos, teor de tocoferóis e estabilidade oxidativa (teste de oxidação acelerada em estufa - Schaal Oven Test). De acordo com os resultados obtidos foram observadas diferenças significativas na composição nutricional entre os cultivares. O ácido graxo predominante nos grãos, torta e óleo foi o ácido linoléico (64,4 a 70,3%), seguido do ácido oléico (16,3 a 22,9%). O teor de tocoferóis nos óleos variou entre 806 e 896 ppm, sendo a principal fração o α -tocoferol (763 a 849 ppm). O óleo obtido a partir do cultivar Catissol apresentou o maior teor de tocoferóis totais e a maior estabilidade oxidativa. De acordo com os resultados obtidos as diferentes variedades de girassol apresentaram variações nos parâmetros avaliados, mas similares aos reportados na literatura para diferentes cultivares em sistemas tradicionais de cultivo.

Palavras-chave: girassol, grãos, torta, óleo bruto, prensagem mecânica, tocoferóis.

ABSTRACT

The production of sunflower and the consumption of its oil have grown significantly in the last years in Brazil. The use of small-scale press for extracting sunflower oil becomes an alternative for small-producers add value to its culture. In the present work, 3 varieties (Catissol, EMBRAPA 122 and a hybrid variety) cultivated in an organic system and crude oil and meal were characterized. In seeds and meal, the nutritional composition, fat acid and tocopherol contents were determined. The oil was characterized by measuring free fat acid content, moisture, smoke point, iodine value, colour, unsaponifiable matter, peroxide value, specific extinction at 232 and 270 nm, fat acid composition, tocopherol content and oxidative stability (accelerated oxidation in oven – Schaal Oven Test). Significant differences were observed on nutritional composition among the studied varieties. Linoleic acid was the predominant fat acid (64,4 % to 70,3 %) on seeds, meal and oil, followed by oleic acid (16,3 % to 22,9 %). Tocopherol content ranged from 806 to 896 ppm in oils and α -tocopherol was the main fraction (763 ppm to 849 ppm). Oil extracted from Catissol variety presented the highest total tocopherol content and the highest oxidative stability. According to the results, the sunflower varieties presented significant differences among the evaluated parameters. However, these differences were similar to the data reported for different varieties cultivated in traditional systems.

Keywords: sunflower, grains, meal, crude oil, screw-press, tocopherols.

1. INTRODUÇÃO

O girassol (*Helianthus annuus* L.) está entre as cinco maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível do mundo (7,88% da produção mundial de oleaginosas na safra 2003/04) ficando atrás apenas da soja (56,3%), da canola (11,69%), algodão (10,46%) e do amendoim (9,58%). Os maiores produtores mundiais de girassol são a Rússia, a Argentina e os Estados Unidos (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004). No Brasil a produção de girassol e o consumo de óleo vêm crescendo significativamente nos últimos anos. Em 1997 a cultura ocupava uma área de 11 mil hectares, sendo que, em 2002, saltou para 45 mil hectares. A demanda mundial pelo óleo de girassol vem crescendo, em média, 1,8% ao ano e, o Brasil, cresce em média 13%. Além de ser alternativa econômica na rotação de culturas de grãos, o girassol se destaca pela crescente demanda do setor agroindustrial e comercial e, pela excelente qualidade do óleo (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004). O óleo de girassol apresenta um elevado teor de ácidos graxos insaturados, principalmente de ácido linoléico (em torno de 70%) e ácido oléico (em torno de 20%). As variações que ocorrem na concentração e composição em ácidos graxos ocorrem em função da variedade, de mudanças climáticas durante seu cultivo e grau de maturação (PEREZ *et al.*, 2004). A torta resultante da extração do óleo rende um material rico em proteínas, que pode ser utilizado na produção de rações. Os grãos de girassol também pode ser utilizados na silagem para alimentação animal e para consumo humano direto e, além disso, seu cultivo pode ser associado a apicultura (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004; EMBRAPA, 2005).

Para viabilizar soluções para o desenvolvimento sustentável do agronegócio no Brasil, vários órgãos governamentais como a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) e a CATI (Coordenadoria de Assistência Técnica Integral) vem difundindo o uso de mini-prensas para a extração de oleaginosas, por ser uma alternativa para produtores familiares que cultivam grãos com alto teor de óleo e agregam valor a cultura. O óleo é processado através da prensagem, sem refino. Este processo, pelo fato de não envolver altas temperaturas, mantém inalterada a composição química do óleo, principalmente no que diz respeito aos componentes menores como os tocoferóis, compostos que apresentam atividade de vitamina E e são antioxidantes naturais. Geralmente este tipo de óleo é comercializado a preços elevados em lojas de produtos naturais (*health shops*), mas dados a respeito de sua qualidade e estabilidade são escassos na literatura científica.

As características agronômicas e químicas favoráveis do girassol, o aumento pela demanda do óleo e a produção de óleo bruto de girassol geram a necessidade de pesquisas a respeito destes produtos. No presente trabalho, três cultivares de girassol (Catissol, EMBRAPA 122 e uma variedade híbrida, resultante das duas primeiras), cultivados em sistema orgânico, o óleo obtido por prensagem mecânica e a torta resultante foram caracterizados quanto a sua composição nutricional, composição em ácidos graxos, teor de tocoferóis e estabilidade oxidativa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima: 80 Kg de grãos de girassol de cada uma das três variedades (Catissol, Embrapa 122 e uma variedade híbrida) cultivadas em sistema orgânico, colheita de 2004, fornecidos pela Empresa Ômega Nutrição Terapêutica Ltda., localizada em Bom Retiro–SC.

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Caracterização dos grãos e torta de girassol: após a limpeza e seleção, os grãos foram triturados em um multiprocessador (marca Walita), a composição nutricional foi determinada utilizando métodos AOAC (1995) através das seguintes análises: umidade, proteínas, cinzas, e fibra alimentar. O teor de óleo foi determinado pelo método BLIGHT; DYER (1959). A composição em ácidos graxos (Ce 1-91) e o teor de tocoferóis (Ce 8-89) foram determinados de acordo com a metodologia da AOCS (2004).

2.2.2 Caracterização do óleo: o óleo foi obtido através de prensagem utilizando uma prensa contínua de pequeno porte (marca Ercitec, modelo MPE-40) com capacidade para 40Kg/h. Após a prensagem foi mantido em repouso por 15 dias, até decantação do material em suspensão, embalado em vidros de cor âmbar com atmosfera inerte e estocado a -20 °C até o momento das análises. O óleo foi caracterizado de acordo com a metodologia oficial da *American Oil Chemist's Society* AOCS (2004), através das seguintes determinações: ácidos graxos livres (Ca 5a-40), umidade (Ca 2c-25), índice de peróxido (método Cd 8-53), índice de saponificação (Cd 3-25), índice de iodo (Wijs) (Cd 1b-87), cor Lovibond (Cc 13b-45), extinção específica a 232 e 270 nm (Ch 5-91), matéria insaponificável (Ca 6a-40), ponto de fumaça (Cc 9a-48), composição em ácidos graxos (Ce 1-91) utilizando cromatógrafo Hewlett Packard, modelo HP6890A; equipado com detector de ionização de chama. Ésteres metílicos obtidos de acordo com o método proposto por HARTAMAN; LAGO (1973); tocoferóis método Ce 8-89 utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Shimadzu linha

10 AVP, injetor para 20 μ L com detector de fluorescência com excitação de 296 nm e emissão de 350 nm. Coluna de fase normal *Phomenex Spherex 5* diol. Fase móvel hexano:éter dietílico: isopropanol (97,5:2:0,5), com fluxo de 0,5 mL/min.

2.2.3 Estabilidade oxidativa do óleo: oxidação acelerada em estufa segundo o método *Schaal Oven Test* como segue: as amostras de óleo foram mantidas em estufas a 65°C em béqueres de 50 ml, contendo 20 g de óleo, nas quais foram determinados o índice de peróxido e extinção específica a 232 e 270 nm nos tempos 0, 2, 5 e 7 dias.

2.2.4 Análise estatística: os dados obtidos (análises realizadas em triplicata) foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey, determinando-se a diferença mínima significativa ao nível de 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa *Statistica* Versão 6.0.

3. RESULTADOS

Nas Tabelas 1 e 2 são mostrados os resultados obtidos para a composição nutricional, para o perfil de ácidos graxos e composição em tocoferóis dos diferentes cultivares de girassol.

Nas Tabelas 3 e 4 podem ser observados os resultados para a composição nutricional, o perfil de ácidos graxo e para a composição de tocoferóis na torta obtida a partir dos diferentes cultivares de girassol.

As características do óleo de girassol obtido por prensagem mecânica, a composição em ácidos graxos e o teor de tocoferóis presentes no óleo obtido a partir dos três cultivares de girassol podem ser observados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Na Tabela 8 são mostrados os resultados do teste de estabilidade oxidativa (*Schaal Oven Test*), realizado nos óleos obtidos.

4. DISCUSSÃO

4.1 Grãos

De acordo com os resultados obtidos para a composição nutricional dos grãos, as diferenças entre as três variedades foram significativas para todos os componentes analisados ($p < 0,05$). Os teores de lipídios para as três variedades estudadas variou de 27,6 a 34,4%, semelhantes aos reportados por PEREZ *et al.*, (2004), que encontraram teores de lipídios entre

27 e 30% para grãos de girassol de espécies silvestres do gênero *Helianthus petiolaris* Nutt, de diferentes regiões da Argentina.

Os resultados obtidos para o teor de proteína variaram entre 15,3 e 20,2%. De acordo com (SEILER; RIESEBERG, 1997), espécies silvestres de girassol contém em torno de 17,1% de proteína. PEREZ *et al.*, (2004), reportaram teores de proteína de 20,6 a 23,1%. PORTAS (2001) obteve teores de proteína de 15,9 e 21,8% para grãos de girassol do gênero *Helianthus annuus* L..

Os teores de umidade nos grãos variaram entre 5,7 e 7,1%. Estes resultados são similares aos obtidos por AGUIAR (2001), que obteve valores de umidade para grãos de girassol da variedade Catissol-01 entre 6 a 7%. Os teores de fibra alimentar e cinzas nos cultivares estudados variaram de 28,9 a 30,6% e 2,9 a 3,1% respectivamente. PEREZ *et al.*, (2004) reportam valores similares para fibras (24 a 30%) e valores maiores para cinzas (4 a 6%).

Com relação à composição em ácidos graxos nas três variedades, o ácido graxo predominante foi o ácido linoléico (64,4 a 69,7%), seguido do ácido oléico (17,1 a 23,0%). Os ácidos graxos saturados predominantes foram o ácido palmítico (entre 5,8 e 6,5%) e o ácido esteárico (entre 4,1 e 4,4%). Estes dados estão de acordo com os valores estabelecidos pelo Codex Alimentarius, que estabelecem faixas entre 48,3 a 74% para ácido linoléico; 14,9 a 39,4% para ácido oléico; 5 a 7,6% para ácido palmítico e, 2,7 a 6,5% para o ácido esteárico GROMPONE (2004).

Com relação ao teor de tocoferóis nos grãos dos diferentes cultivares, o principal componente encontrado foi o α -tocoferol (entre 720,6 e 895,9 ppm), sendo que a variedade Catissol apresentou o maior teor de tocoferóis totais (926,2 ppm). A fração δ -tocoferol não foi detectada em nenhuma das amostras estudadas (Tabela 2).

4.2 Torta

Com relação a composição nutricional, todos os componentes analisados na torta de girassol apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as três variedades estudadas ($p < 0,05$). O teor de lipídios nas tortas variou de 28,4 a 32,8%. AGUIAR (2001), para torta de girassol obtida por prensagem mecânica dos grãos, obteve um teor de 28,6% para a variedade Catissol 01 (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004), também utilizando prensagem mecânica, obteve 22,1% de lipídios na torta de girassol de uma variedade híbrida.

Os teores de proteínas nas tortas variaram entre 22,5 e 23,7%. Estes resultados são similares aos obtidos por OLIVEIRA; VIEIRA (2004) e PEREZ *et al.*, (2004) que reportaram valores para proteínas de 22,2% e 23,1 % respectivamente.

O teor de umidade na torta para as três variedades de girassol variou entre 5,4 e 7,4%. OLIVEIRA; VIEIRA (2004) obtiveram um valor de 7,6% para umidade na torta obtida por prensagem. PEREZ *et al.*, (2004) reportaram valores entre 5,0 e 8,0% de umidade para tortas de grãos de girassol de espécies silvestres do gênero *Helianthus petiolaris* Nutt. Os valores para fibra determinados variaram entre 25,4 e 36,3%. CABRERA *et. al* (2005) reportam teores de fibra entre 23,2 % e 28,1% para torta de girassol (*Helianthus annuus* L.).

O teor de cinzas variou entre 3,6 e 4,1%, resultados que concordam com OLIVEIRA; VIEIRA (2004), que obtiveram um teor de 4,7% de cinzas em tortas de diferentes genótipos de girassol, obtidas pelo processo de prensagem.

Como esperado, na torta os resultados para a composição em ácidos graxos foram muito semelhantes aos determinados nos grãos, com predominância dos ácidos linoléico e oléico. As variações determinadas para estes ácidos foram significativas ($p > 0,05$) entre os três cultivares.

O teor de tocoferóis totais variou entre de 776,6 a 854,7 ppm, sendo a principal fração encontrada o α -tocoferol (entre 735,3 e 797,4 ppm). Como para os grãos o cultivar com maior

teor de tocoferóis na torta foi a Catissol (com 797,4), seguido pelo cultivar híbrido e EMBRAPA 122 (747,1 e 735,3 ppm).

4.3 Óleo

Os rendimentos obtidos para o óleo prensado mecanicamente foram de 25,9% para o cultivar Catissol; 14,3% para EMBRAPA e 18,9% para o cultivar híbrido. Para as características de identidade do óleo (índice de iodo, índice de saponificação e matéria insaponificável) entre as variedades não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) (Tabela 5). Com exceção da variedade EMBRAPA, que apresentou índice de saponificação (186 mg KOH/g óleo) fora de padrão, os valores obtidos para os parâmetros de identidade, estão de acordo com a legislação brasileira, que estabelece índices de 110-143 188-194 e máximo de 0,5 para índice de iodo, índice de saponificação e matéria insaponificável respectivamente (BRASIL, 2005).

A cor do óleo de girassol variou de 35 a 57 unidades de amarelo e entre 3,5 e 5,7 unidades de vermelho. AGUIAR (2001) reportou valores de 30 unidades de amarelo e 2,1 unidades de vermelho em óleo de girassol da variedade Catissol 01.

Com respeito à qualidade dos óleos, o valor de acidez do óleo de girassol para todas as cultivares variou entre 0,6 e 1,0%. O óleo obtido da cultivar Catissol apresentou o maior valor de acidez, de umidade, assim como o menor valor de ponto de fumaça. As diferenças para estas características foram significativas ($p < 0,05$) quando comparadas com as cultivares EMBRAPA e híbrida. AGUIAR (2001) obteve resultados para índice de acidez entre 0,5-0,7% em óleo de girassol da cultivar Catissol prensado mecanicamente.

Os valores relativamente baixos para ponto de fumaça encontrados nos três óleos (de 175 a 180°C), indicam que o óleo de girassol bruto não é recomendado para operações de fritura. Segundo TURATTI (2001), este tipo de óleo pode apresentar espuma e fumaça em temperaturas de fritura.

Os valores para índices de peróxido determinados variaram entre 0,2 a 0,5 meq/Kg de óleo. Valores de peróxido baixos são esperados em óleos recém prensados obtidos de grãos limpos, sadios e armazenados em condições adequadas. Os valores obtidos para a extinção específica em 232 e 270 nm variaram entre 0,2 e 0,3 e, entre. 1,7 e 1,8 respectivamente. TELLES *et al.*, (2005) relataram valores de 0,4 a 0,5 e 2,4 a 3,5 respectivamente, para óleo bruto de girassol de um cultivar híbrido, cujos grãos permaneceram estocados por um período de um ano.

A Tabela 6 mostra a composição em ácidos graxos do óleo obtido dos três cultivares de girassol, com dados semelhantes aos obtidos para os grãos e torta. AGUIAR (2001) obteve valores similares de composição em ácidos graxos de óleo bruto de girassol obtido a partir do cultivar Catissol. Entre 16,7 a 22,5 % e 65,0 a 70,3% para ácido oléico e linoléico respectivamente e, entre 5,8 a 6,5% e 4,1 a 4,4% para os ácidos palmítico e esteárico respectivamente. PEREZ *et al.*, (2004) analisaram óleo bruto de girassol de variedades silvestres de *Helianthus petiolaris* Nutt e obtiveram faixas mais amplas para os teores de ácido oléico e linoléico (de 12 a 29% e, 64 a 80%, respectivamente). Os valores para ácido palmítico e esteárico foram menores (de 4,7 a 6,8% e; 1,8 a 2,7% respectivamente).

O óleo produzido por prensagem mecânica é livre de ácidos graxos trans uma vez que a temperatura do óleo, ao sair da prensa, fica em torno de 40°C, insuficiente para provocar a isomerização dos ácidos graxos.

Na Tabela 7 pode ser observado o teor de tocoferóis presentes no óleo obtido a partir dos três cultivares de girassol. De acordo com os resultados obtidos o principal componente encontrado foi o α -tocoferol, sendo que a variedade Catissol apresentou maior conteúdo de tocoferóis totais (896,4 ppm). A fração δ -tocoferol não foi detectada em nenhuma das amostras estudadas. As quantidades totais encontradas nos óleos correspondem a valores

próximos de 800 mg/Kg reconhecido como mínimo para garantir uma alta estabilidade de óleo (MAZA *et al.*, 1992).

TASAN; DEMIRCI (2005) estudaram a redução no conteúdo de tocoferóis totais e individuais em óleo de girassol refinado química e fisicamente. De acordo com os resultados reportados a redução foi de aproximadamente 35,5% no refino químico (redução de 779,6 ppm no óleo bruto para 502,5 ppm no óleo refinado) e, de 30,2% no refino físico (de 749,4 ppm no óleo bruto para 523,0 ppm no óleo refinado). A proporção de tocoferóis é usualmente maior em óleos brutos, comparados com óleos que são refinados e desodorizados, em função de que muitos destes componentes são decompostos ou volatilizados durante as etapas do processamento (ZAMBIAZI, 1999).

Na Tabela 8 são mostrados os resultados do teste de estabilidade oxidativa (*Schaal Oven Test*), realizado nos óleos obtidos. Nos ensaios realizados no 2º e 5º no óleo não foram observadas diferenças significativas nas amostras ($p > 0,05$) para o índice de peróxido. No 7º dia, as variedades Híbrida e Embrapa diferiram significativamente ($p < 0,05$) da variedade Catissol, que apresentou valor mais baixo de peróxido (13,0 meq/Kg). Nesta variedade foi observado o maior teor de tocoferóis totais (896,4 ppm).

SUJA *et al.*, (2004) estudaram óleos vegetais refinados de soja, girassol e açafrão, sem antioxidantes, com diferentes concentrações de antioxidantes naturais e com antioxidantes sintéticos, através do *Schaal Oven Test* (60°C/ 15 dias de estocagem). O resultado de índice de peróxido para o óleo de girassol refinado, após 15 dias de estocagem, passou de 1,5 valor inicial para 84,9 meq/Kg (amostra controle) e para dienos conjugados, passou de 4,4 para 13,9.

5. CONCLUSÕES

Os cultivares estudados Catissol, Embrapa e Híbrida mostraram diferenças significativas na composição centesimal dos grãos, e tortas. Os óleos brutos obtidos das três cultivares apresentaram parâmetros de identidade e qualidade dentro da legislação brasileira.

A composição em ácidos graxos das três cultivares estudadas foi similar à de óleos de girassol reportados na literatura. O teor de tocoferóis totais nos óleos corresponde a valores entre 800 e 900 ppm, sendo o alfa tocoferol o componente predominante.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa concedida a Michele Marcon Telles e a empresa ÔMEGA Nutrição Terapêutica Ltda, pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, R. H. **Avaliação do girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou para extração de óleo.** Dissertação (Mestre em Engenharia Agrícola)- Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 63p., Campinas, 2001.

AOAC-Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis.**15.ed Arlinton, 684p., 1995.

AOCS- Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society. Champaign, 2004.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. Arapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, vol. 37, n.8, pg. 911-917, 1959.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 270, **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais.** Brasília: Diário Oficial da União, Anexo 5, de 22 de setembro de 2005.

CABRERA, L., FURTADO, E.C. FONSECA, N.A. Determination of apprent digetibility of equine diets with different levels of substitution of soybean meal for sunflower meal proteins. In: **XVI Reunião Nacional de Pesquisa de Girassol.** IV Simpósio Nacional sobre a cultura do Girassol. Londrina: 2005.132-35.

EMBRAPA. Disponível em: www.embrapa. Acesso em: 21 setembro 2004.

GROMPONE, M.A. Sunflower oil. In: **SHAHIDI, F. (ed.). Bailey's Industrial oil & Fat Products.** Volume 2, Cap. 14, p. 655-730, 2004.

HARTMAN, L. e LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Prattice**, London, vol. 22, pg. 475-477, 1973.

MAZA, A., ORMSBEE, R.A., STRECKER, L.R. Effects of desoctorization and steaming parameteres on finished oil quality. **Journal of the American Oil Chemists Society**, vol. 69, n.10, pg. 1003-1008, 1992.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, V. O. Extração de óleo de girassol utilizando mini-prensa. **Embrapa Soja-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Centro Nacional de Pesquisa de Soja, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Londrina, PR, documento 237, 2004.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; e CRAPISTE, H. G. Chemical characterization of Oil and meals from wild sunflower (*Helianthus petiolaris Nutt*). **Journal American Oil Chemists Society**, Champaign, vol. 81, nº3, pg. 245-249, 2004.

PORTAS, A. A. **O girassol na alimentação animal**. Campinas: CATI/D SM, 2001.

SEILER, G.J. e RIESEBERG, L.H., Systematics, origin, e germplasm resources of the wild and domesticated sunflower, in: **Sunflower Technology and Production**, Editor A.A. Schneiter, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, Madison , WI, 1997 p.21-65.

SUJA, K.P., ABRAHAM, J.T., THAMIZH, S.N., JAYALEKSHMY, A., ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**.vol. 84, pg. 393-400, 2004.

TASAN, M.; e DEMIRCI, M.; Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. **European Food Research Technology** vol. 220, pg. 251-254, 2005.

TELLES, M. M., FERRARI, R. A., REGITANO D'ARCE, M. B. e BLOCK, J. M. **Efeito de diferentes métodos de prensagem sobre o estado oxidativo de óleo de girassol**. Trabalho apresentado no II simpósio Intenacional Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras. Florianópolis, SC – 2005.

TURATTI, J. M.; PORTAS, A. A. Produção artesanal de óleo de girassol. **CATI-DSMM (Coordenadoria de Assistência Técnica Local)**, Campinas, SP, 2001.

ZAMBIAZI, C. **Oxidation reactions of vegetable oils and fats**. Boletim SBCTA, 33 (1), pg. 1 –7, 1999.

Tabela 1: Composição nutricional e de ácidos graxos de grãos de diferentes cultivares de girassol.

Componente g/100 g	Cultivares		
	Catissol	Embrapa	Híbrido
Lipídios	27,6 ^c ±0,6	30,7 ^b ±1,2	34,4 ^c ±0,2
Proteínas	15,3 ^b ±1,2	20,4 ^b ±0,4	20,2 ^a ±0,9
Fibra Alimentar	30,2 ^a ±0,9	28,9 ^b ±1,0	30,6 ^c ±0,2
Umidade	7,1 ^a ±0,4	6,2 ^{ab} ±0,1	5,7 ^b ±0,3
Cinzas	2,9 ^a ±0,07	3,1 ^a ±0,25	3,0 ^a ±0,03
Carboidratos**	16,3 ^a ±1,3	10,6 ^b ±0,9	6,0 ^c ±1,0
Ácidos Graxos			
C14:0	0,1 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b
C16:0	6,5 ^a	5,8 ^a	6,2 ^a
C16:1	0,1 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a
C18:0	4,1 ^c	4,4 ^a	4,3 ^b
C18:1 t*	0,0	0,0	0,0
C18:1 c**	17,1 ^c	23,0 ^a	20,0 ^b
C18:1 11c	0,6 ^a	0,5 ^b	0,5 ^b
C18:2 t	0,0	0,0	0,0
C18:2 9,12c	69,7 ^a	64,4 ^c	67,1 ^b
C18:3 t	0,0	0,0	0,0
C18:3 9,12,15c	0,1 ^a	0,1 ^a	0,1 ^b
C20:0	0,4 ^a	0,3 ^b	0,4 ^a
C20:1 11c	0,1 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a
C22:0	0,9 ^a	0,9 ^a	0,9 ^a
C24:0	0,3 ^a	0,3 ^b	0,3 ^b

*Teste de Tukey - Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma linha, não diferem entre si, a nível de 5% de significância.

** Carboidratos determinados por diferença.

Tabela 2: Composição de tocoferóis dos grãos de diferentes cultivares de girassol.

Tocoferol (ppm)	Cultivares		
	Catissol	EMBRAPA 122	Híbrido
α	895,9 ^a	738,4 ^b	720,6 ^c
β	30,3 ^a	30,7 ^b	29,0 ^c
γ	0,0 ^c	14,3 ^b	16,9 ^a
δ	0,0	0,0	0,0
Total	926,2	896,4	790,2

Tabela 3: Composição nutricional e perfil de ácidos graxos das tortas de girassol cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido.

Composição Centesimal	Cultivares		
	Tortas		
	Catisol	Embrapa	Híbrido
Lipídios	29,3 ^a ±8,5	32,8 ^a ±2,0	28,4 ^a ±8,3
Proteínas	22,5 ^b ±0,1	23,7 ^a ±0,4	22,5 ^b ±0,3
Fibra Total	36,3 ^a ±1,4	25,4 ^b ±1,0	27,1 ^{ab} ±1,3
Umidade	7,4 ^a ±0,05	5,6 ^b ±0,3	5,4 ^b ±0,1
Cinzas	4,1 ^a ±0,05	3,7 ^b ±0,06	3,6 ^b ±0,04
Carboidratos	13,8 ^a ±1,7	8,7 ^c ±1,1	12,9 ^b ±0,9
Ácidos graxos			
C14:0	0,1 ^a	0,0 ^b	0,0 ^b
C16:0	6,7 ^a	6,0 ^a	6,2 ^a
C16:1	0,1 ^a	0,0 ^b	0,1 ^a
C18:0	4,0 ^c	4,5 ^a	4,3 ^b
C18:1 t	0,0	0,0	0,0
C18:1 c	16,3 ^c	21,7 ^a	19,5 ^b
C18:1 11c	0,6 ^a	0,5 ^b	0,5 ^b
C18:2 t	0,0	0,0	0,0
C18:2 9,12c	70,2 ^a	65,3 ^c	67,5 ^b
C18:3 t	0,0	0,0	0,0
C18:3 9,12,15c	0,2 ^a	0,1 ^b	0,1 ^b
C20:0	0,4 ^a	0,4 ^a	0,4 ^a
C20:1 11c	0,1 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a
C22:0	0,8 ^b	0,9 ^a	0,9 ^a
C24:0	0,4 ^a	0,3 ^b	0,3 ^b

*Teste de Tukey - Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma linha, não diferem entre si, a nível de 5% de significância.

Tabela 4: Composição de tocoferóis da torta obtida de diferentes cultivares de girassol.

Tocoferol (ppm)	Cultivares		
	Catissol	EMBRAPA 122	Híbrido
α	797,4 ^a	735,3 ^b	747,1 ^c
β	42,3 ^a	28,6 ^b	22,9 ^c
γ	14,9 ^a	18,4 ^a	14,4 ^b
δ	0,0	0,0	0,0
Total	854,7	790,2	776,6

Tabela 5: Características físico-químicas do óleo de girassol de cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido.

Parâmetros	Cultivares		
	Catisol	Embrapa	Híbrido
Índice de acidez (%)	1,0 ^a ±0,1	0,6 ^b ±0,1	0,6 ^b ±0,2
Ponto de fumaça (°C)	175 ^c ±5,0	179 ^b ±4,0	180 ^a ±5,0
Umidade	0,2 ^a ±0,1	0,05 ^b ±0,3	0,1 ^c ±0,1
Índice de iodo	112 ^a ±2,9	113 ^a ±1,3	115 ^a ±2,7
Índice de saponificação (mg KOH/g de óleo)	192 ^a ±1,5	186 ^a ±0,7	188 ^a ±1,1
Matéria insaponificável (%)	1,4 ^a ±0,1	1,4 ^a ±0,1	1,4 ^a ±0,1
Cor Lovibond (cubeta 5 ^{1/4} "	57,0A/5,7V	36,0A/3,6V	35,0 A/3,5V*
Índice de peróxido(meq/kg)	0,2 ^b ±0,1	0,5 ^a ±0,2	0,2 ^b ±0,1
Absortividade	232 nm	1,7 ^a ±2,3	1,8 ^a ±2,0
	270 nm	0,2 ^b ±1,0	0,3 ^a ±1,8

*A= Amarelo; V= Vermelho

**Teste de Tukey - Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma linha, não diferem entre si, a nível de 5% de significância.

Tabela 6: Composição de ácidos graxos do óleo de girassol de cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido.

Ácido Graxo	Cultivares		
	Catisol	EMBRAPA	Híbrido
C14:0	0,1 ^a	0,0 ^b	0,1 ^a
C16:0	6,5 ^a	6,2 ^a	5,8 ^a
C16:1	0,1 ^a	0,0 ^b	0,1 ^a
C18:0	4,1 ^c	4,4 ^a	4,2 ^b
C18:1 t	0,0	0,0	0,0
C18:1 c	16,7 ^a	22,5 ^a	20,1 ^b
C18:1 11c	0,6 ^a	0,5 ^b	0,5 ^b
C18:2 t	0,0	0,0	0,0
C18:2 9,12c	70,3 ^a	65,0 ^c	67,1 ^b
C18:3 t	0,0	0,0	0,0
C18:3 9,12,15c	0,1 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a
C20:0	0,3 ^a	0,3 ^a	0,3 ^a
C20:1 11c	0,1 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a
C22:0	0,8 ^a	0,9 ^b	0,8 ^c
C24:0	0,3 ^a	0,3 ^a	0,3 ^a

*Teste de Tukey - Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma linha, não diferem entre si, a nível de 5% de significância. c = Isômeros cis t = Isômeros trans

Tabela 7: Composição de tocoferóis do óleo de girassol obtido a partir dos cultivares Catissol, Embrapa 122 e Híbrido.

Tocoferol (ppm)	Cultivares		
	Catissol	EMBRAPA 122	Híbrido
α	849,2 ^a	841,3 ^b	763,3 ^c
β	33,8 ^a	28,9 ^b	28,0 ^b
γ	13,4 ^a	15,4 ^a	15,3 ^a
δ	0,0	0,0	0,0
Total	896,4	885,6	806,6

*Teste de Tukey - Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma linha, não diferem entre si, a nível de 5% de significância.

Tabela 8: *Schaal Oven Test* no óleo de girassol de cultivares Catisol, Embrapa e Híbrido obtido por prensagem a frio.

	Dias de	Cultivares		
	Estocagem	Catisol	Embrapa	Híbrido
Índice de Peróxido (meq/Kg)	0	0,2 ^a ±0,3	0,5 ^b ±0,2	0,2 ^a ±0,3
	2	1,8 ^a ±0,1	1,8 ^a ±0,2	2,0 ^a ±0,2
	5	5,0 ^a ±0,5	5,0 ^a ±0,6	4,5 ^a ±0,1
	7	13,0 ^a ±0,4	14,3 ^b ±0,4	14,1 ^b ±0,1
Absortividade 232 nm	0	1,7 ^a ±0,2	1,8 ^a ±0,1	1,8 ^a ±0,2
	2	3,4 ^a ±0,4	3,6 ^b ±0,3	3,0 ^c ±0,2
	5	7,2 ^a ±0,8	6,8 ^b ±0,3	6,3 ^c ±0,2
	7	10,2 ^a ±0,31	9,8 ^b ±0,4	8,9 ^c ±0,4
Absortividade 270 nm	0	0,2 ^a ±0,4	0,3 ^b ±0,4	0,28 ^{ab} ±0,3
	2	0,4 ^a ±1,0	0,3 ^a ±0,2	0,4 ^a ±0,2
	5	1,9 ^a ±1,0	1,4 ^b ±0,5	0,8 ^c ±0,4
	7	3,2 ^a ±0,2	2,7 ^b ±0,2	2,5 ^c ±0,5

*Teste de Tukey - Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma linha, não diferem entre si, a nível de 5% de significância.

5 CAPÍTULO 3

**QUALIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.)
DURANTE ARMAZENAMENTO**

Michele Marcon TELLES; Jane M. BLOCK.

Artigo enviado a revista Aceites e Grasas.

Qualidade oxidativa de óleo bruto de girassol (*Helianthus annuus* L.) durante o armazenamento

TELLES, M. M.; BLOCK, J. M.

RESUMO

No presente trabalho óleo bruto de girassol obtido através de prensagem mecânica e embalado em vidro âmbar foi caracterizado e foram estudadas as alterações na sua qualidade durante o armazenamento em temperatura ambiente. O óleo foi caracterizado com relação a composição em ácidos graxos, teor de tocoferóis, índice de iodo, índice de peróxido, índice de acidez, extinção específica – 232 e 270 nm e umidade. As mudanças na qualidade durante a estocagem foram monitoradas através da determinação do índice de acidez e de peróxido, ponto de fumaça e extinção específica. A estabilidade do óleo foi avaliada através da oxidação acelerada em estufa (*Schaal Oven Test*). O óleo apresentou 67,3% de ácido linoléico; 20,0% de oléico; 6,1% de palmítico e 4,3% de ácido esteárico. O teor de tocoferóis totais foi de 806,6 ppm, sendo o α -tocoferol (763,3 ppm) o principal componente. No teste de oxidação acelerada em estufa o óleo apresentou índice de peróxido de 9,8 meq/kg após 7 dias a 65°C e extinção de 9,6 e 0,4 a 232 e 270 nm respectivamente. Após 180 dias de estocagem o óleo manteve-se adequado para o consumo, não sendo adequado para utilização em frituras em função do baixo ponto de fumaça (140°C).

Palavras-chaves: óleo bruto de girassol, prensagem mecânica, composição em ácidos graxos, tocoferóis, vida de prateleira.

ABSTRACT

In the present work sunflower crude oil obtained through screw pressing and stored in amber glass bottles was characterized. Changes in quality during storage at room temperature were also studied. Oil was characterized concerning fat acids composition, tocopherol content, iodine value, peroxide value, acidity, specific extinction (232 and 270nm) and moisture. Changes in oil quality during storage were monitored through determination of acidity and peroxide value, smoke point and specific extinction. Oil stability was evaluated through accelerated oxidation in oven (Schaal Oven Test). Oil presented 67.3 % of linoleic acid, 20,0 % of oleic acid, 6,1 % palmitic acid and 4,3 % stearic acid. Total tocopherol content was 806,6 ppm, being α -tocopherol (763,3 ppm) the main component. In accelerated oxidation in oven test the oil presented a peroxide value of 9,8 meq/Kg after seven days at 65°C and extinction of 9,6 and 0,4 at 232 and 270 nm respectively. After 180 days of storage, oil was suitable for consumption, being not suitable for frying process due to its low smoke point (140°C).

Keywords: sunflower crude oil, screw pressing, fat acid composition, tocopherols, shelf-life.

1. INTRODUÇÃO

O girassol está entre as cinco maiores culturas oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível do mundo (7,88% da produção mundial de oleaginosas na safra 2003/04) ficando atrás apenas da soja (56,3%), da canola (11,69%), algodão (10,46%) e do amendoim (9,58%) (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

Como todos os óleos vegetais, o óleo de girassol é essencialmente constituído por triacilgliceróis (98 a 99%). Tem um elevado teor em ácidos graxos insaturados (cerca de 83%), sendo cerca de 70% de ácido linoléico (C18:2); 20% de ácido oléico (C18:1) e apresenta um teor reduzido ($\leq 0,2\%$) de ácido linolênico (C18:3). Em função de seu elevado grau de insaturação o óleo de girassol é bastante susceptível às reações de oxidação (MANDARINO, 1992).

Na tecnologia de extração de óleo do girassol por meio de miniprensas em pequenas comunidades rurais, associações de produtores, entre outros, o grão é processado através da prensagem a frio, seguida de filtração ou decantação, para separação dos resíduos. São utilizadas prensas domésticas (contínuas ou hidráulicas) e semi-industriais de pequeno porte (TURATTI; PORTAS, 2001). São indicadas para a extração de óleo de sementes com alto teor de óleo como girassol, gergelim, canola, amendoim, etc. O óleo pode ser consumido sem refino logo após a sua extração, já o resíduo (torta) pode ser aproveitado na alimentação animal. O óleo ao sair da prensa possui teor de tocoferóis superior aquele extraído e refinado por processos convencionais industriais, através de solvente orgânico e refino químico (OLIVEIRA; VIEIRA, 2004).

A importância da realização de estudos relativos à qualidade e estabilidade oxidativa de óleos reside na complexidade das reações de oxidação, além de que muitos dos produtos da oxidação (especialmente os de baixo peso molecular), poderão conferir odores perceptíveis ao consumidor a níveis muito baixos. A oxidação de uma pequena fração do óleo pode resultar no desenvolvimento de odores indesejáveis, levando à rejeição do produto uma vez que odor e sabor estão entre as características de qualidade de maior relevância nos óleos comestíveis. Além disso a oxidação leva a perdas nutricionais e o consumo de produtos oxidados pode causar vários prejuízos à saúde e estão associados ao desenvolvimento de doenças coronárias e câncer.

A oxidação dos lipídios é acompanhada por alterações nas duplas ligações e formação de hidroperóxidos que podem dar origem a compostos conjugados que absorvem radiação a 232-234 nm (dienos conjugados) ou a 268-270 nm (trienos conjugados) quantificados através

da análise denominada extinção específica (GRAY, 1978; ALMEIDA-DORIA; REGITANO-D'ARCE, 2000).

Os tocoferóis, presentes em óleos e gorduras vegetais, apresentam atividade de vitamina E e atividade antioxidante, retardando a oxidação de ácidos graxos insaturados e aumentando a vida de prateleira destes produtos (POKORNY; PARKÁNYIOVA, 2005). O óleo de girassol bruto obtido através do processo de prensagem mecânica apresenta teores de tocoferóis mais elevados, quando comparado com o óleo de girassol refinado (ALPASLAN *et al.*, 2001; TASAN; DEMIRCI, 2005). Este tipo de produto é vendido em lojas de produtos naturais a preços elevados e são escassos os trabalhos na literatura a respeito da sua qualidade após a obtenção e durante o seu armazenamento. Desta forma o presente trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo bruto de girassol obtido por prensagem mecânica e estudar as mudanças na sua qualidade durante o armazenamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima: Óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.), prensado mecanicamente, obtido de grãos de uma variedade híbrida (90Kg), cultivados em sistema orgânico, colheita de 2004, fornecidos pela Empresa Ômega Nutrição Terapêutica Ltda, localizada em Bom Retiro-SC.

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Obtenção e caracterização do óleo de girassol: Após a seleção e a limpeza dos grãos, o óleo foi obtido através de prensagem mecânica (prensa MPE-40) dos grãos e caracterizado, seguindo a metodologia oficial da *American Oil Chemistry Society* (AOCS, 2004), através das seguintes determinações: composição em ácidos graxos (Ce 1-91); tocoferóis (Ce 8-89); índice de iodo (Wijs) (método Cd 1b-87), índice de peróxido (Cd 8-53), ácidos graxos livres (Ca 5a-40), ponto de fumaça (Cc 9a-48), extinção específica a 232 e a 270 nm (Ch 5-91), umidade (Ca 2c-25), composição em ácidos graxos (Ce 1-91) utilizando cromatógrafo *Hewlett Packard*, modelo HP6890A; equipado com detector de ionização de chama. Ésteres metílicos obtidos de acordo com o método proposto por HARTAMAN; LAGO (1973); tocoferóis método Ce 8-89 utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca *Shimadzu* linha 10 AVP, injetor para 20 µL com detector de fluorescência com excitação de 296 nm e emissão de 350 nm. Coluna de fase normal *Phomenex Spherex 5 diol*. Fase móvel hexano: éter dietílico:isopropanol (97,5:2:0,5), com fluxo de 0,5 mL/min.

2.2.2 Determinação da oxidação durante o armazenamento: O óleo de girassol foi embalado em vidro âmbar com capacidade para 250mL (diâmetro externo de 57mm e altura de 130 mm), com tampa plástica rosqueável. Foi mantido em local com temperatura e umidade relativa do ar monitoradas diariamente utilizando termohigrômetro (média durante o período de $21,2 \pm 2,68$ e; $59,96 \pm 10,24$ respectivamente). As análises referentes à qualidade oxidativa (índice de acidez, ponto de fumaça índice de peróxido e dienos e trienos conjugados) foram realizadas mensalmente nos primeiros três meses e quinzenalmente até completar seis meses de armazenamento.

A estabilidade do óleo foi avaliada também através da oxidação acelerada pelo teste de estufa (*Schaal Oven Test*). As amostras foram mantidas em estufa a 65°C em béqueres de 50ml, contendo 20g de óleo. Foram avaliadas no tempo 0, e após 2, 5, e 7 dias quanto ao índice de peróxido e extinção específica a 232 e 270nm (dienos e trienos conjugados).

2.3 Análise Estatística: foi utilizada Análise de Variância para verificar se existiu diferença significativa entre os dias de estocagem na estufa no óleo de girassol, seguida de comparações múltiplas através do teste de Tukey, utilizando o programa Statistica Versão 6.0. Para analisar os dados durante o período de estocagem utilizou-se a análise de regressão linear ao longo do tempo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do óleo bruto de girassol

Na Tabela 1 podem ser observadas as características físicas e químicas do óleo bruto de girassol obtido através de prensagem mecânica.

Tabela 1: Características físicas e químicas do óleo bruto de girassol.

Parâmetro Avaliado	Valor	
Índice de Iodo (mqI/100mg)	113	
Umidade (g/ 100 g)	0,1	
Índice de Acidez mg/KOH/g	0,6	
Ponto de Fumaça (°C)	180	
Índice de Peróxido (meqO ₂ /Kg)	0,2	
Extinção específica	232 nm	1,80
	270 nm	0,3

Os resultados obtidos para as características do óleo como índice de iodo, umidade, índice de acidez, ponto de fumaça, índice de peróxido e dienos e trienos conjugados (extinção específica), indicam uma boa procedência da matéria-prima utilizada. Enquanto a umidade e a acidez podem ser um reflexo da qualidade inicial dos grãos, o índice de peróxido e os valores de absorvidade na faixa do ultravioleta, dão uma boa indicativa do efeito do processo (prensagem mecânica) sobre a qualidade do óleo obtido.

Os valores obtidos para os parâmetros de qualidade estão de acordo com a legislação brasileira, que estabelece valores para índice de iodo de 110-143; índice de acidez de no máximo 4mgKOH/g e índice de peróxido de no máximo 15 meq/kg (BRASIL 2005).

Nas Tabelas 2 e 3 podem ser observada a composição em ácidos graxos e de tocoferóis do óleo bruto de girassol.

Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo bruto de girassol.

Ácidos Graxos	Valor (%)
C14:0	0,00
C16:0 (palmítico)	6,11
C16:1	0,08
C18:0 (esteárico)	4,31
C18:1 trans (isômeros)	0,00
C18:1 cis9	19,96
C18:1 cis11	0,54
C18:2 trans (isômeros)	0,00
C18:2 cis 9,12	67,29
C18:3 trans (isômeros)	0,00
C18:3 cis 9,12,15	0,11
C20:0	0,33
C20:1 cis11	0,14
C22:0	0,85
C24:0	0,28
Outros	0,00
Total	100,00

Os dois principais ácidos graxos encontrados no óleo de girassol foram os ácidos oléico e linoléico (20,0% e 67,3% respectivamente). Os ácidos graxos saturados predominantes foram o ácido palmítico (6,1%) e o ácido esteárico (4,3%). Não foi observada a presença de isômeros trans no óleo estudado. O óleo produzido por prensagem mecânica é livre de ácidos graxos trans uma vez que a temperatura do óleo, ao sair da prensa, fica em torno de 40oC, insuficiente para provocar a isomerização dos ácidos graxos.

AGUIAR (2001) obteve valores similares para a composição em ácidos graxos de óleo bruto de girassol da variedade Catissol (de 16,0 a 16,3 % e 67,6 a 69,4% para ácido oléico e linoléico respectivamente e 6,5 a 6,6% e 4,9 a 5,0% para os ácidos palmítico e esteárico respectivamente).

BREVEDAN (2000) e CRAPISTE (1999) trabalharam com girassol de diferentes populações de *H. petiolaris* e obtiveram de (12 a 33%) e (55 a 84%) de ácido oléico e ácido linoléico respectivamente e 4 a 11% para os ácidos palmítico e esteárico respectivamente.

Na Tabela 3 pode ser observada a composição em tocoferóis do óleo de girassol prensado a frio da variedade Crioula.

Tabela 3: Composição em tocoferóis do óleo de girassol.

Tocoferóis	Valor (ppm)
α	763,3
β	28,0
γ	15,3
δ	0,00
Total	806,6

A principal fração encontrada no óleo de girassol foi o α -tocoferol (763,3 ppm), seguida pelas frações β e γ (28,0 e 15,3 ppm respectivamente), sendo que a fração δ -tocoferol não foi detectada. TASAN; DEMIRCI (2005), quantificaram o teor de tocoferóis em óleo de girassol bruto e após as várias etapas do refino químico e físico, reportaram valores de 749,4 ppm no óleo bruto. Após o refino químico o teor de tocoferóis passou para 523,0 ppm e, após o refino físico para 502,5 ppm.

ALPASLAN *et al.*, (2001) estudaram o efeito do refino sobre o teor de tocoferóis em óleo de girassol e, no óleo bruto foram determinados teores de tocoferóis entre 755,2 e 854,9 ppm. As perdas reportadas para os tocoferóis totais no refino químico e físico foram de 26,2 e 24,6% respectivamente. ZAMBIAZI (1999) identificou a distribuição de tocoferóis individuais e o conteúdo total de tocoferóis em óleos refinados de milho, soja, colza, oliva, semente de uva e girassol. A quantificação dos tocoferóis totais para o óleo de girassol foi: 591.2(mg/kg) de α -tocoferol; 25.4(mg/kg) de ($\beta + \gamma$)-tocoferol e 8.7(mg/kg) de δ -tocoferol.

O teor de tocoferóis presente em um óleo é determinado pelas espécies de plantas e pelas condições de processamento. A proporção deles é usualmente maior em óleos brutos comparados com óleos que são refinados e desodorizados, porque muitos destes componentes são decompostos ou volatilizados durante as etapas do processamento, resultando quantidades traços nos óleos refinados, branqueados e desodorizados (ZAMBIAZI, 1999).

Oxidação acelerada em estufa

Na Tabela 4 podem ser observados os resultados do teste acelerado em estufa (*Schaal Oven Test*), através das análises de índice de peróxido e extinção específica a 232 e 270 nm para o óleo de girassol.

Tabela 4: *Schaal Oven Test* para óleo bruto de girassol.

Dias	Parâmetros		
	Índice de peróxido (meq/Kg)	Extinção Específica	
		232nm	270nm
0	0,2 ^b ±0,05	1,8 ^a ±0,1	0,3 ^b ±0,05
2	5,3 ^a ±2,1	4,0 ^a ±0,2	0,3 ^b ±0,06
5	7,0 ^a ±0,4	7,0 ^a ±0,5	0,4 ^b ±0,1
7	9,8 ^a ±0,1	9,6 ^a ±0,2	0,4 ^b ±0,2

* Os valores com as mesmas letras sobrescritas em uma mesma coluna, não diferem entre si, em nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

** Desvio padrão da média.

De acordo com os resultados obtidos no teste de oxidação acelerada em estufa, os índices de peróxido e extinção específica a 232 e 270 nm aumentaram de forma linear ao longo do tempo e as diferenças observadas foram significativas. O índice de peróxido determinado no 7º dia a 65°C no óleo foi de 9,8 meq/Kg. SUJA *et al.*, (2004), analisaram óleo de girassol refinado sem adição de antioxidante e com adição de diferentes concentrações de antioxidantes naturais e de antioxidantes sintéticos, através do *Schaal Oven Test* a 60°C, por 15 dias e reportaram um valor de peróxido de 15,8 meq/kg no óleo com adição de 100 ppm de TBHQ. Considerando que o óleo de girassol no presente trabalho foi obtido por prensagem mecânica e que este processo não envolve altas temperaturas, é mantida inalterada a composição química do óleo, principalmente no que diz respeito ao teor de tocoferóis, compostos que, por sua atividade antioxidante, promovem sua estabilidade.

HRÃS *et. al* (2000) analisaram óleo de girassol livre de tocoferóis e com adição de quatro tipos de antioxidantes naturais, estocado a 60°C por 11 dias em estufa. O resultado de índice de peróxido, depois de 11 dias de estocagem, foi de 200 meq/kg para a amostra livre de tocoferóis e de 150 meq/kg com adição de 0,01 % de α -tocoferol.

Mudança na qualidade do óleo bruto de girassol durante o armazenamento

Os resultados analíticos dos índices empregados para acompanhar a perda de qualidade do óleo de girassol em função do tempo de armazenamento estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Evolução dos parâmetros de qualidade do óleo de girassol da variedade Híbrida prensado mecanicamente durante o armazenamento.

Dias	Índice de Peróxido (meqO ₂ /Kg)	Extinção		Índice de Acidez (mgKOH/g óleo)	Ponto de Fumaça (°C)
		232nm	270nm		
0	0,2	1,8	0,3	0,6	180
30	0,7	2,2	0,3	0,6	180
60	1,1	2,2	0,2	0,6	175
90	3,4	2,5	0,4	0,7	170,5
105	4,2	2,8	0,6	0,7	170
120	5,0	3,0	0,8	0,7	162,5
135	6,3	4,0	1,1	0,7	154
150	6,5	4,3	1,4	0,7	150
165	6,8	4,4	1,4	0,8	145
180	7,2	5,0	1,8	0,8	140

De acordo com a análise de regressão, o índice de peróxido apresentou uma variação linear ao longo do tempo, altamente significativa, sendo o coeficiente de correlação linear igual a 0,96.

A legislação brasileira que estabelece para óleos prensados a frio e não refinados, um máximo de 15 meqO₂/kg de índice de peróxido (BRASIL, 2005). O valor de índice de peróxido após 180 dias de estocagem foi de 7,2 meqO₂/Kg. AGUIAR (2001) obteve valores de peróxido entre 6,16 e 6,70 meq/kg para óleo de girassol prensado a frio, estocado por 11 meses em temperatura ambiente.

Os resultados obtidos para extinção específica a 232 nm um aumento linear significativo em relação ao tempo de estocagem, com um coeficiente de correlação igual a 0,93. A partir do 90º dia houve um aumento acentuado em 270 nm em relação ao tempo de estocagem (r=0,83).

RIBEIRO (1992) quantificou dienos no óleo bruto de castanha do Pará e reporta aumento nos valores com o tempo de armazenagem (6 meses) semelhante ao observado neste trabalho.

Quando os ácidos graxos são oxidados, os dienos conjugados, medidos pela absorção de ultravioleta em 228-234 nm, aumentam proporcionalmente com absorção do oxigênio e subsequente formação de peróxido nos estágios iniciais da oxidação (GUTIERREZ, 1997).

O índice de acidez no óleo de girassol aumentou de forma linear durante a estocagem, ($r = 0,9$). De 0,68 mgKOH/g no início do experimento, passou para 0,8 mgKOH/g após 180 dias de estocagem. Este valor está de acordo com a legislação brasileira, que estabelece índice de acidez de até 4,0 mg KOH/g para óleos não refinados (BRASIL, 2005). Os dados obtidos no presente trabalho são similares aos de AGUIAR (2001), que obteve valores de acidez para óleo de girassol bruto entre 0,65 e 0,71% após 11 meses de estocagem.

Com relação ao ponto de fumaça, foi observada uma diminuição linear ao longo do tempo de estocagem ($r = -0,94$).

Os valores relativamente baixos para ponto de fumaça determinados, indicam que o óleo de girassol bruto não é recomendado para operações de fritura. Segundo TURATTI (2001), este tipo de óleo pode apresentar espuma e fumaça em altas temperaturas. Entre os critérios adotados por vários países recomenda-se para o processo de fritura temperatura até 180°C. Desta forma este óleo é mais recomendado como óleo para saladas.

4. CONCLUSÕES

O óleo bruto de girassol obtido por prensagem a frio manteve-se adequado para consumo por um período aproximadamente de 180 dias, à temperatura ambiente, em vidro âmbar.

O óleo bruto obtido da variedade híbrida apresentou parâmetros de identidade e qualidade dentro da legislação brasileira. A composição em ácidos graxos do óleo estudado foi similar à de girassol reportados na literatura. O teor de tocoferóis totais determinado foi de aproximadamente 800 ppm, sendo o α -tocoferol o componente predominante.

O óleo bruto de girassol obtido por prensagem a frio e embalado em vidro âmbar e armazenado a temperatura ambiente, manteve-se adequado para consumo no período estudado de 180 dias, não sendo recomendada sua utilização em frituras em função de seu baixo ponto de fumaça.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ADM do Brasil, Unidade Campo Grande MS – Brasil pelas análises realizadas, Empresa Ômega Nutrição Terapêutica Ltda. pela matéria-prima e apoio recebido e a Capes pelos recursos financeiros disponibilizados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, Rosa Helena. **Avaliação do girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou para extração de óleo.** Dissertação (Mestre em Engenharia Agrícola)- Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 63p., 2001.

ALMEIDA-DORIA, F. R., REGITANO-D'ARCE, B. A. M. Antioxidant Activity of Rosemary and Orégano Ethanol Extracts in Soybean Oil Under Thermal Oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol.20 (2), Campinas, 2000.

AOCS- **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society.** Washington, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais.** Brasília: Diário Oficial da União,. Anexo 5.

BREVEDAN, M. I.V.; CARELLI, A.A.e CRAPISTE, G. H. Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming, **Grasas e Aceites** vol.51, pg. 417-423, 2000.

GRAY, J. I. **Measurement of lipid oxidation: a review.** Journal of the American Oil Chemists Society, Champaign, v.55, n.6, p.539-546, 1978.

GUTIERREZ, R. M. E., REGITANO-D'ARCE, B. A. M., RAUEN-MIGUEL, O. M.A. **Estabilidade Oxidativa do Óleo Bruto da Castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*).** Ciência Tecnologia de Alimentos, vol.17 (1), p.22-27, 1997.

HRĀS, R.A., HADOLIN, M., KNEZ, Z. BAUMAN, D. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry.** vol. 71, pg. 229-233, 2000.

MANDARINO, G.M.J. **Características Bioquímicas e Nutricionais do Óleo e do Farelo de Girassol.** Londrina, PR. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Soja – CNPSo, 1992.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, V. O. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. **Embrapa Soja-Empresa Brasileira. de Pesquisa Agropecuária.** Centro Nacional de Pesquisa de Soja, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Londrina, PR, documento 237, 2004. POKORNÝ, J. & PARKÁNYIOVÁ, J. Lipids with antioxidant properties. In: AKOH, C.C. & LAI, O.M. (eds.). **Healthful Lipids.** Chapter 13, p. 273-300, AOCS Press, 2005.

PORTAS, A. A. **O girassol na alimentação animal.** Campinas: CATI/D SM, 2001.

RIBEIRO, M. A.A. Aproveitamento tecnológico de castanha-do Brasil (*Bertholletia excelsa*): **estudo da conservação**, 88p., (Mestrado- escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP), Piracicaba, 1992.

SUJA, K.P., ABRAHAM, J.T., THAMIZH, S.N., JAYALEKSHMY, A., ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**. vol. 84, pg. 393-400, 2004.

TASAN, M.; e DEMIRCI, M.; Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. **European Food Research Technology** vol.220, pg.251-254, 2005.

TURATTI, J. M.; PORTAS, A. A. Produção artesanal de óleo de girassol. **CATI-DSMM (Coordenadoria de Assistência Técnica Local)**, Campinas, SP, 2001.

ZAMBIAZI, C. **Oxidation reactions of vegetable oils and fats**. Boletim SBCTA, 33 (1), pg. 1-7, 1999.