

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE HIDROLÍTICA EM PRODUTOS DE AVEIA TRATADOS TERMICAMENTE

LUIZ CARLOS GUTKOSKI *
AHMED ATIA EL-DASH **

Estudou-se a estabilidade hidrolítica de frações de aveia tratadas termicamente por secagem e pela extrusão termoplástica. Grãos de aveia descascados foram condicionados para a umidade de 18% e secos em temperatura entre 44,5 e 115,4 °C até a umidade final entre 5,8 e 14,2 %. Efetuou-se moagem em moinho de rolos e analisaram-se as frações de granulometrias superiores a 532 µm, intermediárias (532-150 µm) e inferiores a 150 µm, separadas mediante sistema de peneiras do próprio moinho. Nos experimentos de extrusão, as frações de granulometrias superiores e inferiores a 532 µm foram condicionadas para a umidade desejada (15,5-25,5 %) e extrusadas em temperaturas entre 77,6 e 162,4 °C, na segunda e terceira zonas e de 80 °C na primeira zona. O material foi seco em estufa, moído e acondicionado em sacos plásticos. O índice de acidez dos produtos extrusados, ao contrário do observado no estudo de moagem, não variou significativamente ($p>0,05$) durante os 126 dias de armazenamento, mostrando boa estabilidade hidrolítica.

1 INTRODUÇÃO

A estabilidade com a resultante manutenção de qualidade e aceitabilidade dos produtos de aveia deve ser buscada nas várias etapas ao longo da cadeia de produção, tais como: seleção de cultivares, manejo de lavoura, colheita, armazenamento, moagem e obtenção dos produtos finais. Contudo, a ocorrência de doenças, a instabilidade climática e o manejo deficiente provocam aumento de rancidez e diminuição da estabilidade durante o armazenamento de grãos e produtos de aveia.

* Professor Titular, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, RS.

** Professor Titular, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP.

A rancidez, definida como fator adverso de qualidade, promovida direta ou indiretamente por reações dos lipídios endógenos, que produzem sabor e aroma indesejáveis ou propriedades funcionais inaceitáveis (6), pode ser hidrolítica ou oxidativa.

Na rancidez hidrolítica, os ácidos graxos são liberados dos triglicerídos pela ação de enzimas presentes naturalmente no grão, adicionadas intencionalmente ou por enzimas de microrganismos contaminantes. Os resultados finais desta hidrólise são: sabor desagradável, aumento de acidez, aumento da susceptibilidade dos ácidos graxos às reações de oxidação e alteração de propriedades funcionais. Por outro lado, a rancidez oxidativa resulta da reação entre ácidos graxos insaturados e o oxigênio atmosférico, catalisada por grande número de agentes, normalmente enquadrados em dois grandes grupos, os enzimáticos e os não enzimáticos ou químicos (6).

A aveia apresenta grande potencial para a ocorrência da rancidez hidrolítica, o que pode resultar em produtos de baixa qualidade comercial. LIUKKONEN et al. (8) afirmaram que a prevenção da hidrólise lipídica deveria ser o principal objetivo no processamento de produtos de aveia. O'CONNOR et al. verificaram que a aveia é o cereal que apresenta maior atividade lipolítica. A percentagem de hidrólise encontrada para aveia, trigo e cevada foi de 64,4, 17,1 e 23,0%, respectivamente, após incubação a 25 °C por 24 horas. Os autores evidenciaram a ocorrência de reações degradativas posteriores nos ácidos graxos hidrolisados de aveia (12).

Como a hidrólise lipídica ocorre mais rapidamente que a de proteínas ou carboidratos, o índice de acidez é sensível para se detectar a deterioração incipiente de grãos armazenados e seus produtos (3). Os métodos de determinação normalmente envolvem a obtenção de amostra, óleo ou farinha do produto em estudo, preparo e titulação em base com normalidade conhecida. SAHASRABUDHE (13) avaliando o efeito da moagem na produção de ácidos graxos livres de cariopses de aveia, incubadas a 38 °C por 30 minutos, não observou o desenvolvimento de acidez em cariopses intactas. Na cariopse dividida ao meio ocorreu aumento em ácidos graxos livres de 4,5 mg de KOH/g de amostra. Quando a cariopse foi cortada em três segmentos horizontais e três verticais, o aumento foi de 7 mg de KOH/g de amostra. Na cariopse completamente moída, o autor verificou aumento de 12,3 mg de KOH/g de amostra. Comportamento semelhante foi verificado por GUTKOSKI et al. (7) ao estudarem a estabilidade no armazenamento de grãos de aveia.

MOLTEBERG et al. (11) estudando o armazenamento de grãos de aveia verificaram que após 3,5 meses o conteúdo de ácidos graxos livres foi de 3,5 e 6,6 mg de KOH/g de matéria seca nas condições de 30 e 80 % de umidade relativa, respectivamente. Após 15,5 meses, os ácidos graxos livres aumentaram para 5,4 e 11,3 mg de KOH/g de matéria seca. Durante

a moagem, os ácidos graxos livres apresentaram relação em torno de 50%, devido à complexação dos mesmos com os constituintes do grão.

Embora já tenham sido realizados vários estudos de processamentos térmicos, sobre a estabilidade hidrolítica de produtos de aveia, são poucas as referências ao emprego da extrusão termoplástica. Desta forma, o presente trabalho visa estudar o desenvolvimento de acidez em frações de aveia tratadas termicamente pelo emprego de secagem e pela extrusão termoplástica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados grãos de aveia (*Avena sativa* L.), cultivar UPF-16, selecionada e avaliada pela Universidade de Passo Fundo. A aveia foi submetida às operações de pré-limpeza, secagem e posteriormente armazenada em silos. Os grãos foram limpos em máquinas de ar e peneiras, descascados pelo emprego de moinho de impacto e as cariopses armazenadas a -18 °C, até o processamento.

Em cada tratamento as cariopses de aveia foram condicionadas para 18% de umidade, utilizando-se misturador planetário Brabender e a secagem das amostras realizada em estufa com circulação forçada de ar, previamente calibrada nas temperaturas e tempos necessários para cada tratamento. As cariopses foram colocadas em bandejas de alumínio e a altura da camada de material variou entre 2,0 e 2,5 cm. Os níveis de temperatura de secagem e umidade de condicionamento usados estão apresentados na Tabela 1. Confirmou-se o teor final de umidade em determinador de umidade por infravermelho.

TABELA 1 - VARIÁVEIS E NÍVEIS DE VARIAÇÃO UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS DE MOAGEM E DE EXTRUSÃO

Variáveis independentes	Níveis de variação				
	- α	-1	0	+1	+ α
TS- temperatura de secagem (°C)	44,6	55	80	105	115,4
UC- umidade condicionamento (%)	5,8	07	10	13	14,24
TE- temperatura de extrusão (°C)	77,6	90	120	150	162,4
UM- umidade da matéria-prima (%)	15,55	17	20,5	24	25,45

$\alpha = 1,414$ para $k = 2$ (duas variáveis independentes).

Realizou-se a moagem das amostras em moinho de rolos, marca Brabender, modelo Quadrumat Senior, sendo utilizada somente a seção de quebra do equipamento. As frações de moagem de aveia de granulometrias superiores a 532 μm , intermediárias (532-150 μm) e inferiores a 150 μm foram separadas pelo sistema de peneiras do moinho, recolhidas em sacos plásticos e utilizadas periodicamente na determinação do índice de acidez.

Nos experimentos de extrusão foram utilizadas duas frações, as de granulometrias superiores e inferiores a 532 μm . As frações de aveia foram condicionadas para a umidade desejada (15,5-25,5 %) e extrusadas em extrusor de laboratório, marca Brabender (modelo 20 D/N-GNF1014/2, Brabender OHG, Duisburg, Alemanha), tipo monorroscas, utilizando taxa de compressão de 3:1, rotação de 100 rpm, matriz de 6 mm de diâmetro, taxa de alimentação constante de 70 g/min e temperaturas entre 77,6 e 162,4 °C nas segunda e terceira zonas e de 80 °C na primeira zona (Tabela 1). Os extrusados foram secos em estufa com circulação de ar, a 45-50 °C por 15 horas, moídos em moinhos de facas e de rolos (<500 μm) e acondicionados em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade (70 μm de espessura). As amostras, após identificação e vedação hermética, foram armazenadas a temperatura ambiente (25 °C±2) e ao abrigo de luz, sendo utilizadas periodicamente na determinação do índice de acidez. O índice de acidez foi determinado de acordo com o método número Ca 5a-40 da AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (1) e expresso em mg de KOH/g de óleo. Realizou-se a extração de óleo pelo emprego da mistura clorofórmio, metanol e água (49:49:2). Separou-se a mistura de solvente e óleo da amostra, retirando-se traços de água pela adição de sulfato de sódio anidro e filtração. Finalmente, o clorofórmio foi separado da gordura pelo uso de estufa com circulação de ar a 105 °C, sendo os ácidos graxos do óleo quantificados por titulação com KOH 0,05 N em presença de solução indicadora de fenolftaleína.

Para estudar o efeito combinado das variáveis independentes nas respostas utilizou-se o delineamento central composto rotacional aplicável a Metodologia de Superfície de Resposta (2). Foram instalados 11 tratamentos para cada experimento, sendo 4 fatoriais (combinando os níveis -1 e +1), 4 axiais (uma variável no nível $\pm \alpha$ e a outra em 0) e 3 centrais (as duas variáveis no nível 0). O processamento de dados e a análise estatística foram elaborados com o auxílio de computador e uso do programa estatístico SAS INSTITUTE (14). A significância do modelo foi testada pela análise de variância (ANOVA) e os efeitos individuais da variável resposta ajustados através do procedimento stepwise, ao nível de 10 % de significância ($p \leq 0,10$). Os termos não significativos foram automaticamente retirados do modelo e realizado novo ajuste, tendo sido utilizados no modelo final somente os termos significativos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na avaliação do índice de acidez das frações de moagem de aveia verifica-se pelos modelos ajustados (Tabela 2), a influência das variáveis temperatura de secagem e umidade de condicionamento das amostras. Quanto ao efeito do tempo de armazenamento (zero, 15, 30 e 60 dias), representado na Figura 1, observou-se que o índice de acidez das frações de aveia (de granulometrias superiores a 532 µm, intermediárias (532-150 µm) e inferiores a 150 µm) aumentou rapidamente até trinta dias de armazenamento, permanecendo estável a partir deste tempo.

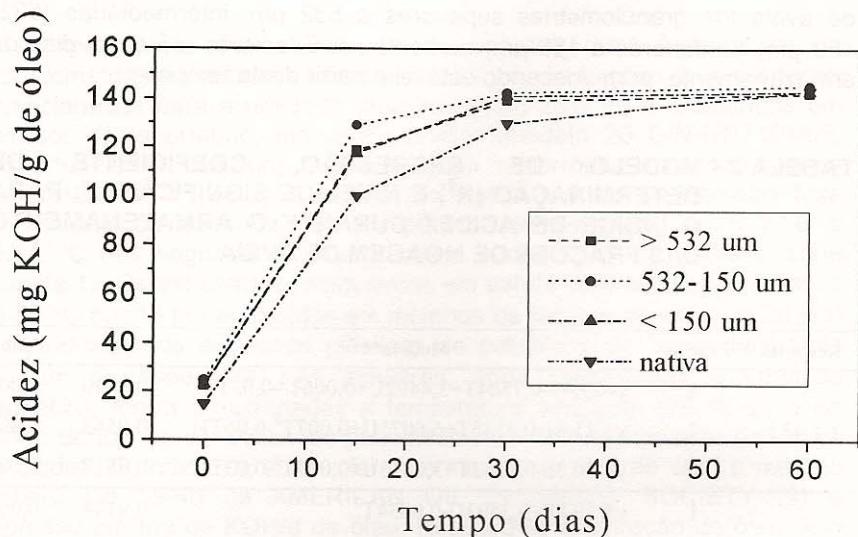
TABELA 2 - MODELO DE REGRESSÃO, COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2) E NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA PARA O ÍNDICE DE ACIDEZ DURANTE O ARMAZENAMENTO DAS FRAÇÕES DE MOAGEM DE AVEIA

Resposta	Fração*	Modelo**	R^2	Prob >F
$t = 48\text{ h}$	1	$y = 29,49 - 0,7504T + 3,4492U + 0,006T^2 - 0,03TU$	0,9340	0,0011
	2	$y = 11,84 - 0,6535T + 6,6073U + 0,007T^2 - 0,06TU$	0,9563	0,0003
	3	$y = 40,36 - 0,9353T + 3,2113U + 0,007T^2 - 0,03TU$	0,9517	0,0004
15 dias	1	$y = 49,89 + 9,2503U - 0,0034T^2$	0,9144	0,0001
	2	$y = 81,31 + 6,3272U - 0,0023T^2$	0,6561	0,0140
	3	$y = 14,56 + 23,2810U - 0,9596T^2 - 0,004U^2$	0,8425	0,0034
30 dias	1	$y = 79,08 + 7,5616U - 0,0023T^2$	0,7599	0,0033
	2	$y = 115,14 + 5,3494U - 0,0038T^2$	0,8655	0,0003
	3	$y = 151,54 - 0,0062U^2 + 0,0402T^2 - 0,0023TU$	0,8670	0,0003
60 dias	1	$y = 44,92 + 18,7772U - 0,0015T^2 - 0,7569U^2$	0,7526	0,0158
	2	$y = 225,44 - 1,8914T - 0,4331T^2 + 0,1464TU$	0,8241	0,0049
	3	$y = 169,39 - 0,6095T + 0,0277U$	0,7351	0,0049

*1 = Granulometria superior a 532 µm; 2 = Granulometria intermediária (532-150 µm);
3 = Granulometria inferior a 150 µm; **T = Temperatura de secagem (°C);
U = Umidade de condicionamento (%).

FREY & HAMMOND (5) verificaram que, cariopses de aveia moídas e armazenadas a temperatura ambiente dobraram o conteúdo de ácidos graxos livres após 24 horas de armazenamento. SAHASRABUDHE (13) observou aumento de 12,3 mg de ácidos graxos livres/g de cariopses de aveia completamente moídas e incubadas a 38 °C por 30 minutos.

FIGURA 1 - EFEITO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO NO ÍNDICE DE ACIDEZ DAS FRAÇÕES DE MOAGEM DE AVEIA DE GRANULOMETRIAS SUPERIORES A 532 μm , INTERMEDIÁRIAS (532-150 μm) E INFERIORES A 150 μm EM COMPARAÇÃO COM A MATÉRIA-PRIMA NATIVA



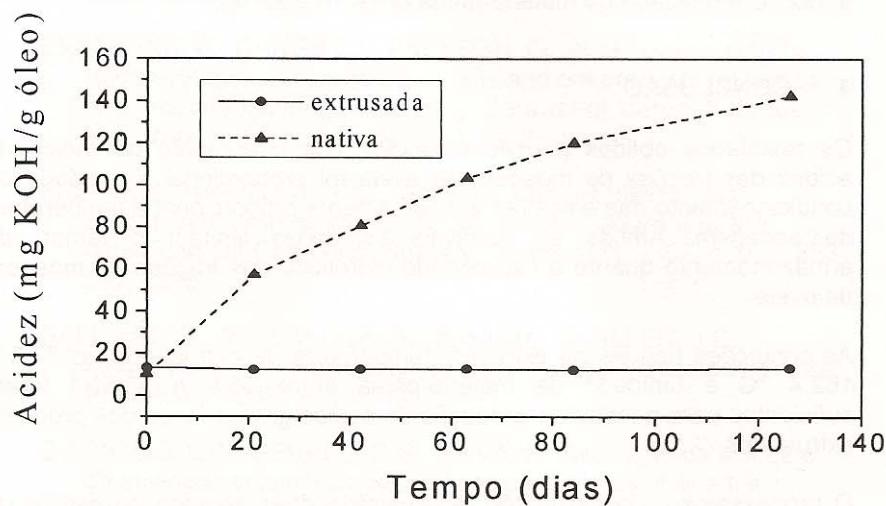
A acidez do óleo das frações de aveia estudadas foi similar à da matéria-prima nativa, demonstrando que as temperaturas de secagem empregadas foram insuficientes para paralisar a produção de ácidos graxos livres nas frações de aveia, ou seja, as enzimas hidrolíticas não foram inativadas.

Grãos de aveia não danificados apresentaram pequenas variações nos níveis de acidez do óleo. Porém, com a desagregação parcial ou total do grão, ocorre rápido aumento de ácidos graxos livres (10, 15), a não ser que as enzimas hidrolíticas sejam inativadas (4, 7, 10).

Nos experimentos de extrusão verificou-se, pela análise de variância (ANOVA), que os modelos de índice de acidez durante o armazenamento dos produtos extrusados (tempos zero, 21, 42, 63, 84 e 126 dias) das frações de aveia de granulometrias superiores e inferiores a 532 μm não foram significativos ($p>0,05$), ou seja, estatisticamente a acidez não variou conforme as condições estudadas nos diferentes tempos de armazenamento. Tal fato pode ser melhor evidenciado na comparação

entre os índices médios de acidez dos produtos extrusados e da matéria-prima nativa da fração de aveia estudada ao longo do armazenamento (Figura 2). Verificou-se que a acidez do óleo dos produtos extrusados permaneceu estável, enquanto a quantidade de ácidos graxos livres da matéria-prima nativa aumentou de forma praticamente linear conforme o aumento do tempo de armazenamento.

FIGURA 2 - ÍNDICE MÉDIO DE ACIDEZ DA FRAÇÃO DE AVEIA DE GRANULOMETRIA INFERIOR A 532 μ m, EXTRUSADA E NATIVA, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO



O índice de acidez dos produtos extrusados da fração de aveia de granulometria inferior a 532 μ m apresentou-se ligeiramente superior desde o início do armazenamento. Tal comportamento poderia ser esperado uma vez que o material a ser extrusado foi triturado em partículas menores, provocando maior atividade da lipase antes de se aplicar o tratamento térmico por extrusão.

O fato do índice de acidez do óleo dos produtos extrusados não aumentar durante o período de armazenamento deveu-se à inativação das enzimas produtoras de ácidos graxos livres, em todas as condições de extrusão estudadas.

EKSTRAND et al. (4) verificaram que a hidrólise de lipídios aumentou durante o armazenamento de amostras tratadas por secagem ou hidrotermicamente, porém apresentou-se mais pronunciada na matéria-prima nativa. Na amostra tratada por aquecimento a seco, o índice de acidez aumentou de 8-9 mg de KOH/g de óleo inicial para 13-15 mg de KOH/g de óleo após 112 dias de armazenamento. Enquanto isto a amostra que sofreu secagem e tratamento hidrotérmico apresentou aumento relativamente pequeno. MARQUES (9) observou que a variação da quantidade de ácidos graxos livres formados durante o armazenamento de produtos extrusados de germe de trigo (100-150 dias) não foi significativa devido, provavelmente, à inativação das enzimas lipases nas condições em que foi realizado o processamento (temperatura de extrusão entre 107 e 192 °C e umidade da matéria-prima entre 16 e 22 %).

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que o aumento do índice de acidez das frações de moagem de aveia foi proporcional a umidade de condicionamento das amostras e inversamente proporcional a temperatura de secagem. Ambas as variáveis estudadas limitam o tempo de armazenamento quanto a estabilidade hidrolítica das frações de moagem de aveia.

As condições usadas na extrusão (temperatura de extrusão entre 77,6 e 162,4 °C e umidade da matéria-prima entre 15,5 e 25,5%) foram suficientes para paralisar a produção de ácidos graxos livres dos produtos extrusados.

O processamento por extrusão, ao contrário do observado no estudo de moagem, estabiliza a rancidez hidrolítica nos produtos de aveia. É possível avaliar as alterações da rancidez hidrolítica de produtos extrusados de aveia mediante a determinação do índice de acidez.

Abstract

It was studied the hydrolytic stability of oat products heat-processed by drying and extrusive cooking. Oat kernels with 18% moisture were dried to level of 14.2-5.8%. The material was ground in a roll-mill and three fractions, > 532 µm, 532-150 µm, and <150 µm were separated and analyzed. For the extrusion experiments, the fractions >532 µm and <532 µm were conditioned to the total moisture level of 15.5-25.5%, then extruded in a single-screw laboratory extruder, using temperatures between 77.6 and 162.4° C for the second and third zones, respectively, while the temperature of the first zone was kept at 80 °C. After extrusion, the material was dried, ground and wrapped into plastic bags. The acidity index of the extruded products, unlike observed in the milling study, did not range significantly ($p>0.05$) after 126 days of storage, showing a good hydrolytic stability.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices.** 3.ed. Champaign, 1990. 2 v.
- 2 BOX, G.E.P., WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum condition. **Journal Royal Statistics**, n. 13, p. 1-45, 1951.
- 3 CHRISTENSEN, C.M., KAUFMANN, H.H. Microflora. In: CHRISTENSEN, C.M. **Storage of cereal grains and their products.** Saint Paul : American Association of Cereal Chemists, 1974. p.158-193.
- 4 EKSTRAND, B., GANGBY, I., AKESSON, G., et al. Lipase activity and development of rancidity in oats and oat products related to heat treatment during processing. **Journal of Cereal Science**, New York, v. 17, n. 3, p. 247-254, 1993.
- 5 FREY, K.J., HAMMOND, E.G. Genetics, characteristics, and utilization of oil in caryopses of oat species. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 52, n. 9, p. 358-362, 1975.
- 6 GALLIARD, T. Rancidity in cereal products. In: ALLEN, J.C., HAMILTON, R.J. **Rancidity in foods.** London : Applied Science Publishers, 1983. p. 109-130.
- 7 GUTKOSKI, L.C., GEHRES, P.G., SILVA, L. Avaliação da acidez e da atividade enzimática de produtos de aveia estabilizados termicamente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14, n. 1, p. 113-122, 1994.
- 8 LIUKKONEN, K., JOHNSSON, T., LAAKSO, S. Alkaline sensitivity of lipase activity in oat flour: factors contributing to inhibition. **Journal of Cereal Science**, New York, v. 21, n. 1, p. 79-85, 1995.
- 9 MARQUES, L. M. R. **Efeito da temperatura de extrusão, umidade da matéria-prima, teor de amido e sacarose nas características tecnológicas e nutricionais de produtos extrusados de germe de trigo.** Campinas, 1992. 192 p. Tese (Mestrado) -FEA/UNICAMP.
- 10 MATLASHEWSKI, G.J., URQUHART, A.A., SAHASRABUDHE, M.R. et al. Lipase activity in oat flour suspensions and soluble extracts. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 59, n. 5, p. 418-422, 1982.

- 11 MOLTEBERG, E.L., VOGT, G., NILSSON, A. et al. Effects of storage and heat processing on the content and composition of free fatty acids in oats. *Cereal Chemistry*, Saint Paul, v. 72, n. 1, p. 88-93, 1995.
- 12 O'CONNOR, J., PERRY, H.J., HARWOOD, J.L. A comparison of lipase activity in various cereal grains. *Journal of Cereal Science*, New York, v. 16, n. 2, p. 153-156, 1992.
- 13 SAHASRABUDHE, M. R. Measurement of lipase activity in single grains of oat (*Avena sativa L.*). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, v. 59, n. 8, p. 354-355, 1982.
- 14 SAS INSTITUTE. *User's guide: statistics*. 5.ed. Cary, NC, 1985. 956 p.
- 15 URQUHART, A.A., ALTOSAAR, I., MATLASZEWSKI, G.J. et al. Localization of lipase activity in oat grains and milled oat fractions. *Cereal Chemistry*, Saint Paul, v. 60, n. 2, p. 181-183, 1983.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.