
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Faculdade de Engenharia de Alimentos – FEA
Departamento de Tecnologia de Alimentos – DTA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

TERMOXIDAÇÃO DE GORDURAS ANIMAIS

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Sylaine Maria Wilke de Souza, aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de março de 2001.

Campinas, 29 de março de 2001


Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano
Presidente da Banca

Sylaine Maria Wilke de Souza

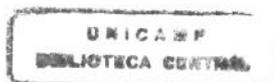
Aluna de Mestrado em Tecnologia de Alimentos

Daniel Barrera-Arellano

Orientador

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Campinas, 29 de Março de 2001



200119266

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TI UNICAMP
	So89t
V.	Ex.
TOMBO BC/	4 52 15
PROC.	16-392103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.	R\$ 11,00
DATA	07/07/01
N.º CPD	

CM00157752-0

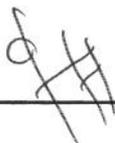
Gravar disquete
 FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

So89t Souza, Sylaine Maria Wilke de
 Termoxidação de gorduras animais / Sylaine Maria Wilke de Souza. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Daniel Barrera-Arellano
 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

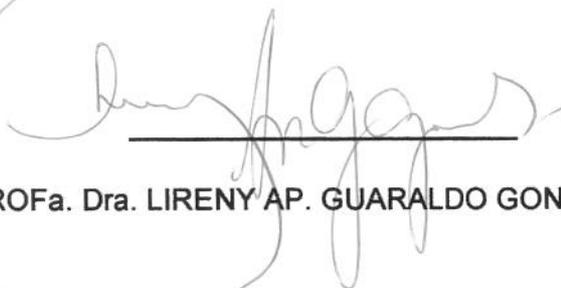
1.Vitamina E. 2.Polímeros. I.Barrera-Arellano.
 II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. DANIEL BARRERA-ARELLANO

ORIENTADOR



PROFa. Dra. LIRENY AP. GUARALDO GONÇALVES

Dr. RENATO GRIMALDI



Dra. JANE MENEGALDO TURATTI

Dedicatória

Dedico este trabalho a Gustavo, que me acompanhou durante todo este percurso, por me incentivar no início, por me dar apoio nos momentos mais difíceis, por não me deixar desistir. Por acreditar na minha capacidade mais do que eu mesma acreditava.

Obrigada...

Agradecimentos

A Deus pela força e discernimento.

A minha Mãe e irmãs pelo apoio emocional, por me ouvirem.

A FAPESP pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Daniel pela orientação e por fazer com que eu me tornasse uma pessoa ainda mais forte e persistente.

Aos técnicos do Laboratório de Óleos e Gorduras pela ajuda e técnicas.

A Lireny e Renato pelas dicas e correções que sempre vieram em boa hora e só enriqueceram o meu trabalho.

Aos amigos:

Nara, Eliete, Victoria, Renato, Ricardo, Caroline, Angela, Thais e outros pela ajuda, por me ensinar, me dar dicas da forma mais simples e correta de trabalhar, por me estenderem a mão nas horas mais importantes. A Carol e Flavia pelo abrigo, paciência e carinho que foram tão importantes para mim nesta etapa final.

A vocês que são colegas de profissão que eu respeito e admiro, mas que também são amigos pelos quais eu tenho muito carinho e dos quais eu nunca vou me esquecer.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ABREVIACÕES	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Definição	4
3.1.1 Gorduras Animais	4
3.1.2 Gorduras Vegetais	4
3.2 Produção de Óleos e Gorduras	5
3.2.1 Produção de Óleos Vegetais	5
3.2.1 Produção de Gorduras Animais	5
3.3 Utilização de Óleos e Gorduras	7
3.4 Fontes e Características	8
3.4.1 Fontes e Características do Óleo de Palma	8
3.4.2 Fontes e Características das Gorduras Animais	8
3.5 Derretimento de Gorduras Animais	9
3.6 Indicadores de Qualidade para Gorduras Comestíveis	10
3.7 Composição em Ácidos Graxos das Gorduras Animais e Oleína de Palma	11
3.8 Estabilidade de Óleos e Gorduras	13
3.8.1 Análises de Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras	14
3.9 Processos de Fritura e Termoxidação	16
3.9.1 Termoxidação	17
3.9.2 Alterações em Óleos e Gorduras	18

3.10 Antioxidantes em Óleos e Gorduras	21
3.10.1 Tocoferóis	24
3.11 Implicações Nutricionais e Toxicológicas de Gorduras Utilizadas em Frituras	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 Matérias Primas	32
4.2 Padrões	32
4.3 Reagentes e Solventes	32
4.4 Equipamentos	33
4.5 Métodos Analíticos	33
4.6 Procedimento Experimental	35
4.6.1 Preparação do Sebo Bovino	35
4.6.2 Tratamento das Gorduras	36
4.6.3 Caracterização das Matérias Primas	36
4.6.4 Adição de Tocoferóis	36
4.6.5 Termoxidação das Gorduras	37
4.6.5.1 Termoxidação das Gorduras por 25 horas	37
4.6.6 Determinação e Quantificação dos Compostos Poliméricos	37
4.6.7 Separação de Compostos Polares	38
4.6.8 Determinações de Tocoferóis e Compostos Poliméricos	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização das Matérias-Primas	39
- Composição em Ácidos Graxos	39
- Composição Triglicéridica	41
- Identificação e Quantificação de Tocoferóis nas Matérias-Primas	43
- Determinação da Estabilidade Oxidativa	44
5.2 Resultados Experimentais da Termoxidação	45
5.2.1 Teor de Tocoferol Residual em Gorduras Termoxidadas	45
5.2.2 Avaliação da Formação de Dímeros e Polímeros	51
5.2.3 Formação de Compostos Polares de Amostras Termoxidadas por 25 horas a 180°C	56
6 CONCLUSÃO	61
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXOS	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do OSI	15
Figura 2: Estrutura dos Tocoferóis e Tocotrienóis	25
Figura 3: Composição triglicéridica de óleo de palma, estearina e oleína de palma	42
Figura 4: Composição triglicéridica do sebo	43
Figura 5: Composição triglicéridica da banha	43
Figura 6: Comportamento dos tocoferóis em percentagem (%) para banha tratada com alumina, adicionado de diferentes tocoferóis	50
Figura 7: Comportamento dos tocoferóis em percentagem (%) para sebo tratado com alumina, adicionado de diferentes tocoferóis	50
Figura 8: Comportamento dos tocoferóis em percentagem (%) para oleína de palma tratado com alumina, adicionado de diferentes tocoferóis	50
Figura 9: Formação de polímeros e dímeros em banha tratada com alumina adicionada de tocoferóis	55
Figura 10: Formação de polímeros e dímeros em sebo tratado com alumina adicionada de tocoferóis	55
Figura 11: Formação de polímeros e dímeros em oleína de palma tratada com alumina adicionada de tocoferóis	55
Figura 12: Tocoferóis residuais versus dímeros e polímeros por 25 horas	60

ÍNDICE E TABELAS

Tabela 1: Produção mundial de óleos e gorduras (milhões ton.)	6
Tabela 2: Propriedades físicas e químicas de banha, sebo e oleína	9
Tabela 3: Padrões de qualidade para banha e sebo	11
Tabela 4: Composição em ácidos graxos (% m/m)	12
Tabela 5: Antioxidantes permitidos no Brasil	24
Tabela 6: Teor de tocoferóis para banha de suínos, sebo bovino e oleína de palma	26
Tabela 7: Caracterização das matérias-primas com e sem tratamento com alumina	39
Tabela 8: Composição em ácidos graxos das amostras de banha, sebo e oleína de palma à 165°C	40
Tabela 9: Composição triglicéridica das amostras de banha, sebo e oleína de palma	41
Tabela 10: Tocoferóis nas matérias-primas.	43
Tabela 11: Estabilidade oxidativa de banha, sebo e oleína de palma sem e com tratamento com alumina e adição dos tocoferóis α , δ , ($\alpha+\delta$), à 110°C	44
Tabela 12: Teor de tocoferol residual (ppm) em banha de porco tratada com alumina, acionada com diferentes tocoferóis	46
Tabela 13: Teor de tocoferol residual (ppm) em sebo bovino tratado com alumina, acionada com diferentes tocoferóis	46
Tabela 14: Teor de tocoferol residual (ppm) em oleína de palma tratada com alumina, acionada com diferentes tocoferóis	46
Tabela 15: α -tocoferol residual (%) após a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratados com alumina	47
Tabela 16: δ -tocoferol residual (%) após a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratados com alumina	47
Tabela 17: ($\alpha+\delta$)-tocoferol residual (%) após a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratados com alumina	47
Tabela 18: Teor de tocoferol total (ppm) e (%) em oleína de palma durante a termoxidação (180°C)	49
Tabela 19: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina sem adição de tocoferóis	51
Tabela 20: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) banha, sebo e	

oleína de palma tratadas com alumina adicionadas de α -tocoferol	52
Tabela 21: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina adicionadas de δ -tocoferol	52
Tabela 22: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina adicionadas de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol	52
Tabela 23: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) para a oleína de palma sem tratamento com alumina	53
Tabela 24: Comportamento do tocoferol residual em banha com $(\alpha+\delta)$ -tocoferol, sebo com $(\alpha+\delta)$ -tocoferol e oleína de palma com δ -tocoferol tratadas com alumina, durante 25 horas de termoxidação a 180°C	57
Tabela 25: Evolução de polímeros e dímeros em banha com $(\alpha+\delta)$ -tocoferol, sebo com $(\alpha+\delta)$ -tocoferol e oleína de palma com δ -tocoferol tratadas com alumina, durante 25 horas de termoxidação a 180°C	57
Tabela 26: Compostos polares distribuição em percentagem das amostras termoxidadas à 180°C por 25 horas	58

ABREVIações

AOCS – American Oil Chemist`s Society

AOAC – Association of Official Analytical Chemist`s

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

BHT – Butil Hidroxi Tolueno

BHA – Butil Hidroxi Anisol

TBHQ – Terc Butil Hidroquinona

VLDL – Lipoproteina de Muito Baixa Densidade

HDL – Lipoproteina de Alta Densidade

LDL – Lipoproteina de Baixa Densidade

OSI – Índice de Estabilidade do Óleo

AOM – Método do Oxigênio Ativo

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance

HPSEC – Cromatografia de Alta Performance por Exclusão de Tamanho

TLC - FID – Cromatografia em Camada Delgada com Detector de Ionização de Chama

LLL – Trilinoleína

OOO – Trioleína

TERMOXIDAÇÃO DE GORDURAS ANIMAIS

RESUMO

Nos últimos anos houve um aumento no consumo de produtos alimentícios de rápido e fácil preparo, nos quais são utilizados em larga escala, o processo de fritura. Visando obter os efeitos causados por este processo no óleo ou gordura, procurou-se estudar o efeito da temperatura e da adição de antioxidantes em gorduras animais (sebo e banha).

Assim, utilizou-se o processo chamado de termoxidação que simula o processo de fritura e consiste em manter 8 g das gorduras à temperatura de 180°C por 10 horas. Para efeito de comparação da formação e evolução dos compostos polares e comportamento dos antioxidantes adicionados (tocoferóis), utilizou-se paralelamente à termoxidação das gorduras animais a termoxidação com óleo vegetal (oleína de palma refinada).

Antes do processo de termoxidação, as matérias primas foram caracterizadas através de métodos AOCS adaptados para: banha de suíno, sebo bovino e oleína de palma refinada. Após essa caracterização, as amostras foram tratadas com alumina e adicionados α -tocoferol, δ -tocoferol e uma mistura 1:1 de ($\alpha + \delta$)-tocoferol, separadamente, perfazendo um total de aproximadamente 300 ppm para cada adição.

Os dados coletados durante a termoxidação foram analisados por cromatografia (HPLC e HPSEC) onde observou-se uma melhor performance para gorduras adicionadas de δ -tocoferol as quais apresentaram menor formação de dímeros e polímeros e menor consumo de tocoferol. Possíveis relações entre composição de ácidos graxos, composição triglicéridica, estabilidade oxidativa, teor de saturados e insaturados, foram estabelecidos auxiliando a análise dos resultados obtidos.

THERMOXIDATION OF ANIMALS FATS

ABSTRACT

In the last years, there has been an increase in the consumption of food products of fast and easy preparation, where the frying process is used in a wide scale. With the objective of elucidating some of the effects of this process on oils and fats, we studied the effect of temperature and addition of antioxidants in animal fats (beef tallow and lard).

Thus, the process called thermoxidation, that simulates the frying process, was used. It consists of maintaining 8g of the fats at a temperature of 180°C for 10 hours. For comparison of the formation and evolution of polar compounds and behavior of the added antioxidants (tocopherols), the thermoxidation of animal fats was carried out parallel to the thermoxidation of a vegetable oil (refined palm olein).

Before the thermoxidation process, the raw materials were characterized using AOCS methods that were adapted for lard, beef tallow and refined palm olein. After this characterization, the samples were treated with alumina and α -tocopherol, δ -tocopherol and a 1:1 mixture of ($\alpha + \delta$)-tocopherol were added, totalizing approximately 300ppm tocopherols for each addition.

The samples collected during thermoxidation were analyzed by chromatography (HPLC and HPSEC). Through these data, a better performance was observed for fats with added δ -tocopherol, which presented lower dimer and polymer formation and lower tocopherol consumption. Possible relationships among fatty acid composition, triglyceridic composition, oxidation stability and levels of saturated and unsaturated fatty acids were established, aiding the analysis of the results obtained.

1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são alimentos de grande importância para a dieta humana, pois constituem uma importante fonte de energia para o organismo, além de apresentarem alguns elementos que desempenham funções importantes, como por exemplo: componentes de estruturas de membranas, armazenamento e transporte de energia metabólica, ativadores de enzimas, fontes de vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais, etc. Atuam como meio de transferência de calor em frituras e são responsáveis pela palatabilidade, sabor, cor e textura característica dos alimentos submetidos a processos de cozimento como fritura e forneamento.

Nos últimos anos devido a razões sociais, econômicas e técnicas, observou-se um aumento no consumo de alimentos após serem preparados a altas temperaturas em processos de frituras. A utilização crescente deste procedimento nos países desenvolvidos, vem de encontro ao crescimento das indústrias que produzem alimentos fritos ou pré-fritos e indústrias que desenvolvem equipamentos para frituras (fritadeiras industriais e domésticas). Hoje, devido à elevada demanda destes produtos, os quais estão alcançando maior expressão no mercado dos países industrializados, há um crescente interesse do consumidor pelas propriedades nutricionais dos alimentos, fazendo-se necessário e de grande importância o estudo das gorduras e óleos utilizados para frituras, podendo assim, modificar positivamente a qualidade nutricional dos produtos fritos (PÉREZ-CAMINO, et al., 1988a; PÉREZ-CAMINO, et al., 1988b; DOBARGANES et al., 1989; LIMA & GONÇALVES, 1995; JORGE, 1996).

Durante o processo de fritura, ao mesmo tempo que confere ao alimento características organolépticas desejáveis, como *flavor* e textura, a gordura sofre um complexo processo de degradação devido fundamentalmente a ação de três variáveis: umidade, temperatura e oxigênio, que originam as mudanças mais drásticas em sua estrutura (PÉREZ-CAMINO, et al., 1988b).

Em geral as gorduras animais são mais saturadas, possuem altos pontos de fusão, são sólidas ou plásticas à temperatura ambiente e são muito pobres em tocoferóis. No passado foram muito utilizadas para frituras domésticas, industriais e participaram da formulação de margarinas. (BAUERNFEIND, 1980; PARKER, 1989; LOVE, 1998).

Hoje em dia o mercado oferece uma grande variedade de óleos vegetais (milho, girassol, canola, algodão, oliva, soja e outros), além de misturas destes óleos como uma opção à soja que até alguns anos atrás dominava o mercado. Estes óleos possuem um apelo

comercial amplamente utilizado pelo marketing devido a seguinte frase: “*Não contém colesterol*”, o que vem de encontro a uma preocupação do consumidor com uma alimentação mais saudável e com os níveis de colesterol no organismo humano, ácidos graxos presentes nas gorduras, consumo de gorduras saturadas e insaturadas, doenças cardiovasculares, entre outras enfermidades. (LA TULLAYE, 1991; HAUMANN, 1998 e LOVE 1998). Acredita-se que este seja um dos motivos pelo qual o consumidor dos grandes centros e cidades de médio porte preferem óleos vegetais; mas no campo, na zona rural, no interior e nas pequenas cidades o consumo de gordura animal principalmente a banha de porco ainda é muito grande.

Até o momento são poucos os dados encontrados na literatura (publicações, livros e revistas científicas) sobre gorduras animais comparados a outros óleos vegetais (soja, palma, algodão, girassol, milho, oliva, e outros), por isso verificou-se a necessidade de um estudo sobre gorduras animais e seu comportamento diante de um processo térmico (termoxidação) quando adicionadas de tocoferóis, os quais são importantes antioxidantes primários naturais, presentes em diferentes teores nos óleos, aumentando sua vida útil.

O estudo será voltado para alfa tocoferol que possui maior atividade de vitamina “E” e delta tocoferol que apresenta uma boa atividade antioxidante.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação da performance de gorduras animais submetidas a altas temperaturas.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar a formação e evolução dos compostos polares (dímeros e polímeros) durante o processo de termoxidação de gorduras animais.
- b) Determinar o comportamento e atividade antioxidante dos tocoferóis (α e δ) adicionados as gorduras animais em condições de termoxidação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definição

Atualmente dizemos que óleos e gorduras são um grupo variado de substâncias químicas tendo em comum a baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos. São constituídos basicamente por triacilgliceróis, (~97,0%), e em menores quantidades por fosfolípidos, esteróis, vitaminas, tocoferóis, pigmentos, ácidos graxos livres, carotenóides, hidrocarbonetos, traços de metais, que juntos somam aproximadamente 3,0%. O estado físico diferencia um óleo de uma gordura, pois a temperatura ambiente (25°C) os óleos apresentam-se no estado líquido e as gorduras apresentam-se no estado sólido (BOBBIO e BOBBIO, 1989).

3.1.1 Gorduras Animais

As principais gorduras animais comestíveis são: banha de porco proveniente de suínos e sebo, que se produz principalmente a partir de gado bovino, sendo possível obtê-la também a partir da gordura de ovinos (LOVE, 1998). Pertencentes ao grupo das gorduras saturadas, contendo normalmente ácidos graxos saturados de 16 a 18 carbonos em teores que podem chegar a 40% e aproximadamente 60% de ácidos insaturados principalmente ácido oléico e linoléico. São gorduras que possuem alto ponto de fusão não só devido aos teores de ácidos graxos saturados, mas também devido a composição dos triacilgliceróis presentes, (BOBBIO e BOBBIO, 1989; GUSTONE, et al., 1994). Gorduras animais possuem baixos teores de tocoferóis e tocotrienóis (BAUERNFEIND, 1980).

3.1.2 Gorduras Vegetais

Óleos e gorduras vegetais, em geral são constituídas de ácidos graxos insaturados contendo de 14 a 22 átomos de carbono sendo mais comum os de 16 e 18 carbonos, apresentando antioxidantes naturais em teores e tipos diferentes (BOBBIO e BOBBIO, 1989). Provenientes de sementes oleaginosas como soja, milho, canola, amendoim, algodão, palmiste, gergelim, etc, também podem ser extraídos dos frutos como palma e oliva.

3.2 Produção de Óleos e Gorduras

Desde há alguns anos a demanda mundial de óleos vegetais está em constante progressão: de um lado a população mundial e o consumo per capita aumentam e, de outro lado, o consumo de gorduras de origem animal está diminuindo. Em 10 anos a produção mundial de óleos e gorduras vegetais aumentou em mais de 50%. Para 1998/99 ela foi estimada em 98 milhões de toneladas (ANON., 1999).

3.2.1 Produção de Óleos Vegetais

Segundo o *US Department of Agriculture*, 30% das gorduras vegetais produzidas no mundo é oriunda da soja, seguida pela palma, canola (colza) e girassol que juntos somam mais de 58,6% dos óleos vegetais produzidos no mundo. O óleo de palma é o principal óleo da Indonésia e Malásia, sendo esta última responsável pela metade da produção mundial. Em 1998 a produção foi de aproximadamente 17 milhões de toneladas e especialistas estimam que em 2005 a demanda mundial por óleo de palma estará em torno de 24 milhões de toneladas. O óleo de palma é um dos principais óleos consumidos e produzidos no mundo (Tabela 01). Sua importância baseia-se em seu relativo baixo custo devido à elevada produtividade das áreas cultivadas e a sua funcionalidade como matéria-prima para alimentos, indústrias oleoquímicas, tintas e vernizes, sabão e sabonetes (ANON., 1999)

No Brasil, a palmeira do dendê foi introduzida pelos escravos no século XVI e a partir da extração de dois tipos de óleos vegetais dos seus frutos iniciou-se a expansão e consumo do conhecido azeite de dendê, principalmente na culinária Baiana (ABOISSA, 2000).

3.2.1 Produção de Gorduras Animais

Os suínos chegaram em nosso continente com Cristóvão Colombo, na sua segunda viagem, em 1493, na Região de São Domingos, onde desembarcaram oito animais. Estes animais expandiram-se por toda América do Norte e Central chegando até o Equador, Colômbia, Peru e Venezuela. No Brasil, foi com o navegador Martim Afonso de Souza, que vieram os primeiros porcos para o litoral paulista (São Vicente) em 1532 (ROPPA, 2000).

Mundialmente, a proporção da produção de óleos e gorduras que provém de animais tem declinado. Segundo MIELKE (1987), em 1960 o sebo e a banha equivaleriam a 15,6 e 14,2% respectivamente da produção mundial com relação aos doze principais tipos de óleos e

gorduras produzidas àquela época. Em 1985, 25 anos mais tarde, os níveis comparáveis com estas gorduras eram de 11,3 e 9,1% respectivamente. Já em 1995 o sebo e a banha equivaleriam somente a 8,4 e 7,3% respectivamente e em 1998 baixaram ainda mais 7,4 e 6,1% respectivamente da produção mundial de óleos e gorduras (Soya Bluebook Plus, 1998).

Durante este período houve um aumento no rebanho de animais destinados ao abate, porém houve uma diminuição da quantidade de tecido adiposo destes animais. A produção de banha de 50 kg do porco vivo baixou de 7 kg em 1959, para 5 kg em 1965 e 2,5 em 1983. Esta tendência permanece e resulta de vários fatores como a preferência do consumidor por carnes magras e a pressão econômica para produzir animais de maneira mais eficiente e em menor tempo. Estes fatores resultam em uma redução do conteúdo de gordura na carne dos animais (DUGAN, 1987).

Tabela 1: Produção mundial dos principais óleos e gorduras (milhões ton.).

	Óleos e Gorduras	1997/98
1	Óleo de soja	20,79
2	Óleo de palma	17,07
3	Óleo de canola (colza)	11,41
4	Óleo de girassol	9,34
5	Óleo de amendoim	4,41
6	Óleo de algodão	4,01
7	Óleo de coco	3,14
8	Óleo de palmiste	2,14
9	Óleo de oliva	2,40
10	Óleo de milho	1,86
11	Óleo de peixe	1,38
12	Banha	6,01
13	Sebo	7,45
14	Manteiga	5,83
	Outros	1,85
	Total	99,09

Fonte: Oil Word Annual, 1997; Soya Bluebook, 1998; Aboissa, 2000.

3.3 Utilização de Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras podem ser utilizados na elaboração de sorvetes, confeitos, recheios, coberturas, chocolates, frituras, produtos de panificação, margarinas, entre outras aplicações.

As aplicações do óleo de palma, seja para fins técnicos ou na área de alimentos, requerem características físicas e químicas adequadas. O melhor aproveitamento deste óleo é obtido após seu fracionamento, onde as frações sólidas (estearinas) podem ser utilizadas como substituto de gorduras hidrogenadas e as frações líquidas (oleínas) devido sua elevada resistência à oxidação, podem ser usadas para fritura (QUIJANO, 1988).

DUGAN (1987) observou que de 1951 a 1983 avanços tecnológicos resultaram em incremento da utilização de sebo comestível em shortenings, margarinas e gorduras para frituras, pois anteriormente alguns problemas derivados do sabor e do rendimento haviam limitado a utilização de sebo nestes produtos.

Estatísticas sobre o uso de banha de porco e sebo produzido nos E.U.A. em margarinas e shortenings mostram que é particularmente significativa a diminuição do uso de sebo comestível em shortenings: de 505 mil toneladas utilizados em 1985 este volume se reduziu à metade em 1991 (LOVE, 1998).

Tendências atuais do uso de gorduras animais comestíveis e óleos, indicam uma troca de gorduras animais por produtos à base de óleos vegetais parcialmente hidrogenados e óleos líquidos. As razões que motivaram estas mudanças na utilização de gordura animal podem estar relacionadas com a preocupação do consumidor com os níveis de colesterol, doenças cardiovasculares e outras patologias, variação da composição e das propriedades, avanços tecnológicos no processamento de óleos vegetais e principalmente com preferências do consumidor (SONNTAG, 1979, LA TULLAYE 1991). A diminuição do consumo direto de gorduras tais como a banha de porco, refletem uma mudança de hábitos na preparação de alimentos no lar e na utilização de produtos alimentícios para serem consumidos fora de casa. Outro fator de grande importância tem sido a questão relacionada com a saúde, referente ao colesterol e ácidos graxos saturados presentes nas gorduras animais. As atitudes dos consumidores frente a gorduras animais tem afetado a escolha do tipo de gordura empregada pelos fabricantes de alimentos processados e pela indústria de refeições prontas. Porém existe uma tendência nas indústrias de panificação de reempregar banha, sebo, shortenings vegetais hidrogenados e óleos vegetais líquidos ou uma mistura destes para serem utilizados em seus produtos (KAMEL, 1992).

3.4 Fontes e Características

3.4.1 Fontes e Características do Óleo de Palma

Do fruto do dendezeiro podem ser obtidos dois tipos de óleo: o óleo de palma (da polpa) e o óleo de palmiste (da amêndoa), ambos de características físicas e químicas diferentes e por isso com aplicações diferentes. O rendimento do óleo de palma corresponde a 22% e do óleo de palmiste a 2,5% do peso dos cachos frescos. O rendimento e a composição do óleo de palma pode variar conforme o tipo de extração, processamento, procedência, variedade da planta e outras variáveis. (QUIJANO, 1988; Mac LELLAN, 1983 e CHONG, et al., 1993).

Assim como os outros óleos e gorduras comestíveis de origem vegetal, o óleo de palma é digerido com facilidade, sendo absorvido e utilizado em processos metabólicos tendo um papel importante como fonte de energia e de ácidos graxos essenciais, é rico em beta-caroteno (um precursor da vitamina "A") e em tocoferóis e tocotrienóis, componentes da vitamina "E", que são antioxidantes naturais (CALLOWAY et al., 1956,). A oleína de palma contém uma mescla de ácidos graxos poliinsaturados, monoinsaturados e saturados.

Os tocoferóis e tocotrienóis estão presentes no óleo de palma bruto em níveis de 600-1000 ppm. Os principais tocoferóis e tocotrienóis são: α -tocoferol, α -tocotrienol e γ -tocotrienol. Durante processamento do óleo de palma as perdas de tocoferóis variam entre 15 - 60% (MacLELLAN, 1983).

3.4.2 Fontes e Características das Gorduras Animais

Em suínos, bovinos e ovinos, os tecidos gordurosos acumulam-se em algumas partes do corpo quando os animais são alimentados com níveis superiores aos normais para satisfazer o peso comercial requerido. Os maiores depósitos de gordura incluem a gordura subcutânea, localizada sob a pele e sobre os músculos superficiais, além da gordura intramuscular. Também depositam-se quantidades consideráveis de gordura na cavidade abdominal e em outros órgãos. A distribuição de gordura entre os diferentes órgãos varia segundo as espécies de animais, alimentação e clima (LOVE, 1998).

O sebo de primeira qualidade é o produto que se obtém mediante o derretimento a baixa temperatura da gordura fresca do coração, dos rins e do mesentério dos bovinos. O material fresco utilizado para estes produtos não inclui a gordura de recortes. Esta gordura possui uma

cor que vai do branco cremoso ao amarelo claro e um sabor suave característico. Gorduras provenientes de cortes e recortes podem ser usadas para a elaboração do sebo (este produto também pode ser classificado como gordura de baixo ponto de fusão). Qualquer produto que seja designado como sebo comestível deve ser produzido exclusivamente a partir de gordura bovina. A banha de suíno derretida e o sebo comestível, podem conter formas mais elaboradas de gordura derretida tais como, produtos hidrogenados e refinados ou estearinas, que atendam as regulamentações de classificação (LOVE, 1998; Codex Alimentarius, 1993;).

As descrições do Compêndio Brasileiro de Legislação de Alimentos (1988), especificam que todas as gorduras animais comestíveis devem provir de animais sadios no momento do abate, que se enquadrarem para o consumo humano segundo o estabelecido pelas autoridades competentes reconhecidas na legislação nacional.

Na tabela 2 podemos observar algumas propriedades da banha de suíno, sebo bovino e oleína de palma.

Tabela 2: Propriedades físicas e químicas de banha, sebo e oleína

Propriedades	Banha	Sebo	Oleína ^a
Densidade relativa n_D 40	0,858-0,864	0,860-0,870	0,909-0,903
Índice de Saponificação	195-202	193-202	194-202
Índice de Iodo	46-70	35-44,8	56-61

Fonte: Gustone 1994, ^a Pantzaris 1988.

3.5 Derretimento de Gorduras Animais

A separação dos tecidos gordurosos da carne durante a matança do animal e durante o corte/desossa do mesmo consiste de gorduras depositadas sobre uma matriz de tecido conectivo contendo proteína e água. Através dos anos uma variedade de processos tem sido desenvolvidos para se extrair a gordura destes tecidos de forma mais específica. Estes processos são conhecidos como operações de “*rendering*”. O objetivo do derretimento é obter uma separação dos componentes do tecido conjuntivo, o qual envolve o glóbulo gorduroso. A maior parte dos sistemas utilizados para produzir o derretimento tem como base a aplicação de calor para extrair a gordura que se encontra localizada nas células do tecido gorduroso. Em outros métodos, entretanto, onde a aplicação de calor não é tão importante, a gordura é liberada por ruptura mecânica das células. Nos processos de derretimento úmido, os tecidos gordurosos

são aquecidos na presença de água, nas quais a temperatura é mais baixa que as normalmente utilizadas no derretimento a seco. A temperatura mais baixa no derretimento das gorduras favorecem a cor e possibilitam obtenção de produtos com sabor mais suave. A banha e o sebo comestível são elaborados principalmente mediante processo de derretimento com vapor. Neste processo, vapor vivo é injetado dentro de um recipiente fechado contendo os tecidos gordurosos (LOVE, 1998).

Processos contínuos têm sido utilizados tanto para o derretimento seco como para o úmido. Os produtos comestíveis de alta qualidade podem ser elaborados mediante sistemas de derretimento contínuos a baixas temperaturas. Nestes sistemas, a gordura separa-se da fração protéica a baixas temperaturas, em período de tempo relativamente curto. Os produtos resultantes são de cor clara, sabor suave e com teor reduzido de ácidos graxos livres. As características de operação de um sistema a baixa temperatura, empregado para o processamento de gorduras comestíveis, são detalhadas por PIETROSZEK (1987).

Se os tecidos gordurosos são manejados e derretidos de maneira adequada, a banha de porco resultante é apropriada para utilização como gordura alimentícia, sem tratamentos adicionais. Algumas vezes, as gorduras bovinas refinam-se de maneira química. SONNTAG (1979), informou que os sebos podem receber refino alcalino se o conteúdo de ácidos graxos livres for superior a 0,3% ou se apresentarem matéria protéica ou colágeno. As gorduras comestíveis também podem estar sujeitas ao branqueamento, hidrogenação, desodorização, interesterificação, ou cristalização fracionada, para melhorar suas características ou produzir gorduras para fins especiais (LOVE, 1998)

3.6 Indicadores de Qualidade para Gorduras Comestíveis

O Código Americano de Regulamentações Federais (1994), especifica que a banha de suínos deve apresentar teor de ácidos graxos livres máximo de 0,5% (expresso como ácido oléico) ou um índice de acidez de 1,0 mgKOH/g da amostra. O índice de peróxido máximo deve ser 5,0 meqO₂/kg de gordura. Especifica-se um máximo de 0,2% de umidade e matéria volátil e 0,05% para impurezas insolúveis. A cor deve ser branca cremosa e deve possuir um máximo de 3,0 de vermelho, medido em cubeta de 5 ¼, na escala Lovibond.

Padrões do Codex Alimentarius (1993) e Compêndio da Legislação Brasileira de Alimentos (1988) especificam os índices de acidez e peróxidos máximos para a banha de suínos como 1,3 mg KOH/g de gordura e 10 meqO₂/kg de gordura, respectivamente. Os

padrões para o sebo de primeira qualidade com relação ao índice de acidez e peróxidos, são menores ou iguais a 2 mgKOH/g de gordura e não mais que 10 meqO₂/kg de gordura, respectivamente. Estes valores podem ser observados na tabela 3. Os padrões do Codex também especificam os níveis permitidos para os antioxidantes e sinergistas, assim como as quantidades máximas de impurezas, sabões e certos metais em gorduras comestíveis.

Tabela 3: Padrões de qualidade para banha e sebo.

	Banha	Sebo
Peróxido (meqO ₂ /kg)	máx. 10,0	máx. 10,0
Acidez (mgKOH/g)	máx. 1,3	máx. 2,0
Ácidos graxos livres (%) (ác. oléico)	máx. 0,5	máx. 0,5
Umidade e matéria volátil (%)	máx. 0,2	máx. 0,2
Impurezas (%)	máx. 0,05	máx. 0,2

3.7 Composição em Ácidos Graxos das Gorduras Animais e Oleína de Palma

A composição em ácidos graxos da gordura bovina e suína é influenciada por diversos fatores, entre os quais destacam-se a dieta do animal e o clima. Os níveis de ácidos graxos relatados em publicações que analisam o impacto da dieta sobre a composição da gordura são descritos por JOHN (1987) e MONAHAN, et al. (1992).

Normalmente, banha e sebo apresentam alto teor de ácidos graxos, entre os quais destacam-se os ácidos: oléico, palmítico e esteárico; possuem também teores menos significativos de ácidos: mirístico, palmitoléico e linolênico. (GUSTONE, et al., 1994, SONNTAG, 1979 e 1982; GURR, 1984) A oleína de palma contém uma mistura de ácidos oléico (~44%), palmítico (~40%), linoléico (~10%) e esteárico (~5%). A composição em ácidos graxos pode variar conforme a variedade da planta e país de origem (PANTARIZ, 1988; CHONG et al., 1993; GUSTONE, et al., 1994).

Gorduras com baixo grau de insaturação em geral, possuem altos índices de estabilidade, entretanto, pode-se observar diferentes resultados dependendo de sua qualidade inicial. Garantir a qualidade inicial antes de sua utilização é de grande interesse industrial e pode-se mediante vários índices assegurar que a gordura apresente boa resistência ao tratamento térmico e à oxidação como por exemplo: índice de peróxidos entre 1-2 meqO₂/kg de gordura, acidez inferior a 0,1%, sabor e odor suaves e uma ligeira cor (DOBARGANES &

PÉREZ-CAMINO, 1991). Por isso as insaturações têm sido consideradas como uma das variáveis mais importantes, devido à distinta reatividade dos ácidos graxos insaturados. A maioria dos autores recomenda a utilização de gorduras de insaturação média ou baixa com elevada qualidade inicial e isenta de pró-oxidantes.

É difícil separar a influência da composição em ácidos graxos do efeito de componentes minoritários, devido à complexidade da gordura e impossibilidade de uma definição completa da mesma (POKORNY, 1980; HUANG et al., 1981).

As características das gorduras animal e vegetal que estão sendo estudadas, apresentam algumas diferenças na composição em ácidos graxos, mostradas na tabela 4.

Tabela 4: Composição em Ácidos Graxos (% m/m)

<i>Ácidos Graxos</i>	<i>Banha</i>	<i>Sebo</i>	<i>Oleína de Palma</i>
C6:0	<0,5	-	-
C8:0	<0,5	-	-
C10:0	<0,5	-	-
C12:0	<0,5	0,1	0,1-0,2
C14:0	0,5-2,5	1,4-6,3	0,9-1,0
C14:1	<0,2	0,5-1,5	-
C15:0	0,1	0,5-1,0	-
C16:0	20-32	20-37	39,5-40,8
C16:1	1,7-5	0,7-8,8	tr-0,2
C17:0	<0,5	0,5-20	-
C17:1	<0,5	1,0	-
C18:0	5-24	6-40	3,9-4,4
C18:1	35-62	26-50	42,7-43,9
C18:2	3-6	0,5-5,0	10,6-11,4
C18:3	<1,5	2,5	nd-0,4
C20:0	<1,0	0,5	0,1-0,3
C20:1	<1,0	0,5	-
C20:2	<1,0	-	-
C20:4	<1,0	0,5	-
C22:0	<0,1	-	-

Fonte: Gustone et al., 1994; Sonntag, 1979.

3.8 Estabilidade de Óleos e Gorduras

Existe na atualidade uma intensa procura, tanto dos consumidores como dos processadores e formuladores de alimentos, por óleos e gorduras de alta estabilidade, que permitam prolongar a vida de prateleira dos seus produtos (DOBARGANES & PEREZ, 1991).

Mesmo não existindo uma definição científica exata para óleos de alta estabilidade, normalmente estes tipos de óleos são quase sempre relacionados com óleos líquidos parcialmente hidrogenados, os quais são altamente resistentes ao desenvolvimento de "off-flavors" e possuem vida útil prolongada (ANON, 1993) citado por MORETTO e BARRERA-ARELLANO, (1995).

Neste trabalho será considerada a definição citada por BARRERA-ARELLANO (1993), que considera a estabilidade de um óleo ou gordura como sendo a resistência à oxidação. Portanto, a estabilidade vem a ser um dos fatores que mais preocupam os produtores de óleos, gorduras e seus derivados, sendo assim um dos principais critérios de qualidade em óleos e gorduras. A rancidez oxidativa é sem dúvida, a principal causa da deterioração de óleos e gorduras que define a vida útil destes tipos de produtos.

Inúmeros fatores determinam a estabilidade de óleos e gorduras, destacando a composição química e as condições do processo. Quando se fala de estabilidade de óleos e gorduras, está se tentando determinar o comportamento futuro do produto, com respeito a suas características de qualidade. Este comportamento depende além da história do material, da composição deste, pois a presença de compostos antioxidantes ou pró-oxidantes, o conteúdo de ácidos graxos insaturados, etc., determinam a estabilidade oxidativa (BARRERA-ARELLANO, 1993;1998; MORETTO et al., 1995).

Atualmente, pode-se destacar a obtenção de óleos de elevada estabilidade, obtidos por modificação genética de sementes oleaginosas, cuja composição em ácidos graxos e triglicerídeos é muito diferente dos óleos convencionais (RATTRAY, 1990). Outra forma de promover a estabilidade dos óleos submetidos a altas temperaturas é através da utilização de aditivos. O uso de antioxidantes e nitrogênio representa uma ferramenta valiosa no aumento da estabilidade, principalmente em óleos e gorduras de características e composição desfavorável (BARRERA-ARELLANO, 1998; TIAN & WHITE, 1994).

As características de óleos e gorduras ou materiais que as contêm, sempre estão relacionadas com o fenômeno da Rancidez, que é sem dúvida o fator de deterioração mais importante neste tipo de produto. Rancidez é definida como "alteração de óleos e gorduras

organolepticamente detectável” e que entre outras conseqüências ocasiona deterioração de sabor e odor, deprecia o produto e reduz seu valor nutricional.

Existem 2 tipos de Rancidez, a hidrolítica e a oxidativa. A primeira refere-se à reação de hidrólise com a produção de ácidos graxos livres. Esta reação pode ser catalizada por lipases presentes em sementes oleaginosas e alimentos, ou produzidos por microorganismos. Também pode ocorrer de forma não enzimática, como nos processos de fritura, no qual a hidrólise se dá a altas temperaturas produzindo ácidos graxos livres. A rancidez oxidativa, também chamada de autoxidação, é do ponto de vista da qualidade a mais importante em óleos e gorduras. A autoxidação é um processo natural, onde ocorre uma reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, produzindo peróxidos e hidroperóxidos (produtos primários) os quais por um série de reações paralelas, produzem os compostos voláteis, como aldeídos, cetonas (produtos secundários), que são característicos de produtos rancificados. A autoxidação de ácidos graxos ocorre via radical livre que consiste basicamente em três fases: iniciação, propagação e terminação (PÉREZ-CAMINO, 1986; BARRERA-ARELLANO, 1993; SHAHIDI, 1995).

Segundo a maioria dos autores entre eles MÁRQUES-RUIZ et al., (1989); BARRERA-ARELLANO, 1993 e 1998; PEREZ-CAMINO et al., (1986), para assegurar uma alta estabilidade de oxidação dos óleos há necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, tais como:

- reduzir ao máximo a incidência de temperatura e luz, que são os responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres;
- evitar a presença de metais ou traços de metais;
- evitar o contato com o oxigênio (ar atmosférico);
- bloquear a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação da gorduras.

A reação de autoxidação é impossível de evitar, porém é possível retardá-la.

3.8.1 Análises de Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras

Historicamente, o Método do Oxigênio Ativo (AOM, método AOCS Cd 12-57), conhecido também como Swift Test, foi o teste mais utilizado para a obtenção de dados sobre a estabilidade oxidativa de óleos. Declarado obsoleto em 11/1993 e retirado do manual da AOCS em 1996. Existem outros métodos para avaliação da estabilidade entre eles o Schaal Oven Test

onde 100g de amostra são mantidos a 65°C em uma estufa e examinados periodicamente pela determinação do índice de peróxido. Já faz alguns anos que a Brinkman Instruments lançou o Rancimat, e mais recentemente o Oil Stability Instrument (OSI). Ambos instrumentos são baseados no método conductimétrico desenvolvido por Hadorn e Zürcher (1974) para análise de óleos e gorduras. Este método é também conhecido como Teste de Swift modificado e hoje é um método oficial AOCS Cd 12b-92 revisado em 1993. (ANON, 1995).

O método OSI (Oil Stability Index) é definido como o período de tempo antes da aceleração rápida da oxidação, referido comumente como período de indução (PI). Seu princípio é baseado em uma corrente de ar purificado passando através da amostra de óleo ou gordura colocada num tubo de reação dentro de um bloco termostaticado. O sistema de distribuição não aquece o ar antes de ser borbulhado através da amostra, a alimentação de ar seco pode ser regulada para mudar o fluxo e após a passagem pela amostra, o ar é diretamente bombeado em um recipiente com água destilada. Este ar efluente contém ácidos orgânicos voláteis formados durante a oxidação do óleo que aumentam a condutividade elétrica da água. A condutividade da água é monitorada por um eletrodo e as medições são feitas e armazenadas continuamente por um "software" de coleta de dados (DeMAN, 1987), conforme mostra o esquema da figura 1.

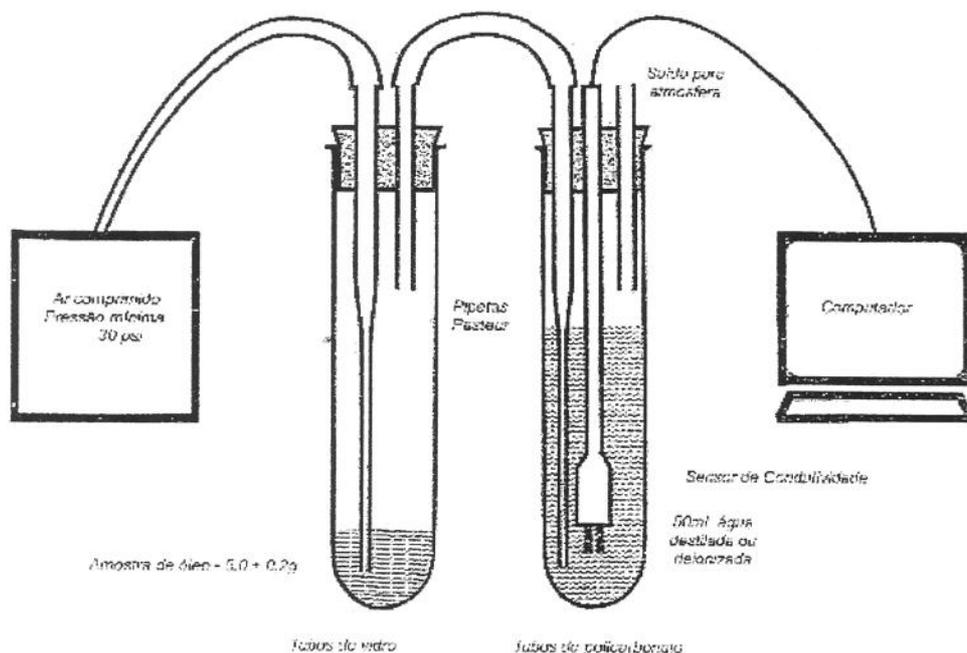


Figura 1: Esquema do OSI.

3.9 Processos de Fritura e Termoxidação

Fritura é um dos mais antigos e populares métodos de cocção e para muitos é considerado como uma arte culinária. Para nós pesquisadores e cientistas do ramo de alimentos e química, o processo de fritura envolve ciência, tecnologia e requer muitos estudos.

Mas porque no processo de fritura os alimentos cozinham ao invés de queimarem-se no óleo quente? Como os óleos que são aquecidos e seus produtos de decomposição interagem com os alimentos que estão sendo fritos? Estas são apenas algumas perguntas mais comuns (CROON, et al., 1986).

Durante a fritura, o alimento cozinha porque a água do alimento que está sendo frito migra rapidamente da porção central para as paredes externas para repor a água que se perde por desidratação das paredes exteriores, ou seja, a água é bombeada do interior para o exterior por uma bomba imaginária. Ao mesmo tempo ocorre absorção de óleo pelo alimento, existe uma movimentação de compostos solúveis em água para o exterior do alimento juntamente com a água que está sendo bombeada e passagem de alguns destes compostos do alimento para o óleo (BLUMENTHAL, 1991). O óleo é um material não aquoso que atua como meio de transferência de calor, o alimento é considerado como um meio praticamente aquoso e para que a fritura ou cozimento ocorram é necessário que calor seja transferido de um meio não aquoso (óleo) para um meio aquosos (alimento) (BLUMENTHAL & STIER, 1991).

Óleos e gorduras quando submetidos ao processo de fritura, contínuo ou intermitente, ficam expostos a altas temperaturas, ao contato com o ar atmosférico e a água dos alimentos. Estes três agentes causam as principais alterações, mudanças na estrutura e composição dos óleos e gorduras. (FRITSCH, 1981; STEVENSON et al., 1984). Dentre estes agentes ocupam lugar de destaque: a temperatura que causa alteração térmica, o oxigênio proveniente do ar atmosférico que em contato com a superfície penetra no óleo dando origem a alteração oxidativa e a água dos alimentos que dá origem a alteração hidrolítica (DORBAGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991). Mais adiante no item 3.9.2. serão discutidas as alterações que ocorrem nos óleos e gorduras durante o processo de fritura.

As gorduras que são submetidas ao processo de fritura, dão origem aos compostos de decomposição que se dividem em dois grandes grupos: compostos voláteis e compostos não voláteis. Parte dos compostos voláteis são eliminados durante a fritura e sua importância está intimamente relacionada com as características organolépticas do produto frito. Por outro lado os compostos não voláteis despertam grande interesse do ponto de vista nutricional, pois estes

são dissolvidos na gordura e incorporados ao alimento frito passando a fazer parte da dieta. Do ponto de vista analítico, tais compostos se acumulam no óleo desde o começo da fritura e seu nível está relacionado com a alteração total da gordura (FEDELI, 1988; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

Do ponto de vista sensorial, os componentes voláteis são de elevada significância quando afetam as propriedades de odor e sabor dos alimentos. Servem de base para o conhecimento de muitas reações que implicam na degradação termoxidativa e através de sua identificação é possível estabelecer as possíveis reações com outros componentes da dieta, na operação de fritura que podem dar lugar a produtos não voláteis (DOBARGANES, et al., 1986).

Neste trabalho daremos maior atenção aos compostos não voláteis formados, dos quais falaremos mais adiante.

3.9.1 Termoxidação

O processo de termoxidação visa submeter óleos e gorduras a altas temperaturas, semelhante ao processo de fritura, porém sem a presença do alimento, ou seja, sem a umidade que provém do alimento. Sendo assim, a temperatura e o oxigênio proveniente do ar são as variáveis a serem consideradas.

Altas temperaturas e o oxigênio atmosférico, dão origem às principais modificações nas gorduras, os resíduos acilo insaturados constituintes das moléculas de triglicerídio também tem um papel importante nestas modificações. O uso de sistemas modelos tem dado uma importante contribuição para melhor conhecimento dos compostos de oxidação produzidos pelas elevadas temperaturas e para o desenvolvimento de métodos analíticos de posterior aplicação em gorduras (FRANKEL, 1982).

Durante a termoxidação é importante manter a relação superfície/volume, pois o incremento da relação superfície/volume tem um drástico efeito sobre a velocidade de alteração, uma vez que o aumento dessa relação significa uma maior superfície específica de gordura em contato com o ar, afetando assim a velocidade das reações oxidativas. De um modo geral, valores selecionados para a relação superfície/volume variam, em média, de 0,5 a 1,0 cm^{-1} correspondendo a aqueles normalmente usados nas frituras em fritadeiras domésticas e frigideiras, respectivamente (PÉREZ-CAMINO et al., 1987; DOBARGANES et al., 1993).

Neste trabalho a termoxidação das gorduras foi feita com base em um procedimento simples proposto por BARRERA-ARELLANO, et al., (1997) para avaliar o comportamento de

óleos e gorduras submetidos a temperatura de fritura e que atende as especificações da relação superfície/volume.

3.9.2 Alterações em Óleos e Gorduras

Muitos são os estudos sobre as alterações sofridas pelos óleos e gorduras quando estes são submetidos a processos de fritura ou de termoxidação. As três alterações: hidrolítica, térmica e oxidativa serão comentadas mais detalhadamente a seguir.

Alterações Hidrolíticas

Sob o ponto de vista quantitativo, a principal modificação na gordura é introduzida pela umidade do alimento, cuja consequência é a hidrólise dos triacilglicerídeos (MARQUEZ-RUIZ, et al. 1989).

A alteração hidrolítica é produzida quando o produto a ser frito tem alto conteúdo de água. A hidrólise envolve a quebra de ligações éster no glicerídeo com formação de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol. Os triglicerídeos que possuem ácidos graxos de cadeia curta são mais sensíveis à hidrólise do que os que possuem ácidos graxos de cadeia longa. A reação é catalisada pela presença de ácidos graxos livres, portanto, é melhor que se inicie o processo de fritura com óleo novo de baixo teor de ácidos graxos livres. Os produtos da hidrólise são bastante voláteis e também quimicamente mais reativos (BERGER, 1984; DOBARGANES et al., 1986; POKORNY, 1998).

Durante o aquecimento ou resfriamento e durante o armazenamento, quando a temperatura é inferior a 100°C, inicia-se o processo de hidrólise, pois durante o processo de fritura o óleo se encontra a 180°C - 190°C e nesta temperatura a umidade é eliminada na forma de vapor (MONFERRER & VILLALTA, 1993).

A água necessária para reação de hidrólise é suprida em primeiro lugar pela umidade do produto que está sendo frito, mas também é liberada através da desidratação dos produtos da oxidação e pelas reações de terminações envolvidas. A primeira consequência da reação de hidrólise é o aumento da acidez do óleo ou gordura, o que provoca a liberação de fumaça pela destilação dos ácidos graxos formados. A desidratação da glicerina formada dá origem ao aldeído propenal ou acroleína (FÁBREGAS, et al., 1985; ROTH and ROCK, 1972 citado por RAUEN-MIGUEL, 1997).

Alterações Térmicas

A influência da temperatura no teor de componentes voláteis originados é muito grande, porém a principal origem destes compostos está relacionada com o mecanismo de autooxidação a baixa temperatura. Ainda que a temperatura seja baixa, a quantidade de compostos de oxidação total seja pequena, a formação de aldeídos e de cetonas em níveis de detecção muito baixos, ocorre modificação substancial nas características organolépticas da gordura, sendo sua principal consequência o aparecimento de rancidez (FORSS, 1972). Muitos autores, (LOMANNO & NAWAR, 1982; FEDELI, 1988), constataram que as alterações são muito maiores a partir de 200°C de temperatura. A temperatura de aquecimento e a duração da fritura influenciam na velocidade de degradação (FEDELI, 1988).

Como consequência da elevada temperatura em ausência de oxigênio há formação de três grupos de compostos, além de outros em menores quantidades: os dímeros e polímeros térmicos, os monômeros cíclicos e os ácidos graxos livres.

a) Formação de Dímeros e Polímeros

As reações de polimerização que conduzem à formação destes compostos têm sido estudadas nos ácidos graxos insaturados e exige a presença de ácidos poliinsaturados, assim como sua conjugação prévia (PASCHKE et al., 1964). A polimerização ocorre quando duas ou mais moléculas de ácidos graxos combinam-se devido a alterações do processo de oxidação e altas temperaturas. Uma vez formado o dímero, a existência das duplas ligações em outros ácidos graxos das moléculas de triglicérideo podem dar lugar a uma posterior reação produzindo trimeros que podem, por sua vez, continuar a polimerização.

A via de formação destes compostos depende da temperatura, da concentração de ácidos graxos poliinsaturados e da existência de duplas ligações conjugadas.

b) Formação de Monômeros Cíclicos

MICHAEL (1966) demonstrou que o tratamento térmico conduz também à formação de monômeros cíclicos, a partir do linoleato de metila e do óleo de soja parcialmente hidrogenado. O mecanismo pelo qual estes compostos se originam, parece ser aquele que explica na abstração de um hidrogênio em posição alílica, seguido de adição intramolecular do radical livre à dupla ligação.

Os monômeros cíclicos podem ocorrer independentemente da polimerização e são nutricionalmente indesejáveis já que estes compostos podem ser absorvidos pelo organismo juntamente com os ácidos graxos e são prontamente assimilados pelo sistema digestivo e linfático (ROJO e PERKINS, 1987). Segundo SEBEDIO et al. (1987), a formação dos

monômeros cíclicos é significativa somente em óleos com alto conteúdo de ácido linolênico. Há um interesse pelo estudo destes compostos devido a sua potencial toxicidade.

c) *Formação de Ácidos Graxos Livres e Compostos Minoritários*

Segundo RUIZ-MENDEZ et al. (1993), as reações que afetam as cadeias insaturadas no conjunto dos compostos originados são importantes e ocorrem por via exclusivamente térmica. Do ponto de vista quantitativo, os compostos majoritários são os ácidos graxos livres produzidos por ação termolítica do triglicerídio e os compostos minoritários são os alcanos e alcenos, cetonas, propeno e propanodiolésteres, diglicerídeo, acroleína, óxido de carbono e dióxido de carbono (NAWAR, et al, 1978).

Alterações Oxidativas

As reações de oxidação nos óleos são produzidas fundamentalmente nas duplas ligações existentes nas cadeias de seus ácidos (SEVENSON et al., 1984). A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes. Como consequência de tal alteração, odores desagradáveis podem ser produzidos nos óleos. Existem ainda diferenças entre alterações oxidativas a baixa e a alta temperatura, em ambos os casos, a via principal de obtenção de compostos de alteração inclui a formação de hidroperóxidos (FRANKEL, 1991).

Os hidroperóxidos participam de uma série de reações que conduzem a mais radicais livres e a produtos finais estáveis que incluem compostos carbonílicos de cadeia curta (ácidos, álcoois, aldeído e cetonas), responsáveis pelo sabor de ranço e de reações paralelas que conduzem a uma deterioração generalizada e a formação de polímeros.

PEERS & SWOOBODA (1982), reportam que o tipo de aquecimento, contínuo ou descontínuo, é de grande importância. O aquecimento descontínuo provoca maior degradação na gordura, pois as reações oxidativas acontecem, fundamentalmente, na superfície de contato com o oxigênio, enquanto que durante o resfriamento ao diminuir a velocidade de oxidação, aumenta a solubilidade do ar, favorecendo a sua entrada na massa levando à formação de hidroperóxidos e radicais livres.

É importante salientar que, enquanto a alteração oxidativa tem lugar fundamentalmente nas cadeias insaturadas constituintes dos triglicerídeos e portanto os produtos de alteração são triglicerídeos com algum de seus restos acil alterados, a hidrólise envolve a ruptura da ligação éster com consequente formação de polímeros, dímeros, triglicerídeos oxidados, ácidos graxos livres, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol (MARQUEZ-RUIZ, 1989).

3.10 Antioxidantes em Óleos e Gorduras

Uma preocupação atual das indústrias é estabelecer um controle da alteração de óleos e gorduras durante seu uso, devido a relação com a qualidade e duração do produto frito. Portanto, nas últimas décadas alguns aditivos vêm adquirindo importância significativa, devido a sua contribuição tanto na diminuição e deterioração de gorduras como no aumento da vida útil do produto no mercado (STEVENSON, et al., 1984; ADAMS, 1997). Dentro deste contexto, os antioxidantes têm lugar de destaque, cuja efetividade como inibidor das reações autoxidativas durante armazenamento, processamento e utilização de gorduras é indiscutível e conduz sua autorização como aditivos usados em quantidades limitadas (DOBARGANES, et al., 1986).

Mas o que é um antioxidante? É um composto químico que tem a propriedade de antioxidante quando ele é capaz de neutralizar a ação oxidante de uma molécula instável, ou seja, de um radical livre, sem perder sua própria estabilidade eletroquímica. Para isto, os antioxidantes devem ser capazes de doar radicais de hidrogênio para reduzir radicais primários à espécies químicas não radicais, tomando-se radicais antioxidantes oxidados.

A maioria dos antioxidantes contém estruturas tipo fenol que atuam em dois níveis: transferindo um átomo de hidrogênio ao radical hidroperóxido e atuando como receptores dos radicais livres formados na primeira fase da autoxidação, interrompendo-a.

Os antioxidantes com função de radical livre devem ser estáveis ao ataque pelo oxigênio, pois eles mesmos não podem atuar como propagadores da autoxidação. As estruturas fenólicas quando bloqueiam um radical livre não se regeneram, porque a quantidade de antioxidante é limitada.

Os antioxidantes não revertem os processos de oxidação, e sim evitam sua propagação. O maior inconveniente no uso de antioxidante é que em sua grande maioria, eles apresentam pouca estabilidade frente à exposição a altas temperaturas (MONFERRER & VILLALTA, 1993).

Os antioxidantes podem ser primários ou secundários.

Primários

São utilizados em traços, reagem com radicais peróxidos antes destes reagirem com moléculas insaturadas e convertem peróxidos em produtos estáveis. Podem ser naturais ou sintéticos.

Naturais: tocoferóis e tocotrienóis, ascorbil palmitato, extratos vegetais (alecrim, sálvia).

Sintéticos: Compostos fenólicos como BHA, BHT, TBHQ, propil galato.

Os antioxidantes primários dependem da presença do grupo doador na posição orto-para do fenol para serem efetivos. A atividade antioxidante varia conforme a natureza e o número de substituintes ligados ao anel; os grupos OH vicinais e grupos volumosos influem na atividade antioxidante por efeito estérico; Em altas concentrações os antioxidante fenólicos levam a perda da atividade e podem levar à pró-oxidação.

Secundários

Atuam como auxiliares, sinergistas que aumentam a atividade antioxidante dos primários. Também podem ser naturais ou sintéticos. Exemplo: ácido ascórbico, ácido cítrico, lecitina, EDTA.

Os antioxidantes secundários retardam a velocidade de iniciação, eles utilizam outras rotas que não as seguidas pelos primários; reduzem a velocidade de autoxidação de lipídios e possuem várias formas de atuação: sequestrando oxigênio, ligando-se com íons metálicos, decompondo hidroperóxidos a produtos não radicais, absorvendo radiação U.V., desativando oxigênio singlete (BELITZ, et al., 1988).

Do ponto de vista prático os antioxidantes devem possuir as seguintes características: Ser seguro no seu uso (atóxico); Não deve interferir no sabor, odor ou cor; Deve ser eficiente a baixas concentrações; Ser lipossolúvel de fácil incorporação; Ser resistente a processos térmicos e se possível de baixo custo. Devemos ter em mente que um antioxidante não faz milagres, pois ele não melhora o sabor de óleos ou gorduras, não melhora um óleo já rancificado, não evita o crescimento microbiano, não evita a rancidez hidrolítica e não evita a reversão (BARRERA-ARELLANO, 1993; JORGE, et al., 1998; GONÇALVES, 1998; BELITZ, 1988).

O uso de antioxidantes nas indústrias alimentícias, de plásticos, de gomas e muitas outras tem o objetivo de evitar a oxidação. O processo de oxidação é de grande interesse e preocupação das indústrias que vem desenvolvendo técnicas para controlar a oxidação de vários produtos.

Segundo a maioria dos autores, para evitar a autoxidação do óleo há necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, evitando ao máximo o contato com o oxigênio e bloqueando a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação das gorduras.

Sabemos que existem várias substâncias que possuem uma atividade antioxidante, mas somente uma quantidade relativamente pequena é usada para tal fim. Hoje em dia observamos uma preferência por ingredientes naturais para serem utilizados em alimentos, entre eles incluímos o ácido ascórbico, os tocoferóis, os óleos essenciais de ervas e especiarias (alecrim, tomilho, salvia) que possuem atividade antioxidante e podem ser usados em conjunto com outros antioxidantes (ADAMS, 1997).

Na indústria de óleos para fritura, com a finalidade de manter as melhores condições possíveis durante o processo de fritura, utilizam-se antioxidantes para se obter produtos de melhor qualidade organoléptica e ao mesmo tempo de maior estabilidade. O uso destas substâncias permite um prolongamento da vida útil dos óleos e uma melhoria da qualidade organoléptica dos produtos fritos (HAMILTON, 1989; MONFERRER & VILLALTA, 1993; MUKAI et al., 1993).

Existe um grande número de estudos sobre a ação dos antioxidantes à temperatura ambiente. Neste trabalho há necessidade de se conhecer a incidência da temperatura sobre estes aditivos, principalmente a interação dos antioxidantes com as gorduras.

Existem diversos produtos antioxidantes e sua aplicação depende, da gordura ou óleo, da duração que se quer do produto, do uso para o qual se destina a gordura e da legislação em vigência. As diversas gorduras possuem sensibilidade diferente a oxidação. Em geral os óleos e gorduras provenientes de pescado e aves se oxidam com maior facilidade que as gorduras provenientes de bovinos ou de fontes vegetais. Os distintos antioxidantes possuem níveis de eficácia diferentes nas gorduras (ADAMS, 1997). Não podemos nos esquecer de que o uso de antioxidantes é controlado pela legislação e muitos países possuem limites máximos permitidos. Na tabela 5 podemos observar alguns dos antioxidantes permitidos no Brasil e seus limites.

Tabela 5: Antioxidantes permitidos no Brasil.

Antioxidante	g/100g – g/100ml
Ácido ascórbico (ácido L-ascórbico e sais de K, Ca e Na)	0,03
Ácido cítrico	q.s.p.
Ácido isoascórbico ou eritórbio e seu sal de sódio	0,03
BHA (butil hidroxi anisol)	0,02
BHT (butil hidroxi tolueno)	0,03
Citrato de monoglicerídeo	0,02
Citrato de monoisopropopila	0,01
Galato de propila, de duodecila ou de octila	0,01
Lecitinas	0,20
TBHQ (terc butil hidroxi quinona)	0,02
Tocoferóis	0,03

Fonte: Resolução 04/88.

3.10.1 Tocoferóis

“Tocoferol” é atualmente um termo genérico, e que inclui vários compostos que apresentam atividade vitamínica “E”. Todos são homólogos derivados da estrutura 6-hidroxicroman e são classificados em 2 grupos: tocoferóis e tocotrienóis (BOURGEOIS, 1992).

A vitamina “E” consiste em 8 cromanóis, derivados do cromano-6-ol, sendo 4 tocóis e 4 tocotrienóis, todos com diferentes atividades biológicas e estereoquímica própria. A correta estrutura do α -tocoferol foi estabelecida por FERNHOLZ, (1938) (citado por KASPAREK, 1980), sendo essa uma importante descoberta para a elucidação das demais estruturas dos tocoferóis e tocotrienóis, conforme esquema da figura 02. Existem 4 tipos de tocoferóis (alfa, beta, gama, delta) segundo localização do grupo metila no anel. Sua potência biológica como vitamina “E” decresce conforme a seqüência alfa, beta, gama, delta e sua atividade como antioxidante aumenta (YOSHIDA et al., 1991).

Universalmente é aceito que α -tocoferol é o mais eficiente antioxidante e homólogo da vitamina “E” *in vivo*, existindo divergências sobre sua eficiência absoluta ou relativa *in vitro*, principalmente quando comparado com γ -tocoferol (KAMAL-ELDIN & APPELQVIST, 1996).

Os tocoferóis são importantes, não somente pela sua ação vitamínica “E” *in vivo*, mas também pela sua ação antioxidante. Descritos como antioxidantes pela primeira vez por

OLCOTT & EMERSON (1937). A principal função fisiológica da vitamina “E” é como antioxidante, protegendo os lipídios insaturados presentes nas membranas celulares contra a oxidação pelo O₂ atmosférico.

Os tocoferóis encontram-se nos alimentos principalmente sob a forma não esterificada. Suas principais fontes são: germen de trigo, óleos de milho, algodão, girassol, soja, oliva e amendoim (BAUERNFIELD, 1980).

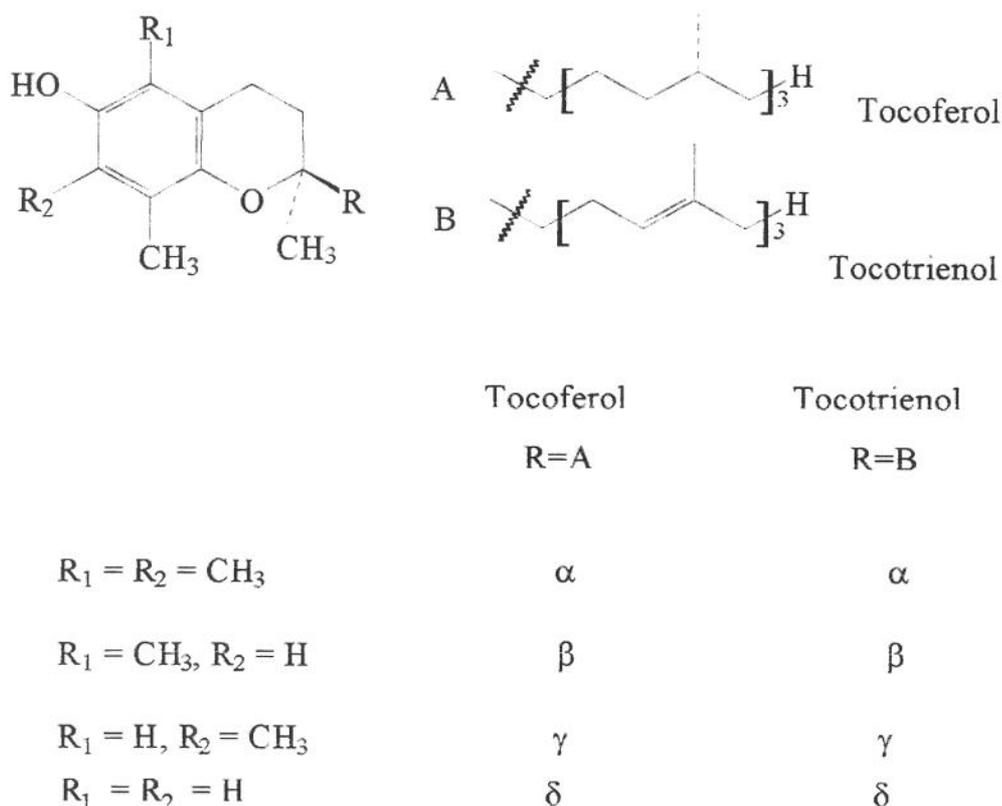


Figura 2: Estrutura de tocoferóis e tocotrienóis. (Fonte: KASPAREK, 1980.)

Os tocoferóis estão presentes em óleos de sementes, folhas e outras partes verdes de plantas superiores. O α-tocoferol é encontrado principalmente dentro dos cloroplastos, enquanto os demais homólogos estão fora dele (HESS, 1993). Os tocotrienóis, ao contrário, não se

encontram nas partes verdes e sim no germen e farelo de sementes de cereais (COMBS, 1992). O óleo de palma (dendê) é o único óleo comestível produzido industrialmente, que fornece quantidades apreciáveis de tocotrienóis (ONG, 1993).

A distribuição de tocoferóis e tocotrienóis nos alimentos é variada dependendo da espécie, estado de maturação, meio ambiente onde se cultiva a espécie, forma de colheita, processamento e armazenamento. Alimentos de origem animal geralmente são pobres em tocoferóis, pois nesses organismos sua concentração depende da alimentação do animal (BAUERNFIELD, 1980).

Nos animais predomina o α -tocoferol, sendo que os demais compostos representam apenas de 1 a 5% da atividade biológica deste. Em óleos vegetais predominam os γ - e δ -tocoferóis (DESAI, 1980). A função principal dos tocoferóis na célula é a de antioxidante, protetora das membranas e sistemas lipídicos (SWERN, et al., 1964). Sua função de antioxidante natural se deve a sua capacidade de doar elétrons e está relacionada com sua estrutura

Na tabela 6 são apresentados os teores de tocoferóis para sebo bovino, banha suína e oleína de palma.

Tabela 6 : Teor de tocoferóis para banha de suínos, sebo bovino e oleína de palma.

	Tocoferóis totais (ppm)
Oleína de palma	796-994
Banha de suíno	12-34
Sebo Bovino	12-36

Fonte: Gustone, et al., 1994, Hutagalung, S.A., 1987.

Tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais, pode ser usado em conjunto com outros antioxidantes sendo amplamente aplicado como um meio para inibir oxidação de óleos e gorduras comestíveis. Muitos estudos têm sido conduzidos com intuito de investigar sinergismo entre tocoferol e outras substâncias, tais como: antioxidantes fenólicos, ácidos, aminoácidos, fosfolipídios, metabólitos microbianos e outros (ISHIKAWA et al., 1984).

Efeitos sinérgicos do tocoferol em combinação com ácido cítrico e penta polifosfato de sódio foram observados por NOMURA et al. (1987) que verificaram que a estabilidade oxidativa

do óleo de canola refinado e hidrogenado, sebo e banha refinados aumentaram cerca de 2, 3 e 1,5 vezes, respectivamente, em processos de fritura quando comparado a controles.

Muitos estudos foram realizados por vários autores para avaliar o efeito protetor dos antioxidantes para gorduras animais e vegetais, utilizando diferentes tipos e concentrações diferentes de antioxidantes.

GRIEWAHN & DAUBERT (1948) utilizando banha adicionada de 0,02% dos tocoferóis e método AOM, concluíram que a atividade antioxidante aumenta nesta ordem: $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ tocoferol. Estes resultados se aplicam à ação antioxidante em gorduras ou ésteres metílicos submetidos ao calor para acelerar a oxidação.

Em 1956 DUGAN e KRAYBILL através de seus estudos com tocoferóis reportam que os tocoferóis também apresentam propriedades benéficas em produtos forneados e fritos, preparados à base de banha de suínos.

POKORNY et al., (1973) estudaram as alterações do teor de tocoferóis durante aquecimento e estocagem de óleos vegetais. Após longo período de armazenagem, a temperatura ambiente, somente traços de tocoferóis foram detectados e observou-se uma percentagem elevada de dímeros e polímeros. Segundo o mesmo autor, durante a fritura, o teor de tocoferóis manteve-se relativamente instável, 150 minutos de fritura a 150°-210°C reduziu sua concentração em óleo de soja em 50% (de 120 a 60 ppm). A destruição do tocoferol por $FeCl_3$ em meio lipídico foi muito mais baixa, tendo sido inibida por butil hidroxi anisol (BHA).

CORT em 1974, reporta que uma concentração de 0,02% de tocoferol era mais efetiva que a mesma concentração de BHA e BHT em gorduras de suínos, bovinos e frango.

YOSHIDA et al., (1990) reporta que tocoferóis adicionados a óleos vegetais insaturados são mais estáveis que aqueles adicionados a óleos vegetais saturados sobre as mesmas condições de aquecimento em microondas. O mesmo autor e seus colaboradores (1992) ao estudarem a estabilidade relativa dos tocoferóis adicionados a banha, sebo e palma individualmente, observaram que a perda de tocoferóis foi maior nas amostras com δ -tocopherol, seguida por β -, γ - e α - tocoferol, após 20 minutos de aquecimento em microondas.

PATTERSON (1992) indicou que a estabilidade da banha de suíno melhora mediante adição de 250 ppm de tocoferol e para BHT e BHA, a dosagem ótima é de 200 ppm.

LAMPI e KAMAL-ELDIN (1998) ao estudarem o efeito de α - e γ -tocopherol em óleo de girassol com alto teor de oléico, observaram que o γ -tocopherol foi mais efetivo como agente de antipolimerização do que o α -tocopherol. A maior percentagem de dímeros e polímeros foi

observada nas amostras com α -tocoferol após 3 e 6 horas de aquecimento (180°C). O γ -tocoferol mostrou-se mais estável que o α - durante a termod decomposição de tocoferóis, pois após 6 horas de aquecimento o α -tocoferol apresentava 31,1 % contra 54,5 % de γ -tocoferol e após 12 horas o α -tocoferol já havia sido totalmente consumido enquanto que o γ - ainda apresentava 2,9 % de tocoferol. No mesmo trabalho ainda foram feitos testes com misturas entre α - e γ -tocoferol para estudar um efeito sinergista entre eles, mas isto não foi observado.

BARRERA-ARELLANO, et al., (1999) ao utilizar trioleína, trinoleína e uma mistura (1:1) das mesmas na presença de α -tocoferol (500 ppm), δ -tocoferol (500 ppm) ou uma mistura de α -, β -, γ -, e δ -tocoferol (200–250 ppm), observou que o α -tocoferol se perde mais rapidamente, independente do grau de insaturação do substrato, após 10 horas de aquecimento a 180°C. Entre os três substratos utilizados a trinoleína apresentou o maior grau de degradação com a maior formação de polímeros após 10 horas.

3.11 Implicações Nutricionais e Toxicológicas de Gorduras Utilizadas em Frituras

O interesse dos estudos nutricionais e toxicológicos de óleos e gorduras termoxidados ou submetidos a processos de fritura se justifica pela crescente utilização da fritura em procedimentos para preparação de alimentos e como processo de fabricação de produtos submetidos ao fumeamento ou fritura. Visto que o processo de fritura altera a natureza química do óleo ou gordura e que os compostos de degradação formados durante a fritura ficam aderidos ao alimento sendo ingeridos durante a dieta, torna-se de grande interesse conhecer as conseqüências de sua ingestão e se estes apresentam riscos à saúde ou não (MÁRQUEZ-RUIZ, et al., 1990; LIMA, et al., 1995;).

Muitos estudos tem sido realizados sobre os efeitos fisiológicos de gorduras submetidas a temperaturas em diferentes processos. Existem várias revisões bibliográficas a este respeito. Os resultados obtidos pelos estudos variam conforme os parâmetros utilizados e normalmente são divergentes um dos outros, o que dificulta obter uma conclusão sobre o assunto.

Sabemos que o processo de fritura aumenta a quantidade de óleo no alimento tornando-o uma fonte mais concentrada de energia. Este fato isoladamente é benéfico, pois uma das funções do alimento é fornecer energia ao organismo. Também não podemos nos esquecer que o processo de fritura melhora as qualidades sensoriais do alimento conferindo-lhe cor, sabor, textura, crocância, tornando mais agradável sua ingestão. Um aspecto que pode ser indesejável

é um possível aumento do peso corpóreo causado pelo consumo destes alimentos por serem mais calóricos (BERGER, 1984).

Os efeitos observados pela ingestão de gorduras termoxidadas são muito variados, pois doses elevadas de determinados compostos são capazes de produzir alterações em organismos vivos. Os efeitos mais negativos se relacionam com os ácidos oxidados produzidos a temperaturas relativamente baixas e os ácidos monômeros cíclicos, originados a elevada temperatura e na ausência de oxigênio (MÁRQUEZ-RUIZ, et al., 1990)

Óleos superaquecidos são aqueles desenvolvidos sob condições mais severas que as aplicadas habitualmente em processos de frituras. Estes óleos e/ou gorduras são aquecidos por longos períodos e sob temperaturas extremamente altas, em alguns casos oxigênio é introduzido no sistema para aumentar as reações de oxidação. Os óleos resultantes contém quantidades elevadas de compostos polares, normalmente maiores que 50%. Amostras destes óleos foram administradas a animais onde se observou severas irritações do trato gastro intestinal, diarreia, redução no crescimento e em alguns casos os animais morreram. Estes efeitos geram muita especulação pois são originários de uma grande variedade de compostos incomuns formados sob condições extremas de uso dos óleos e em alguns casos de completa destruição de nutrientes essenciais, como ácido linolêico (BILLEK, 1985).

Óleos e gorduras submetidos a processos de fritura (doméstica ou comercial), com teor de compostos polares entre 10-20% foram administrados a animais em teste e nenhum efeito foi observado, mesmo com altos níveis de incorporação destes óleos à dieta. BILLEK (1985), reporta que os resultados obtidos de uma investigação conduzida por 10 anos indicam que óleos de fritura utilizados sob boas condições, com temperatura em torno de 180°C e tempo de fritura não superior a 96 horas não exibem efeitos adversos em animais em teste.

Um estudo que merece destaque e por isso é citado por muitos autores, foi o estudo desenvolvido por BILLEK e seus colaboradores em 1979, onde o óleo de girassol utilizado para frituras, após ser descartado por uma indústria que produz produtos pré-fritos foi fracionado em 2 frações, sendo que uma das frações continha todos os compostos de alteração (polares). As frações obtidas, assim como o óleo original antes de ser aquecido e o óleo de fritura foram utilizados para alimentar 4 grupos de ratos por 18 meses a um nível de 20% (p/p) na dieta. Os resultados obtidos mostraram que somente a dieta que continha a fração alterada provocou uma pequena mas significativa redução no crescimento dos ratos quando comparada com as outras frações e houve ainda um aumento de peso dos rins e fígado. Todos os outros parâmetros medidos foram os mesmos em todos os grupos de ratos. Considerando-se que os

animais se recuperaram facilmente quando voltaram a alimentar-se com uma dieta normal e que a quantidade de produtos de alteração incluída na dieta foi excessiva pois significaria um consumo médio diário superior a 1 kg de compostos de alteração para uma pessoa de 70 kg de peso, os autores concluíram que o consumo de gorduras de fritura através de alimentos fritos não representavam riscos à saúde.

CUESTA et al. em 1987, alimentou dois grupos (A e B) de ratos machos da raça wistar com uma dieta isocalórica com 10% de proteína, 8% de fibra, 5% de minerais, 5% de vitaminas hidrossolúveis, 15% de azeite de oliva virgem e os 57% restantes da dieta com uma mistura de amido de trigo e sacarose em partes iguais. A dieta "A" continha azeite de oliva virgem e a dieta "B" o mesmo azeite de oliva, mas que havia sido utilizado 30 vezes em sucessivas frituras de batatas. Após 10 semanas observou-se um aumento do colesterol total e do colesterol unido a HDL, mantendo-se constante a taxa de colesterol livre. Os triglicerídios diminuíram significativamente. Uma tendência, não significativa, de diminuir a percentagem de VLDL foi observada. A composição lipídica e proteica de VLDL, LDL, HDL foi similar em ambos os grupos. Os resultados indicaram que, nos animais alimentados com azeite de oliva reaquecido, houve uma adaptação dos mecanismos relacionados com a prevenção de uma elevação dos níveis de colesterol plasmático.

MARQUEZ-RUIZ et al., (1992), em seus estudos com ratos sobre absorção de gorduras temoxidadas, influência do nível de alteração e percentagem de gorduras na dieta sobre a digestibilidade da gordura total, observou que a digestibilidade da gordura diminuiu com o aumento da alteração. Isto se dá independente do nível de gorduras na dieta; a absorção aparente dos ácidos graxos não alterados foi afetada pela modificação da gordura na dieta e a alteração da gordura ingerida contribuiu para um aumento das quantidades excretadas de insaponificáveis de origem endógena.

Gorduras animais são geralmente comparadas com gorduras vegetais e diferem uma da outra em termos de composição. A imagem popular que se tem das gorduras animais é que estas sejam inteiramente saturadas, o que é inteiramente falso. Ácidos graxos saturados diferem na sua maioria um dos outros em termos de seu metabolismo, e enquanto alguns deles, em circunstâncias especiais podem ser prejudiciais outros podem ser de grande valor.

LA TULLAYE (1991), com o propósito de estudar o valor nutricional de gorduras animais na dieta humana e em particular atenção os ácidos graxos saturados, concluiu que certos ácidos graxos saturados são necessários ao bom metabolismo e a boa fluidez da membrana, devendo sempre existir um equilíbrio permanente entre saturados e insaturados. Por outra parte

o excesso de certos ácidos graxos saturados pode provocar uma elevação da colesterolemia total, a substituição por ácidos graxos poliinsaturados, assim como o excesso pode provocar uma diminuição dos mecanismos de proteção. Estudos sobre o consumo de gorduras animais e doenças cardiovasculares mostram que existe uma relação com outros fatores agravantes como: consumo de tabaco (fumo), "stress", consumo de álcool, excesso no consumo de calorias, excesso de peso e desgaste físico.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matérias Primas

As matérias primas banha de suíno e a oleína de palma (super oleína CP5 - RBD) foram cedidas para esta pesquisa, pelas empresas: Sadia Concórdia S.A. Indústria e Comércio e Grupo Agropalma, respectivamente. O sebo bovino foi obtido a partir de tecido adiposo adquirido no comércio local (Casa de Carnes Franzzone e Casa de Carnes Bresil - Campinas) de animais sacrificados no dia da coleta da amostra. A coleta foi feita durante três semanas consecutivas e o processamento foi realizado no Laboratório de Óleos e Gorduras FEA/UNICAMP.

4.2 Padrões

Padrões de tocoferóis (DL α -, β -, γ -, δ - tocoferol) pureza >95%, 115496 (Merck).

Padrões de ésteres metílicos (Nu-chek e Sigma Chemie).

Padrão interno monoestearina, pureza >99% (Nu-Chek-Pre).

4.3 Reagentes e Solventes

Os reagentes e soluções utilizados para as análises das matérias primas (banha, sebo oleína de palma) segundo os métodos oficiais da AOCS foram: Sulfato de sódio; Ciclo hexano; Solução de Wijs; Iodeto de potássio; Solução de tiosulfato de sódio 0,1N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); Solução de amido 1%; Ácido acético-isooctano (3:2); Solução saturada de KI; Álcool etílico; Solução de hidróxido de sódio NaOH 0,05N; Indicador fenolftaleína; Biftalato potássio; das marcas Merck, Sigma Chemie, Nuclear, grau P.A.

Os tocoferóis adicionados as gorduras foram:

(+) δ - tocoferol, Sigma T 2028, aprox. 90%

d - α - tocoferol, Sigma T 4385, aprox. 90%.

Para a determinação de tocoferóis em HPLC utilizou-se hexano para dissolver as amostras e uma solução de hexano/isopropanol (99:1) como fase móvel, ambos grau HPLC. A determinação em HPSEC utilizou tetrahidrofurano grau HPLC tanto para diluir as amostras como para a fase móvel. Na composição de triglicerídios foi utilizado uma solução de

acetona/acetonitrila (62:38) grau HPLC como fase móvel e as amostras foram diluídas em acetona. A separação de compostos polares utilizou éter de petróleo e éter etílico Merck e Carlo Erba.

Como adsorvente foi utilizado alumina (Óxido de alumínio Merck 1097) para o tratamento da retirada dos tocoferóis naturais, peróxidos e compostos polares do sebo bovino, banha suína e oleína de palma. Na separação dos compostos polares utilizou-se:

- colunas descartáveis contendo 1g de sílica das marcas: SUPELCO supelclean LC-Si No. 57051 e WATERS, U.S. patent No. 4,221,568 part no. WAT036910 Sep-Pak.
- sílica Column Chromatography MERCK Darmstadt, Germany tamanho de partícula igual a 0,063 – 0,200 mm No. 7734.

4.4 Equipamentos

- Oxidative Stability Instrument – OSI (OMNION Inc. Archer-Daniels-Midland Company);
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência PERKIN ELMER, modelo Isocratic Series 10;
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência PERKIN ELMER, modelo Isocratic LC-250 Pump;
- Cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Sigma 3B;
- Detector de Índice de Refração Sicon Analytic modelo LCD 201;
- Detector de Fluorescência Shimadzu, MERCK-HITACHI, modelo F-1050;
- Integrador HEWLETT-PACKARD, modelo LCI-100;
- PeakSimple Chromatography Data System SRI ;

4.5 Métodos Analíticos

- Acidez: Método AOCS Cd 3d-63 (1997).
- Índice de Peróxido: Método AOCS Cd 8-53 (1997).
- Índice de Iodo: Método AOCS Cd 1b-87 (1997).
- Índice de Iodo Calculado: Método AOCS Cd 1c-85 (1997).
- Composição em Ácidos Graxos: Método AOCS Ce 1-62 (1997).

A composição em ácidos graxos foi realizada através da injeção de ésteres metílicos no cromatógrafo especificamente para as amostras de banha, sebo, oleína de palma. A

identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação dos tempos de retenção de padrões dos ésteres metílicos e a quantificação por normalização de áreas. Os ésteres metílicos foram preparados segundo HARTMAN & LAGO 1973, modificado por MAIA 1992.

Condições de Análise para Composição em Ácidos Graxos:

- Cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Sigma 3B
- Coluna empacotada Silar 10C (10% cianopropilsiloxano em Chromosorb W)

(dimensões: 4,0 m x 1/8").

- Temperaturas: Forno 165°C
Detector FID 225°C
Injetor 225°C
- Fluxo gás arraste (N₂) 25 ml/min
- Gases: Ar sintético
Hidrogênio
Nitrogênio
- Volume injetado 1,0 µl

- Composição Triglicerídica: Método AOCS Ce 5b-89 (1997).

Utilizou-se um Cromatógrafo Líquido Perkin Elmer Series 10, equipado com detector de Índice de Refração Sicon Analytic, coluna Li Chrosorb RP-18 (5µm) de 25 cm Merck, nas seguintes condições:

- Fase móvel: acetona/acetonitrila 62:38.
- Fluxo: 1ml/min.
- Amostra injetada: solução 5% de lipídio em acetona.
- Volume injetado: 20 µl.

A identificação dos triglicerídios foi feita com base na comparação com referências bibliográficas GUSTONE, (1994) tabelas 3.202/3.206; DEFENSE, (1989) e injeção de alguns padrões de triglicerídeos.

- Determinação da Estabilidade Oxidativa das Gorduras: Método AOCS Cd 12b-92 (93)

A estabilidade oxidativa OSI das gorduras (banha, sebo, oleína de palma antes e após tratamento com alumina, com e sem adição de α - e δ - tocoferóis foi determinado com base na

medida da condutividade dos voláteis provenientes da oxidação. O período de indução (PI) foi determinado a temperatura de 110°C para 5,0g \pm 0,2 de amostra (duplicata), com fluxo de ar igual a 9 l/h no Oxidative Stability Instrument - OSI (Omnion Inc. Archer-Daniels-Midlan Company).

- Teor de Tocoferóis: Método HPLC, AOCS Ce 8-86 (1997).

Pesou-se aproximadamente 50 mg das amostras de banha, sebo e oleína de palma (duplicata) e dissolvu-se em 1 ml de hexano em becker de 10 ml. Cada amostra foi filtrada e colocada em tubo de ensaio com rosca de 30 X 100mm. Foram injetados 20 μ l de cada amostra em um cromatógrafo líquido de alta eficiência Perkim Elmer 250, equipado com detector de fluorescência Shimadzu, com excitação de 290 nm, emissão de 330 nm, com coluna: Merck 250 x 4 mm LiChrosorb Si 60. Fase móvel: hexano-isopropano 99:1, com fluxo 1,1 ml/min. Os tocoferóis foram identificados por comparação com um padrão contendo α , β , γ e δ -tocoferol e a quantificação foi feita conforme a curva padrão dos mesmos.

4.6 Procedimento Experimental

4.6.1 Preparação do Sebo Bovino

O tecido adiposo de ruminantes sadios foi coletado por três semanas consecutivas. Este tecido adiposo foi primeiramente separado de pequenos resíduos de carne, fibra, músculo e outras impurezas; depois de limpo o sebo foi cortado em pequenos cubos e derretido em banho maria com agitação manual e constante. Após o derretimento o sebo foi filtrado em uma peneira de diâmetro 2,0 mm para reter sólidos maiores e posteriormente por uma peneira de diâmetro 0,3 mm. Após o resfriamento foi adicionado água destilada na proporção de metade do seu volume, retornado ao banho até seu total derretimento e misturando-se com a água afim de obter um sebo limpo. O sebo derretido com água foi centrifugado e novamente adicionado de água destilada e centrifugado por mais 2 vezes, até obter um sebo de coloração amarelo claro e odor suave (LOVESHE). Este procedimento foi repetido para as 3 amostras coletadas de sebo e no final da terceira semana, juntou-se todas as amostras de sebo para a homogeneização.

4.6.2 Tratamento das Gorduras

Amostras das gorduras e óleo (banha, sebo, oleína de palma) foram tratadas com alumina para retirar os produtos de oxidação (peróxidos, compostos polares), ácidos graxos livres, pigmentos, tocoferóis, entre outros compostos presentes inicialmente, segundo método descrito por YOSHIDA et al. (1992) como segue.

A alumina (óxido de alumínio Merck 1097) foi ativada em estufa a 200°C por 3 horas e resfriada em dessecador. Em uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro preparou-se o empacotamento com 25g de alumina ativada e introduziu-se 50g da gordura na coluna. Com auxílio de vácuo foi recolhida a fração eluída em kitassato. A gordura resultante foi colocada em uma nova coluna contendo 25 g de alumina ativada, e novamente recolhida em kitassato obtendo assim a quantidade final de gordura tratada com alumina, que foi estocada a -20°C até sua utilização.

4.6.3 Caracterização das Matérias Primas

As matérias primas com e sem tratamento com alumina foram caracterizadas utilizando os métodos analíticos AOCS: ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de iodo, índice de iodo calculado, composição em ácidos graxos, composição triglicéridica, teor de tocoferóis e estabilidade oxidativa.

4.6.4 Adição de Tocoferóis

As gorduras (banha, sebo e oleína de palma) tratadas com alumina foram adicionadas de aproximadamente 300 ppm de α , ou δ , ou mistura de $\alpha+\delta$ tocoferol (1:1), através de uma solução mãe de α -tocoferol e outra de δ -tocoferol preparadas em hexano, através de agitação manual. Após a adição dos tocoferóis as amostras foram injetadas no cromatógrafo (método AOCS Ce8-86) para confirmar se continham aproximadamente 300 ppm de tocoferóis. Estes 300 ppm correspondem à diferença de concentração encontrada para tocoferóis totais na oleína refinada sem tratamento com alumina e após tratamento.

4.6.5 Termoxidação das Gorduras

O processo de termoxidação das gorduras tratadas com alumina e com adição de tocoferóis realizou-se segundo o método descrito por BARRERA-ARELLANO, et al. (1997) em duplicata, como segue.

Etapa 1:

Amostras de sebo bovino, banha de suíno e oleína de palma refinada tratadas com alumina, pesando $8 \pm 0,01$ g de cada uma foram colocadas em tubos de ensaio OSI e submetidas à temperatura de 180°C por 10 horas, com auxílio de uma pipeta de Pasteur a cada 2 horas retirou-se duas amostras de $50 \pm 0,01$ mg aproximadamente, transferidas para tubo de ensaio com tampa rosqueada (30 x 100 mm). Estas foram seladas com parafilm e estocadas a -20°C até a realização das determinações necessárias.

Etapa 2:

As gorduras tratadas com alumina foram adicionadas de aproximadamente 300 ppm de tocoferóis, na forma de α - e δ -tocoferol e mistura ($\alpha + \delta$, 1:1)-tocoferóis que foram submetidas ao processo de termoxidação como anteriormente descrito na etapa 1.

4.6.5.1 Termoxidação das Gorduras por 25 horas

Esta termoxidação consiste em estender o processo descrito por BARRERA-ARELLANO, et al. (1997) por mais 15 horas. Nas 10 primeiras horas a retirada das aliquotas de 50 mg foram de 2 em 2 horas, após 10 horas a retirada das aliquotas foram de 5 em 5 horas.

4.6.6. Determinação e Quantificação dos Compostos Poliméricos

Os compostos de polimerização (dímeros e polímeros) foram quantificados por HPSEC (High-Performance Size-Exclusion Chromatography), conforme o método descrito por Dorbaganes et al., (1988), como segue: pesou-se aproximadamente 50 mg das amostras que foram posteriormente diluídas em 1,0 ml de tetrahidrofurano. Cada amostra foi filtrada e colocadas em tubos de ensaio com rosca de 30 X 100 mm. Injetou-se $20\mu\text{l}$ de cada amostra diretamente no cromatógrafo Perkin Elmer Isocratic Series 10 equipado com detector de Índice de refração Sicon Analytic LCD 201, com duas colunas de $300 \times 7,5$ mm de diâmetro interno, de

100 e 500 Å, conectadas em série e empacotadas com copolímero de estirenodivinilbenzeno (< 10 µl). Fase móvel tetrahidrofurano 1,1 ml/min. Os picos foram identificados de acordo com o tempo de retenção e segundo padrão.

4.6.7 Separação de Compostos Polares

Após a termoxidação das gorduras as amostras recolhidas ao final das 10 horas foram submetidas à etapa de separação de compostos polares pelo método descrito por MÁRQUEZ-RUIZ, et al., (1996), como segue:

Preparação da amostra: Pesar aproximadamente 250 mg de amostra (gordura termoxidada) em balão volumétrico de 10 ml adicionar 1,0 ml de padrão interno (5 mg/ml de monoestearina diluído em éter diisopropílico) e completar o volume com com éter de petróleo.

Extração fase sólida: Com auxílio de vácuo manifold (Supelco, Bellefonte, PA, USA) foram usadas colunas para extração em fase-sólida de sílica (1 g) SUPELCO supelclean LC-Si. Estas colunas foram condicionadas com 10 ml da fase móvel inicial (éter de petróleo – éter dietílico 90:10). Adicionando 2 ml da amostra preparada com padrão interno a coluna, faz-se a eluição com 15 ml de éter de petróleo-éter dietílico 90:10, recolhendo-se a fração apolar FI. Uma segunda fração contendo os compostos polares FII retidos na coluna foi eluída com 15 ml de éter dietílico e recolhida

Comprovação da separação: Para cada ensaio realizado verificou-se a eficiência da separação por TLC, usando placas de sílica gel 60 em alumínio (Merck 5 X 10 cm) utilizando solvente éter de petróleo-éter dietílico-ácido acético (80:20:1) e visualizando as manchas com iodo sublimado.

Após a confirmação por TLC evapora-se os solventes de FI e FII. Dissolve-se a fração que contém os polares e o padrão interno FII em 1,0 ml de tetrahidrofurano para ser analisado por HPSEC.

4.6.8 Determinações de Tocoferóis e Compostos Poliméricos

Nas amostras de gorduras termoxidadas por diferentes tempos (0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas) foram realizadas as seguintes determinações: Tocoferóis residuais e compostos poliméricos (dímeros e polímeros).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Matérias-Primas

Na tabela 7 são mostrados os resultados da caracterização das matérias-primas com e sem tratamento com alumina.

Tabela 7: Caracterização das matérias-primas com e sem tratamento com alumina.

	Banha		Sebo		Oleína de Palma	
	s/ trat.	c/ trat.	s/trat.	c/ trat.	s/trat.	c/trat.
Ácidos Graxos Livres (%ác. oléico)	0,15	0,04	0,41	0,07	0,04	0,02
Índice de Peróxido (mEq/kg)	6,57	0,48	3,26	0,65	0,72	0,43
	Banha		Sebo		Oleína de Palma	
Índice de Iodo	63		32		57	
Índice de Iodo Calculado*	63		33		60	

* Índice de iodo calculado segundo Método AOCS Cd 1c-85.

Todas as matérias primas sem tratamento com alumina apresentam níveis reduzidos de ácidos graxos livres (< 0,4) indicando materiais produzidos e conservados em boas condições. Porém, banha e sebo mostraram valores de índice de peróxido relativamente altos (6,57 e 3,26 respectivamente), o que caracteriza produtos com estado oxidativo deficiente, os quais seguramente terão estabilidades oxidativas reduzidas (baixo tempo de vida).

Os índices de iodo correspondem a valores encontrados na literatura (GUSTONE, 1994) para estes produtos.

O tratamento com alumina, utilizado para retirar entre outros compostos os produtos de oxidação (peróxidos, compostos polares) ácidos graxos livres, pigmentos, tocoferóis, etc, mostrou-se muito eficiente na redução dos peróxidos e ácidos graxos livres obtendo-se após este tratamento produtos com valores de índice de peróxido e ácidos graxos livres próximos de zero.

- Composição em Ácidos Graxos

A tabela 8 mostra a composição em ácidos graxos das matérias primas.

Tabela 8: Composição em ácidos graxos das amostras de banha, sebo e oleína de palma à 165°C.

Identificação dos Ácidos Graxos	Banha	Banha*	Sebo	Sebo*	Oleína de Palma	Oleína de Palma*
Caprílico	C8:0	—	<0,5	Tr	—	0,21
Cáprico	C10:0	Tr	<0,5	Tr	—	0,46
Láurico	C12:0	0,12	<0,5	0,15	0,1	Tr
Mirístico	C14:0	1,35	0,5 - 2,5	3,95	1,4 - 6,3	0,48
Miristoleico	C14:1	—	<0,1	1,60	0,5 - 1,5	—
Pentadecanóico	C15:0	—	0,1	0,51	0,5 - 1,0	—
Palmítico	C16:0	24,55	20 - 32	25,36	20 - 37	35,79
Palmitoléico	C16:1	2,73	1,7 - 5,0	3,88	0,7 - 8,8	0,21
Margárico	C17:0	0,54	<0,5	1,99	0,5 - 20	—
Margaroléico	C17:1	0,43	<0,5	0,26	1,0	—
Esteárico	C18:0	13,30	5,0 - 24	29,52	6,0 - 40	4,33
Oléico	C18:1	44,49	35 - 62	30,32	26 - 50	47,09
Linoléico	C18:2	11,75	3,0 - 6,0	1,00	0,5 - 5,0	10,71
Linolênico	C18:3	0,74	<1,5	0,56	2,5	0,28
Araquidônico	C20:0	—	<1,0	0,30	0,5	0,44
Gadoleico	C20:1	—	<1,0	0,61	0,5	—
Eicosadienóico	C20:2	—	<1,0	—	—	—
Eicosatetradienóico	C20:4	—	<1,0	—	0,5	—
Behenico	C22:0	—	<0,1	—	—	—
SATURADOS		39,86		60,97		40,60
MONOINSATURADOS		44,92		30,77		47,33
POLI INSATURADOS		12,49		1,56		10,99
Relação de insaturados sobre os saturados		1,44		0,53		1,43

* Fonte: Gustone, et al., 1994.

A composição em ácidos graxos apresenta-se coerente com GUSTONE 1994. No caso as três matérias primas apresentaram altos teores de saturados, sendo o sebo o que contém

maiores teores destes compostos. A oleína de palma e banha apresentam composição e proporções de ácidos graxos saturados e insaturados muito similares.

- Composição Triglicerídica

Os resultados de análise da composição triglicerídica das gorduras utilizadas neste trabalho, são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Composição triglicerídica das amostras de banha, sebo e oleína de palma.

Composição Triglicerídica	Área (%)		
	Banha	Sebo	Oleína de Palma
PLL	-	-	< 0,1
OLL	2,6	-	<0,1
MOL	3,3	-	2,6
MLP +MOM	-	-	<0,1
OOL	5,9	-	2,5
POL	15,5	3,1	11,5
PLP +MOP	-	-	6,8
MPP	-	-	<0,1
OOO	5,5	5,0	6,2
POO	30,4	21,8	32,2
POP	9,6	-	27,7
PPP	-	12,8	<0,1
SOO	5,2	1,9	4,0
POS	18,3	6,5	5,7
PPS	-	24,2	<0,1
SOS	1,6	19,2	<0,1
PSS	-	-	<0,1
Triglicerídios minoritários	2,1	5,5	0,8

M = mirístico; P = palmítico; S = esteárico; O = oléico L; = linoléico.

O resultado da determinação da composição triglicerídica foi semelhante à literatura, (GUSTONE et al., 1994, DEFENSE, 1989) mostrando-se coerente também com a composição em ácidos graxos, (vide tabela 8) onde podemos observar a presença dos ácidos oléico,

palmítico e esteárico, que são encontrados em maior percentagem. Os triglicerídios encontrados em maior quantidade na banha são POO (30,4%); POS (18,3%) e POL (15,5%), para o sebo são PPS (24,2%); POO (21,8%) e SOS (19,2%) e para a oleína de palma são POO (32,2%); POP (27,7%). O sebo é o único material que apresenta triglicerídios trisaturados (PPP + PPS = 37%).

As figuras 3, 4 e 5 mostram os cromatogramas da composição triglicéridica de banha, sebo e oleína de palma, os quais auxiliaram na identificação e confirmação dos picos obtidos pela análise da composição triglicéridica das matérias-primas.

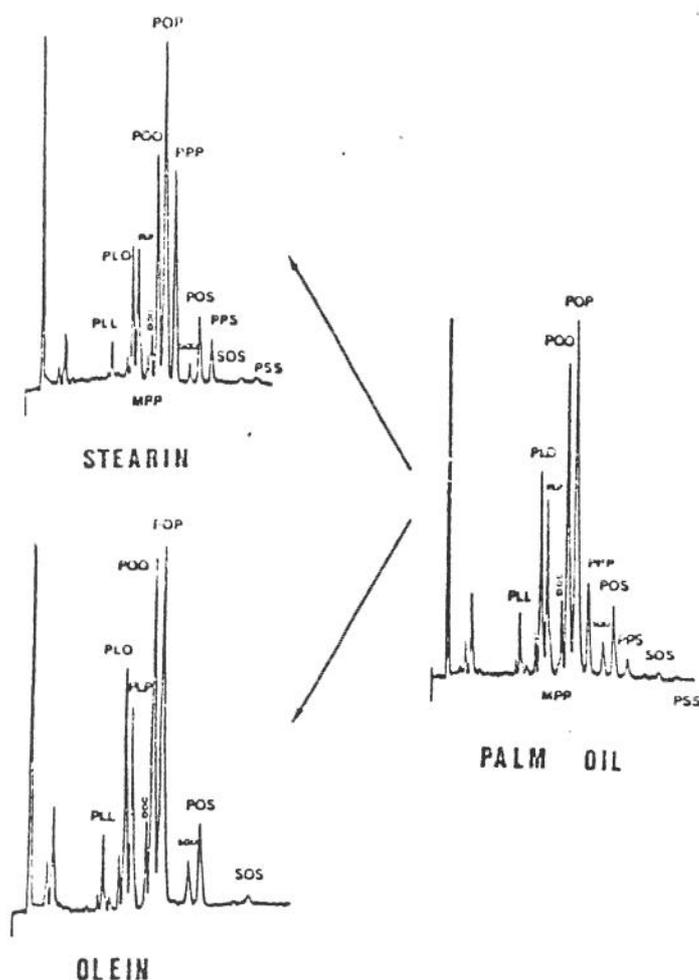


Figura 3: Composição triglicéridica de óleo de palma, estearina e oleína de palma (DEFENSE, 1989)

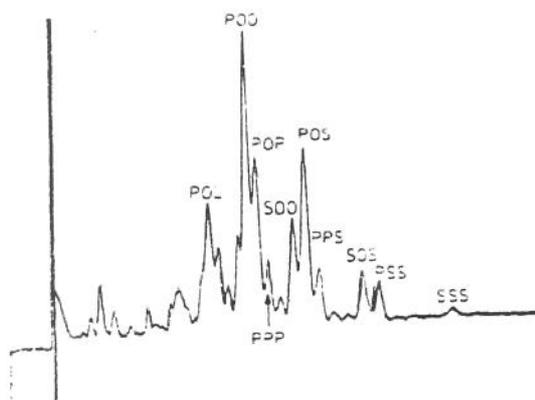


Figura 4: Composição triglicerídica de sebo (DEFENSE, 1989)

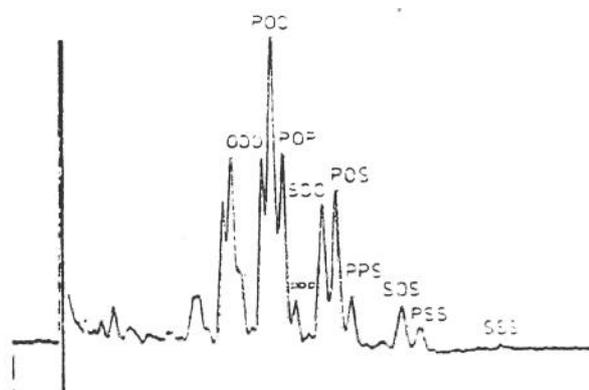


Figura 5: Composição triglicerídica da banha (DEFENSE, 1989)

- Identificação e Quantificação de Tocoferóis nas Matérias-Primas

Na tabela 10 são mostrados os resultados de identificação e quantificação dos tocoferóis por cromatografia (item 4.5 de Material e Métodos) das matérias primas.

Tabela 10: Tocoferóis nas matérias-primas.

	Tocoferóis (mg)				Tocotrienóis (mg)				Total (ppm)
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	
Banha	14,2	-	Tr	-	-	-	-	-	14,2
Sebo	18,7	-	-	9,1	-	-	-	-	27,8
Oleína de palma	98,7	-	Tr	-	133,6	-	141,5	9,1	382,9
Oleína Tratada	13,7	-	-	-	19,9	-	37,8	3,5	74,9

A oleína de palma apresentou uma quantidade de tocoferóis menor que a encontrada na literatura, para uma oleína de palma procedente da Malásia (796-994 ppm segundo HUTAGALUNG, 1987), sendo α -tocoferol, α -tocotrienol e γ -tocotrienóis os componentes em maior proporção. Isto pode ser atribuído ao fato da oleína de palma aqui utilizada ser refinada e de origem nacional.

A diferença (≈ 300 ppm) entre a oleína de palma sem tratamento e a oleína de palma tratada com alumina serviu de base para determinação da quantidade de tocoferóis a serem adicionados à banha de suíno e sebo bovino e mostra também a eficiência do tratamento com alumina para retirar os tocoferóis naturais.

- Determinação da Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa das gorduras banha, sebo, oleína de palma com e sem tratamento com alumina e adicionadas com α , δ , ($\alpha+\delta$) - tocoferóis é mostrada na tabela 11.

Tabela 11: Estabilidade oxidativa em horas da banha, sebo e oleína de palma sem e com tratamento com alumina e adição dos tocoferóis α , δ , ($\alpha+\delta$), a 110°C .

Amostras	Sem Tratamento	Tratadas com alumina			
		s/ tocoferol	α -tocoferol	($\alpha+\delta$)-tocoferol	δ -tocoferol
Banha	2,9	0,8	10,1	13,2	21,1
Sebo	2,2	1,9	32,6	70,3	90,7
Oleína	68,2	19,3	65,6	71,1	74,2

As amostras de sebo e banha sem tratamento apresentaram baixa estabilidade oxidativa, enquanto a oleína de palma mostrou-se muito estável (68,2 h). O tratamento com alumina reduziu a estabilidade oxidativa de todos os materiais. No caso da oleína de palma é facilmente explicável devido à retirada dos antioxidantes naturais (tocoferóis). Para a banha e sebo que não possuem tocoferóis, o esperado seria um aumento de estabilidade já que o tratamento reduz a quantidade de materiais polares, peróxidos, etc., que agem como catalizadores da reação de oxidação, porém este comportamento não foi verificado.

A adição de tocoferóis aumentou a estabilidade em banha e sebo, obtendo-se maiores aumentos no sebo. Em oleína de palma a adição de tocoferóis restabeleceu-se a estabilidade a valores equivalentes ao da oleína de palma inicial (refinada sem tratamento com alumina).

Foram observados maiores aumentos na estabilidade pela adição de δ -tocoferol do que com α -tocoferol. Em oleína de palma existe pouca diferença na adição de α ou δ ou na mistura.

5.2 Resultados Experimentais da Termoxidação

Os resultados experimentais são apresentados na forma de tabelas e gráficos, para ilustrar o comportamento dos tocoferóis e a formação de dímeros e polímeros durante a termoxidação. Por último são apresentados os resultados de tocoferóis e compostos polares obtidos para termoxidação por 25 horas.

Todos os valores obtidos neste experimento foram submetidos à análise de variância para determinar o nível de significância entre os resultados, cujas médias foram comparadas por meio do Teste de Tukey.

5.2.1 Teor de Tocoferol Residual em Gorduras Termoxidadas

Nas tabelas 12, 13 e 14 mostram-se o comportamento dos tocoferóis através dos resultados quantitativos obtidos durante a termoxidação para um mesmo substrato lipídico. Nestas se encontram os valores médios e o desvio padrão dos dados. Para facilitar a análise, estes mesmos resultados são apresentados em percentagem de tocoferol residual nas tabelas 15, 16 e 17 por tipo de tocoferol adicionado para os diferentes substratos lipídicos. Os gráficos apresentados pelas figuras 6, 7 e 8 ilustram o comportamento dos tocoferóis ao longo das 10 horas de termoxidação para cada substrato lipídico.

A oleína de palma refinada sem tratamento com alumina, também foi termoxidada e o comportamento dos tocoferóis naturais residuais em ppm e em percentagem são mostrados na tabela 18 juntamente com os desvios padrões das médias.

Tabela 12: Teor de tocoferol residual (ppm) em banha de porco tratada com alumina, adicionada com diferentes tocoferóis, durante a termoxidação a 180°C.

Tempo (horas)	s/ adição tocoferol		α - tocoferol	$(\alpha+\delta)$ - tocoferol		δ - tocoferol
	δ			α	δ	
0	8,44	$\pm 0,15$	300,64 $\pm 7,98$	139,81 $\pm 1,87$	206,25 $\pm 0,93$	308,37 $\pm 3,79$
2	6,54	$\pm 0,24$	286,95 $\pm 2,28$	89,63 $\pm 2,77$	198,69 $\pm 3,79$	294,74 $\pm 3,21$
4	5,60	$\pm 0,32$	188,14 $\pm 8,17$	38,21 $\pm 2,63$	192,99 $\pm 8,56$	267,51 $\pm 2,30$
6	-	-	101,20 $\pm 2,02$	11,62 $\pm 1,44$	173,00 $\pm 9,77$	223,03 $\pm 2,83$
8	-	-	53,23 $\pm 0,32$	-	128,83 $\pm 1,67$	168,06 $\pm 2,99$
10	-	-	19,70 $\pm 0,45$	-	102,09 $\pm 0,60$	141,16 $\pm 1,63$

Tabela 13: Teor de tocoferol residual (ppm) em sebo bovino tratado com alumina, adicionado com diferentes tocoferóis, durante a termoxidação a 180°C.

Tempo (horas)	s/adicação tocoferol		α - tocoferol	$(\alpha+\delta)$ - tocoferol		δ - tocoferol
	α	δ		α	δ	
0	9,71 $\pm 0,39$	7,06 $\pm 0,12$	323,21 $\pm 4,89$	203,31 $\pm 6,26$	233,09 $\pm 3,38$	330,83 $\pm 1,67$
2	-	6,99 $\pm 0,13$	220,66 $\pm 0,85$	129,27 $\pm 11,08$	227,02 $\pm 1,54$	311,30 $\pm 1,54$
4	-	-	153,12 $\pm 1,25$	75,42 $\pm 0,38$	220,75 $\pm 0,46$	261,61 $\pm 2,03$
6	-	-	36,34 $\pm 0,49$	26,94 $\pm 1,31$	185,98 $\pm 5,88$	212,56 $\pm 2,03$
8	-	-	5,87 $\pm 0,05$	-	169,02 $\pm 3,34$	90,23 $\pm 0,79$
10	-	-	5,12 $\pm 0,33$	-	133,19 $\pm 0,66$	71,36 $\pm 0,87$

Tabela 14: Teor de tocoferol residual (ppm) em oleína de palma tratada com alumina, adicionada com diferentes tocoferóis, durante a termoxidação a 180°C.

Tempo (horas)	controle Total	α - tocoferol	$(\alpha+\delta)$ - tocoferol		δ - tocoferol
			α	δ	
0	74,98 $\pm 0,57$	293,62 $\pm 4,61$	156,82 $\pm 2,77$	146,33 $\pm 5,46$	347,20 $\pm 14,52$
2	65,03 $\pm 0,41$	185,88 $\pm 0,17$	112,09 $\pm 2,11$	131,40 $\pm 2,20$	311,68 $\pm 0,90$
4	38,02 $\pm 0,13$	178,79 $\pm 0,34$	52,63 $\pm 2,71$	119,42 $\pm 0,83$	298,92 $\pm 8,50$
6	27,99 $\pm 0,11$	98,05 $\pm 0,07$	14,38 $\pm 1,43$	84,85 $\pm 3,01$	271,79 $\pm 1,86$
8	24,78 $\pm 0,29$	33,03 $\pm 0,23$	5,79 $\pm 0,29$	79,99 $\pm 0,33$	257,89 $\pm 4,81$
10	6,39 $\pm 0,19$	8,07 $\pm 0,11$	-	59,63 $\pm 2,15$	230,76 $\pm 15,55$

Os valores obtidos ao final da termoxidação são significativamente diferentes e através deles podemos observar que o δ -tocoferol é degradado a menor velocidade que o α -tocoferol nas três matérias primas, inclusive na mistura de $(\alpha + \delta)$ -tocoferol. A comparação dos dados entre os diferentes substratos lipídicos podem ser melhor observados pelas tabelas 15, 16 e 17 e a seguir os comentários a respeito do comportamento dos tocoferóis nas matérias-primas.

Tabela 15: α -Tocoferol residual (%) após a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratados com alumina.

Tempo (horas)	Banha (%)	Sebo (%)	Oleína de Palma (%)
0	100,0	100,0	100,0
2	95,4	68,27	63,3
4	62,6	47,37	60,9
6	33,6	11,24	33,4
8	17,7	1,8	11,2
10	6,5	1,6	2,7

Tabela 16: δ -Tocoferol residual (%) após a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratados com alumina.

Tempo (horas)	Banha (%)	Sebo (%)	Oleína de Palma (%)
0	100,0	100,0	100,0
2	95,6	94,1	89,7
4	86,7	79,1	86,1
6	72,3	64,2	78,3
8	54,5	27,3	74,3
10	45,7	21,6	66,4

Tabela 17: ($\alpha+\delta$)-Tocoferol residual (%) após a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratados com alumina.

Tempo (horas)	Banha (%)			Sebo (%)			Oleína de Palma (%)		
	Total	α	δ	Total	α	δ	Total	α	δ
0	100,0	100	100	100,0	100	100	100,0	100	100
2	83,3	64,1	96,3	81,6	63,6	97,4	75,8	71,5	89,8
4	66,8	27,3	93,6	67,8	30,1	94,7	53,6	33,5	81,6
6	53,3	8,3	83,8	48,8	13,2	79,8	30,9	9,1	57,9
8	37,2		62,4	38,7		72,5	26,7	3,7	54,6
10	29,5		49,5	30,5		57,1	18,5		40,7

Pelas tabelas 15, 16 e 17 observou-se claramente que existe uma degradação mais acentuada dos tocoferóis α e δ no sebo, indicando que o substrato lipídico mais estável (maior quantidade de saturados) favorece a destruição do tocoferol. Mas, no sebo adicionado da mistura ($\alpha+\delta$)-tocoferol a degradação dos tocoferóis totais foi de 69,5 %, mais próxima da banha 70,5 %, sendo que na oleína de palma observou-se a maior perda de tocoferóis entre as misturas 81,5 %, não observando as diferenças devidas ao substrato lipídico. Observou-se que

quando há adição de mistura ($\alpha+\delta$), a degradação dos tocoferóis isolados segue um padrão similar nos três materiais, ou seja, o α -tocoferol é degradado mais rapidamente que o δ -tocoferol.

Em oleína de palma e banha o α -tocoferol é degradado quase que à mesma velocidade, enquanto o δ -tocoferol degrada-se mais rapidamente na banha (45,7%) seguido pela oleína de palma (66,4%) de tocoferol residual. A maior perda de δ -tocoferol foi observada no sebo (21,6%) após 10 horas de termoxidação.

A perda de tocoferóis, entre as três matérias-primas, após tratamento térmico foi maior em banha e sebo (mais saturadas) do que na oleína de palma (mais insaturada). Uma tendência similar foi observada por YOSHIDA, et al. (1992) em banha, sebo e óleo de palma adicionados de α , β , γ , δ tocoferóis individualmente e aquecidos em microondas. Neste estudo observou-se que o α -tocoferol se degrada mais rápido que o δ -tocoferol e que o sebo (mais saturado) apresenta uma perda de tocoferóis muito mais acentuada que a banha e o óleo de palma. Estes resultados também coincidem com as observações obtidas por YUKI & ISHIKAWA (1976) em seus estudos com tocoferóis em óleos saturados enriquecidos com mistura de tocoferol comercial sob condições de fritura, constatando que a perda de tocoferol, após tratamento, foi muito maior nos óleos saturados do que em alguns insaturados.

GORDON & KOURIMSKÁ (1995), observaram variações nos teores de tocoferol em óleo utilizado em fritura de batatas. Os resultados indicaram que o α -tocoferol foi perdido mais rapidamente do que β - γ ou δ -tocoferol, com redução de 50% de α -tocoferol após 4-5 operações de fritura. Os mesmos autores também observaram que a presença de extrato de alecrim ou acorbil palmitato no óleo de fritura causou uma redução marcante na perda de tocoferóis.

Em sistemas modelos de trioleína (OOO), trinoleína (LLL) e mistura de OOO/LLL (1:1) estudados por BARRERA-ARELLANO, et al., (1999) a perda do α -tocoferol comparada com δ -tocoferol, durante a termoxidação a 180°C por 10 horas, para um mesmo sistema modelo foi mais rápida para α -tocoferol, e esta perda independe do grau de insaturação do substrato. Entre os substratos a OOO (substrato mais saturado) apresentou a maior perda de α -tocoferol e menor perda de δ -tocoferol.

Mas este comportamento não foi observado neste trabalho, pois o sebo (substrato mais saturado) apresentou a maior perda de α e δ -tocoferol.

De acordo com os resultados obtidos por YOSHIDA, et al., (1991a); YOSHIDA, et al., (1991b); KAJIMOTO, et al., (1990); YOSHIDA, et al., (1993) e GORDON, et al., (1995),

tocoferóis em óleos insaturados são muito mais estáveis que em óleos saturados, quando aquecidos em microondas. A estabilidade de tocoferóis a 180°C é relativamente boa em função do tipo de gordura e é maior em gorduras com maior índice de iodo.

YUKI & ISHIKAWA, (1976) supõem que os hidroperóxidos formados em óleos altamente insaturados decompõem-se rapidamente durante o aquecimento antes deles reagirem com tocoferóis.

A tabela 18 mostra o comportamento dos tocoferóis naturais para a oleína de palma refinada sem tratamento com alumina durante o processo de termoxidação.

Tabela 18: Teor de tocoferol total (ppm) e em percentagem (%) na oleína de palma refinada durante a termoxidação (180°C).

Tempo (horas)	Tocoferóis (total)	%
0	260,90 ± 11.73	100,0
2	240,69 ± 10.76	92,2
4	229,36 ± 10.09	87,9
6	212,05 ± 1.62	81,3
8	205,92 ± 1.11	78,9
10	202,16 ± 4.44	77,5

Cabe ressaltar que a oleína de palma refinada possui seus tocoferóis e tocotrienóis naturais, que inicialmente são: α -tocoferol, α -tocotrienol e γ -tocotrienol sendo que os valores apresentados são a soma destes. Pela tabela 18 podemos perceber que o consumo dos tocoferóis durante a termoxidação foi muito lento e que ao final de 10 horas a oleína apresenta 77,5% dos seus tocoferóis naturais, enquanto que a oleína tratada com alumina adicionada de δ -tocoferol após esse mesmo tempo conserva 66,4% dos tocoferóis residuais, sendo este o melhor dos resultados. Neste estudo, oleína de palma é o substrato mais insaturado e a perda dos tocoferóis naturais ou quando adicionados em separado foi inferior aos outros substratos (sebo e banha). Com relação aos tocoferóis naturais encontrados na oleína de palma refinada, estes mostram-se mais resistentes a altas temperaturas do que quando adicionados.

Nas figuras 6, 7 e 8 a seguir podemos observar a degradação dos tocoferóis α , δ e mistura ($\alpha+\delta$) para os diferentes substratos lipídicos e visualizar melhor a diferença entre eles.

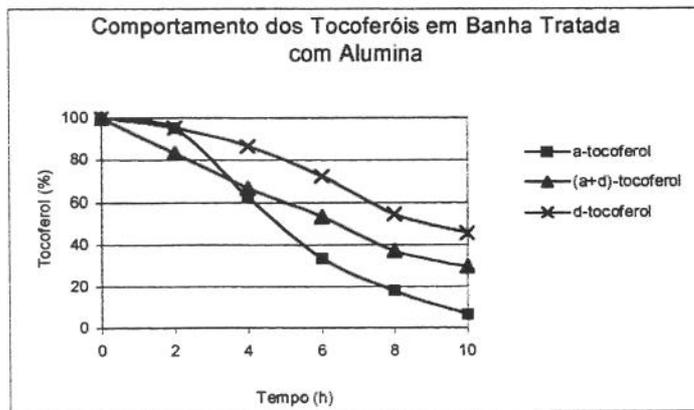


Figura 6: Comportamento dos tocoferóis em percentagem (%) para banha tratada com alumina adicionada de diferentes tocoferóis.

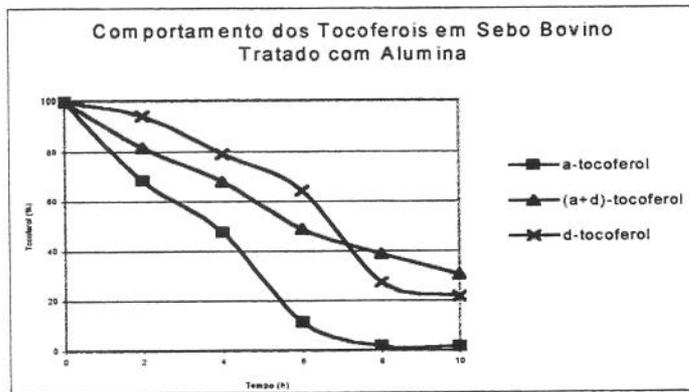


Figura 7: Comportamento dos tocoferóis em percentagem (%) para sebo tratado com alumina, adicionada de diferentes tocoferóis.

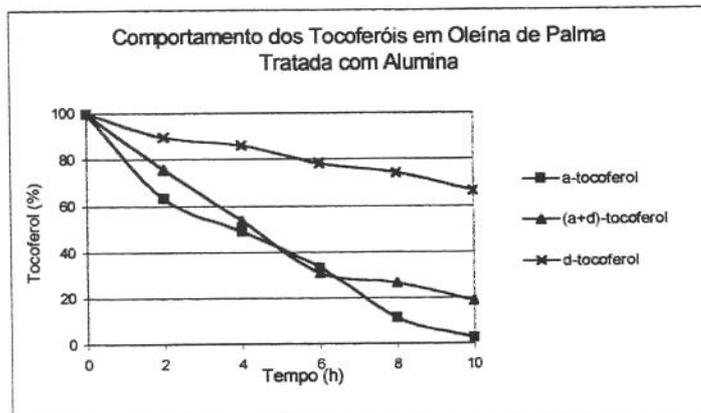


Figura 8: Comportamento dos tocoferóis em percentagem (%) para sebo tratado com alumina, adicionada de diferentes tocoferóis.

Pelos gráficos das figuras 6 e 8 visualizamos claramente que independentemente do substrato lipídico, primeiramente foi consumido o α -tocoferol, e o δ -tocoferol foi consumido mais lentamente. Na mistura de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol também podemos observar que a perda de tocoferóis no total foi intermediária entre α -tocoferol e δ -tocoferol, com exceção para o sebo onde o δ -tocoferol foi consumido mais rapidamente e após as 10 horas a percentagem de tocoferol residual foi maior para a mistura de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol, como pode ser observado pela figura 7.

5.2.2 Avaliação da Formação de Dímeros e Polímeros

Segundo PEREZ CAMINO et al., (1987) a quantidade de dímeros e polímeros presentes na amostra, está relacionada exclusivamente com a alteração térmica. Como a alteração térmica foi principal alteração estudada neste trabalho, as tabelas 19, 20, 21, 22 e 23 mostram a evolução dos dímeros e polímeros através dos resultados quantitativos obtidos durante a termoxidação para o mesmo tipo de tocoferol adicionado nos diferentes substratos lipídicos.

As tabelas apresentam os valores médios e o desvio padrão dos dados. Os gráficos apresentados pelas figuras 9, 10 e 11 ilustram a formação de dímeros e polímeros ao longo das 10 horas de termoxidação para cada substrato lipídico.

Tabela 19: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) de banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina sem adição de tocoferóis.

Tempo (horas)	Banha %	Sebo %	Oleína de Palma %
0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
2	1,80 ± 0,8	1,09 ± 0,13	1,20 ± 0,07
4	3,23 ± 0,36	2,26 ± 0,13	1,87 ± 0,08
6	4,42 ± 0,03	3,64 ± 0,04	3,07 ± 0,54
8	5,17 ± 0,01	5,05 ± 0,07	4,38 ± 0,08
10	5,88 ± 0,21	5,31 ± 0,07	5,57 ± 0,03

Tabela 20: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) de banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina adicionadas de α -tocoferol.

Tempo (horas)	Banha %	Sebo %	Oleína de Palma %
0	0 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
2	1,12 \pm 0,04	0 \pm 0	0,87 \pm 0,03
4	2,85 \pm 0,07	0,57 \pm 0	1,67 \pm 0,11
6	3,76 \pm 0,06	1,46 \pm 0,01	2,28 \pm 0,18
8	4,56 \pm 0,17	2,30 \pm 0,02	3,47 \pm 0,45
10	5,15 \pm 0,17	3,92 \pm 0,08	4,16 \pm 0,01

Tabela 21: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina adicionadas de δ -tocoferol.

Tempo (horas)	Banha %	Sebo %	Oleína de Palma %
0	0 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
2	0,54 \pm 0,04	0 \pm 0	0,74 \pm 0,04
4	1,45 \pm 0,01	0 \pm 0	0,88 \pm 0,07
6	2,35 \pm 0,21	0,78 \pm 0,02	1,96 \pm 0,20
8	3,16 \pm 0,10	1,33 \pm 0,18	2,94 \pm 0,06
10	4,30 \pm 0,01	1,57 \pm 0,08	3,60 \pm 0,03

Tabela 22: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) em banha, sebo e oleína de palma tratadas com alumina, adicionadas de (α + δ)-tocoferol.

Tempo (horas)	Banha %	Sebo %	Oleína de Palma %
0	0 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
2	0 \pm 0	0 \pm 0	0,94 \pm 0,05
4	1,30 \pm 0,06	0 \pm 0	1,49 \pm 0,22
6	2,14 \pm 0,34	0,74 \pm 0,05	2,19 \pm 0,02
8	3,75 \pm 0,14	1,02 \pm 0,21	3,44 \pm 0,02
10	4,67 \pm 0,06	1,88 \pm 0,11	4,61 \pm 0,14

Tabela 23: Evolução de dímeros e polímeros durante a termoxidação (180°C) para a oleína de palma sem tratamento com alumina.

Tempo (horas)	Controle D+P (%)
0	0 ± 0
2	0,87 ± 0,06
4	0,98 ± 0,05
6	1,44 ± 0,10
8	1,65 ± 0,07
10	1,88 ± 0,08

Analisando o efeito dos substratos lipídicos tratados com alumina sem a adição de tocoferol, o sebo mostrou a menor formação de dímeros e polímeros seguido da oleína de palma e banha. Durante a termoxidação houve uma degradação térmica dos triglicerídios com formação de compostos poliméricos (dímeros e polímeros) e mesmo quando os tocoferóis são adicionados aos substratos, o sebo, que é o substrato mais saturado (mais estável), apresentou os menores valores, seguido da oleína de palma e banha.

Esta observação é coerente com o observado na degradação de tocoferóis, onde no substrato mais saturado a destruição de tocoferóis ocorre mais rápido. Em resumo, se o substrato é muito susceptível, este se altera rapidamente formando compostos de degradação (polímeros, dímeros, triglicerídios oxidados, etc), porém os tocoferóis permanecem ou são degradados a baixa velocidade, mas, se o substrato lipídico é muito estável, os tocoferóis são consumidos mais rapidamente.

Comparando os resultados por tipo substrato, ou seja: sem tocoferol, com α , ($\alpha+\delta$) e δ tocoferóis os valores obtidos para formação de dímeros e polímeros foram: banha 5,87%, 5,15%, 4,67% e 4,31% respectivamente; sebo foi de 5,31%, 3,92%, 1,88% e 1,57% respectivamente; oleína de palma foi de 5,57%, 4,16%, 4,61% e 3,60% respectivamente. Estes valores são significativamente diferentes e mostram que todos os substratos os quais foram adicionados de δ -tocoferol, apresentaram a menor formação de dímeros e polímeros.

Os valores obtidos para banha (5,88%), sebo (5,31%) e oleína palma (5,57%) sem adição de tocoferol, são diferentes numericamente, mas quando comparados entre si não apresentaram diferenças significativas pelo teste de Tukey. O mesmo correu com os valores de banha (4,67%) e oleína de palma (4,61%) com adição da mistura de ($\alpha+\delta$)-tocoferol.

Sabe-se que durante o tratamento termoxidativo todos os ácidos graxos, a exceção dos saturados, experimentam uma degradação apreciável, tanto mais elevado quanto maior for o

grau de insaturação (DOBARGANES et al., 1986). Isto explica porque o sebo, que é o substrato mais saturado, mostrou ter a melhor performance, apresentado os menores valores para formação de dímeros e polímeros em todos os casos.

Este comportamento também foi observado em sistemas modelos de trioleína (OOO), trilinoleína (LLL), mistura de OOO/LLL (1:1), adicionados de α e δ tocoferóis e sem tocoferóis, observou-se que o sistema OOO (o mais saturado entre eles) apresentou a menor formação de polímeros seguido pelo sistema OOO/LLL (1:1) e por último a LLL que apresentou os maiores valores para a formação de polímeros. Esta diferença, pode ser devido ao grau de insaturação do substrato. Ao adicionar δ -tocoferol observou-se também uma decréscimo na percentagem de formação de polímeros para o substrato menos insaturado (OOO), onde houve uma redução marcante em comparação com o mesmo substrato sem tocoferol. A trinoleína (LLL), ao contrário, apresentou os maiores valores para formação de polímeros tanto com adição de tocoferol como sem tocoferol, mas entre α - e δ -tocoferol, o δ - apresentou-se mais eficiente contra a formação de polímeros em sistemas modelo (BARRERA-ARELLANO et al., 1999).

CRUZIAN, et al., (1997) determinou os compostos polares utilizando diferentes métodos oficiais IUPAC-AOAC e TLC-FID em amostras de óleo de soja e soja semi-hidrogenado aquecidos a 180°C por diferentes tempos. Os resultados obtidos mostram que a degradação térmica sofrida pelos óleos com 12 horas de aquecimento foi muito maior para o óleo de soja, sendo os valores obtidos pelo óleo de soja semi-hidrogenado (mais saturado) 50% menores do que aqueles encontrados pelo óleo de soja.

Pela tabela 23 observamos a evolução dos polímeros e dímeros em oleína de palma refinada sem tratamento com alumina, evidenciando que os tocoferóis naturais proporcionam uma proteção muito mais eficiente do que quando adicionados em concentrações equivalentes. Com relação aos tocoferóis naturais encontrados na oleína de palma refinada, estes apresentaram-se muito eficientes, retardando a formação de dímeros e polímeros.

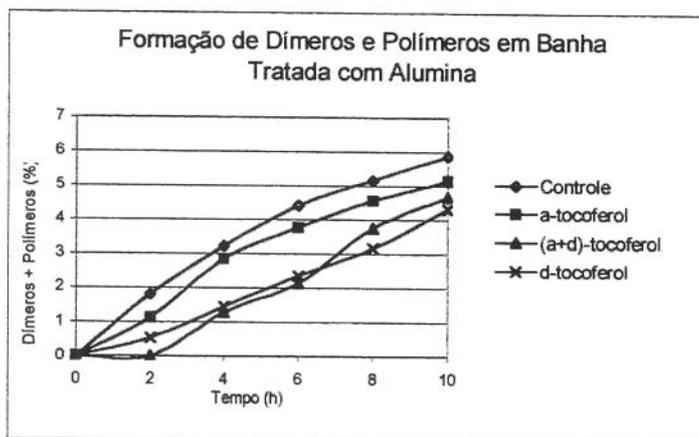


Figura 9: Formação de polímeros e dímeros em banha tratada com alumina e adicionada de tocoferóis.

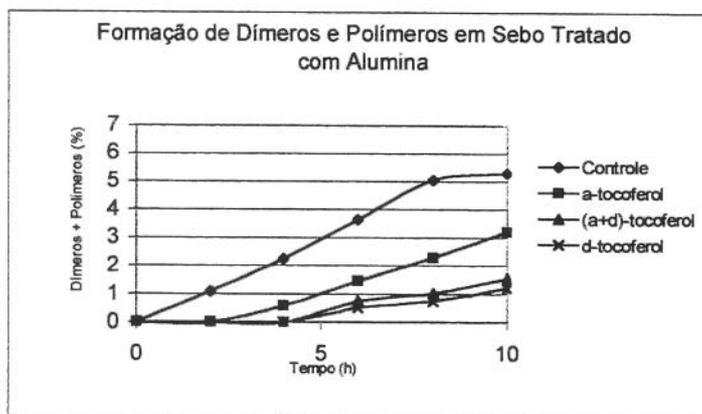


Figura 10: Formação de polímeros e dímeros em sebo tratado com alumina e adicionada de tocoferóis.

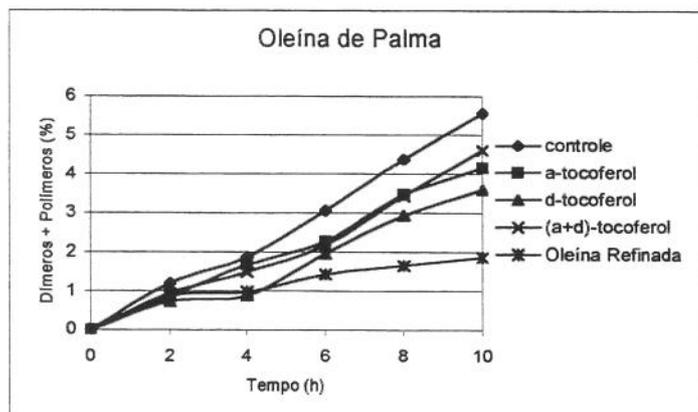


Figura 11: Formação de polímeros e dímeros em oleína de palma tratado com alumina e adicionada de tocoferóis e oleína refinada.

Em geral, observou-se que a adição de tocoferóis retarda a formação de compostos poliméricos, sendo que para um mesmo substrato lipídico, seja ele banha, sebo ou oleína de palma, o δ -tocoferol foi mais eficiente que a mistura ($\alpha+\delta$) ou que o α -tocoferol.

Em todos os casos os valores obtidos para polímeros e dímeros após 10 horas de termoxidação a 180°C podem ser considerados baixos, o que dificulta a análise dos mesmos, já que estes valores correspondem a uma degradação pequena dos substratos lipídicos muito estáveis e altamente saturados.

5.2.3 Formação de Compostos Polares de Amostras Termoxidadas por 25 horas a 180°C

Os resultados apresentados para as amostras de banha, sebo e oleína de palma ao final das 10 horas de termoxidação foram bastante satisfatórios no que diz respeito à formação de dímeros e polímeros. Os valores encontrados para os três substratos lipídicos foram inferiores a 25%. Por causa dos valores obtidos na formação de dímeros mais polímeros e alta estabilidade oxidativa apresentada para as gorduras estudadas, quando adicionadas de tocoferóis, optamos por estender o processo de termoxidação por mais 15 horas, das amostras de banha e sebo adicionadas da mistura de ($\alpha+\delta$)-tocoferol e oleína de palma adicionada de δ -tocoferol, escolhidas aleatoriamente.

O processo constitui em continuar a termoxidação a 180°C por mais 15 horas das 3 amostras escolhidas. Sendo que nas 10 primeiras horas foram retiradas aliquotas de 2 em 2 horas e nas próximas 15 horas a retirada das aliquotas foram de 5 em 5 horas. Conforme descrito no item 4.6.5.1 de material e métodos.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 24, 25 e 26 onde podemos observar o comportamento dos tocoferóis, dímeros mais polímeros e compostos polares, de amostras termoxidadas por 25 horas.

Tabela 24: Comportamento do tocoferol residual em ppm e percentagem, em banha com ($\alpha+\delta$)-tocoferol, sebo com ($\alpha+\delta$)-tocoferol e oleína de palma com δ -tocoferol tratadas com alumina, durante 25 horas de termoxidação a 180°C.

Tempo (horas)	Banha c/ ($\alpha+\delta$)-tocoferol		Sebo c/ ($\alpha+\delta$)-tocoferol		Oleína c/ δ -tocoferol	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
0	346,06 \pm 0,93	100,0	436,41 \pm 13,88	100,0	347,20 \pm 14,52	100,0
2	288,28 \pm 16,83	83,3	356,30 \pm 5,93	81,6	311,68 \pm 3,24	89,7
4	231,21 \pm 10,97	66,8	296,17 \pm 6,22	67,8	298,92 \pm 2,84	86,1
6	184,62 \pm 11,20	53,3	212,92 \pm 4,65	48,8	271,79 \pm 7,72	78,3
8	128,83 \pm 1,67	37,2	169,02 \pm 3,34	38,7	257,90 \pm 4,82	74,3
10	102,09 \pm 0,60	29,5	133,19 \pm 0,66	30,5	230,76 \pm 1,41	66,4
15	Tr	Tr	66,04 \pm 1,59	15,1	119,37 \pm 4,93	34,4
20			Tr	Tr	53,76 \pm 11,00	15,4
25					29,28 \pm 0,62	8,4

Tr: Traços.

Tabela 25: Evolução de polímeros e dímeros em banha com ($\alpha+\delta$)-tocoferol, sebo com ($\alpha+\delta$)-tocoferol e oleína de palma com δ -tocoferol tratadas com alumina, durante 25 horas de termoxidação a 180°C.

Tempo (horas)	Banha ($\alpha+\delta$)-tocoferol	Sebo ($\alpha+\delta$)-tocoferol	Oleína de Palma δ -tocoferol
0	0 \pm 0	0 \pm 0	0 \pm 0
2	0 \pm 0	0 \pm 0	0,74 \pm 0,04
4	1,29 \pm 0,06	0 \pm 0	0,88 \pm 0,08
6	2,14 \pm 0,34	0,74 \pm 0,05	1,96 \pm 0,20
8	3,75 \pm 0,14	1,02 \pm 0,21	2,94 \pm 0,06
10	4,67 \pm 0,06	1,88 \pm 0,11	3,60 \pm 0,03
15	7,7 \pm 0,16	2,23 \pm 0,11	5,22 \pm 0,17
20	9,9 \pm 2,26	4,11 \pm 0,80	7,39 \pm 0,00
25	16,17 \pm 0,06	7,14 \pm 0,32	8,96 \pm 0,23

Tabela 26: Distribuição de compostos polares em percentagem das amostras termoxidadas a 180°C por 25 horas.

Amostras	Distribuição dos Compostos Polares					
	D+P	C.P. (%)	TGP	TGD	TGM (ox)	AG
Banha ($\alpha+\delta$)-tocoferol	8,9	27,6	6,1	9,9	11,2	0,4
Sebo ($\alpha+\delta$)-tocoferol	16,2	14,3	2,6	4,8	6,6	0,3
Oleína de palma δ -tocoferol	7,1	16,4	2,7	6,8	6,9	0,3

Abreviações: D+P – dímeros mais polímeros; C.P. – compostos polares; TGP – triacilgliceróis poliméricos; TGD – dímeros de triacilgliceróis; TGM – triacilgliceróis monoméricos oxidados; AG – ácidos graxos.

Para as três amostras termoxidadas por 25 horas a 180°C observamos que os tocoferóis foram consumidos gradativamente, coincidindo com os resultados apresentados pelas amostras termoxidadas por 10 horas e pela literatura citada anteriormente. Podemos observar que a oleína de palma com δ -tocoferol após 25 horas ainda apresenta 8,4% dos tocoferóis, confirmando os resultados obtidos anteriormente (item 5.2.1), onde o δ -tocoferol foi consumido mais lentamente em todas as amostras adicionadas. Este fato mostra que o δ -tocoferol apresenta uma boa estabilidade térmica mesmo por longos períodos.

No entanto, esperava-se que os tocoferóis se degradariam primeiro no sebo, mas este comportamento não foi observado, pois após 15 horas de termoxidação a banha apresentou somente traços de tocoferóis enquanto o sebo ainda continha 15,1% dos seus tocoferóis adicionados inicialmente. Este fato pode ser devido, em parte, pela diferença da concentração inicial dos tocoferóis, que é de ≈ 90 ppm a mais no sebo.

Na formação de dímeros e polímeros podemos observar que a banha apresentou o maior percentual (16,2 %), mas ainda assim, a baixo do permitido pela legislação (25 %) segundo DOBARGANES, et al., (1989). O sebo mais uma vez apresentou a menor formação de dímeros e polímeros (7,1%) seguido pela a oleína de palma (8,96%).

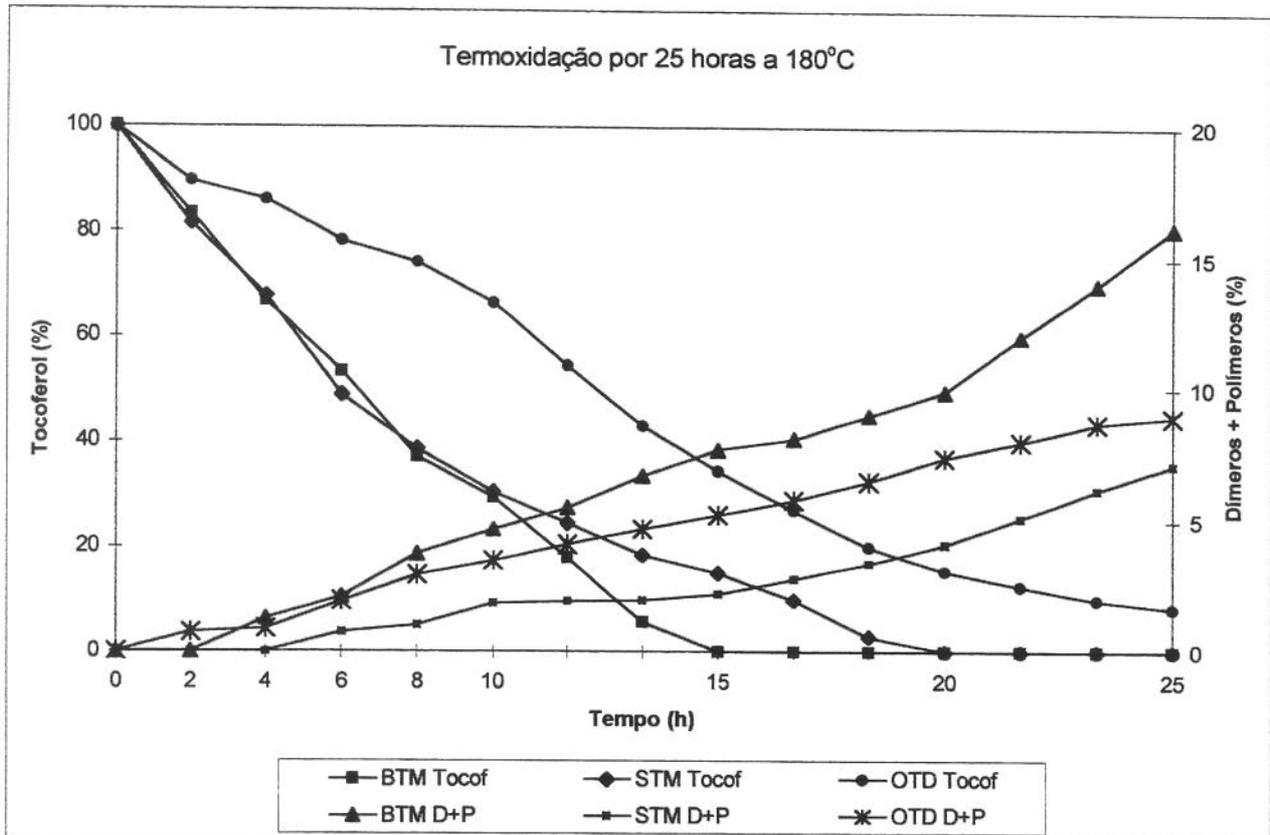
Entende-se por compostos polares, todos aqueles que tem uma polaridade maior que os triglicerídios. Estes últimos encontram-se em proporção superior a 95% na maioria dos óleos não aquecidos (DOBARGANES, et al., 1989). Os polares são um grupo complexo de compostos representantes da degradação a altas temperaturas, mas por causa das diferentes

tendências de polimerização dos substratos que dependem das insaturações, é mais importante analisar a degradação total dos compostos (BARRERA-ARELLANO, et al., 1999).

Como pode ser observado, os compostos polares encontrados seguem uma tendência similar mostrada anteriormente pelos compostos poliméricos, onde o sebo, que é o substrato mais saturado apresentou a menor percentagem de compostos polares (14,3%), seguida pela oleína de palma (16,4%) e banha (27,6%). Dentre os compostos polares apresentados os triacilgliceróis monoméricos oxidados apresentaram os maiores valores, sendo que em torno de 40% dos compostos polares são atribuídos a estes compostos. Os menores valores entre os compostos polares foram apresentados pelos ácidos graxos.

Observou-se que a presença de tocoferóis foi altamente benéfica, retardando a formação de compostos de degradação, principalmente no sebo e na oleína de palma. Esperava-se que a oleína, um óleo bastante utilizado em frituras, apresentasse a menor formação de compostos polares, menor que o sebo, já que esta foi adicionada de δ -tocoferol que mostrou ser mais eficiente que o α - ou a mistura ($\alpha+\delta$), mas este comportamento não foi observado.

Na figura 12 foi plotado a evolução dos dímeros mais polímeros e tocoferol residual no tempo, a fim de ilustrar os resultados obtidos durante as 25 horas de termoxidação para banha e sebo adicionados com ($\alpha+\delta$)-tocoferol e oleína de palma adicionada com δ -tocoferol.



Onde:

BTM Tocof = Tocoferóis Residuais para Banha Tratada com Mistura de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol;
 STM Tocof = Tocoferóis Residuais para Sebo Tratado com Mistura de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol;
 OTD Tocof = Tocoferóis Residuais para Oleína de palma Tratada com δ -tocoferol;
 BTM D+P = Dímeros e Polímeros para Banha Tratada com Mistura de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol;
 STM D+P = Dímeros e Polímeros para Banha Tratada com Mistura de $(\alpha+\delta)$ -tocoferol;
 OTD D+P = Dímeros e Polímeros para Banha Tratada com δ -tocoferol;

Figura 12: Tocoferóis residuais versus dímeros e polímeros por 25 horas.

Pela figura 12 observamos que após 20 horas praticamente todo tocoferol foi consumido na amostra de sebo e mesmo assim a formação de compostos poliméricos foi inferior à oleína que ainda possuía tocoferóis.

Estes resultados mostram que as gorduras animais sebo e banha (mais saturadas) quando termoxidadas, mesmo que por um longo período, apresentam pouca formação de compostos de degradação.

6 CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir:

- 1) As gorduras animais, sebo bovino e banha de suíno apesar de serem consideradas gorduras saturadas, mostram baixa estabilidade oxidativa.
- 2) A adição de 300 ppm de tocoferol (α , δ ou mistura $\alpha+\delta$) nestas gorduras aumentou significativamente sua estabilidade oxidativa.
- 3) A adição de 300 ppm de δ -tocoferol ou da mistura $\alpha+\delta$, aumentou a estabilidade oxidativa de sebo bovino a níveis similares aos de oleína de palma, um dos óleos vegetais mais utilizados em fritura.
- 4) A degradação de tocoferóis adicionados a gorduras animais ocorreu a maior velocidade na gordura mais saturada (sebo bovino).
- 5) A degradação dos tocoferóis é mais rápida em α - que δ - tocoferol independentemente do substrato (banha, sebo e oleína de palma).
- 6) A formação de compostos poliméricos resultantes da decomposição térmica das gorduras foi mais acentuada na banha seguida de oleína de palma e sebo.
- 7) A adição de tocoferóis retarda a formação de compostos poliméricos independentes do substrato sendo o δ -tocoferol mais eficiente que α ou a mistura $\alpha+\delta$.
- 8) A adição de tocoferóis a gorduras animais mostrou efeito positivo sobre a estabilidade oxidativa e térmica destas matérias primas e poderia ser sugerida como uma prática tecnologicamente viável.

Em resumo, podemos dizer que, a adição de tocoferóis à gorduras animais exerce um efeito protetor a altas temperaturas. Com relação aos tocoferóis naturais encontrados na oleína de palma refinada, estes apresentaram-se muito eficientes, retardando a formação de compostos de degradação.

Para ensaios de termoxidação de gorduras com alto nível de saturação, sugere-se um tempo de 25 horas, no qual a formação de compostos de degradação atinge resultados similares aos obtidos em 10 horas para óleos e gorduras mais insaturados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOISSA (www.aboissa.com.br/palma/index.html)
- ADAMS, C. A. El rol de los antioxidantes en el mantenimiento de la calidad de la grasa. **Aceites y Grasas**, v.9, p.391-399, set 1997.
- ANON. Storage and performance stability of vegetable oils. **Food Marketing & Technology**, Champaign, v.6, n.2, p.20-22, 1992.
- ANON. Focus on ... high stability oils. **International Food Ingredients**, v.3, p.47-53, 1993.
- ANON. Uma comparação entre instrumentos modernos para análise de estabilidade oxidativa de óleos, gorduras e alimentos. **Óleos & Grãos**, São Bernado do Campo, p.47-51, set/out, 1995.
- ANON. Aditivos e ingredientes alimentícios na era da globalização. **Aditivos & Ingredientes**, São Paulo, v.1, p.18-36, mar/maj, 1999.
- AOCS Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th ed. Champaign, v1 e 2, 1994.
- AUTINO, H. C. Grasas Animales. Tecnicas modernas para su industrialización y manejo. III-Parte. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, p.83-95, nov, 1992.
- AUTINO, H. C. Grasas Animales. Tecnicas modernas para su industrialización y manejo. IV-Parte. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, p.61-69, mar, 1993.
- BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em Óleos e Gorduras. **Óleos & Grãos**, São Bernado do Campo, p.10-13, jul/ago 1993.
- BARRERA-ARELLANO, D.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. and DOBARGANES, M.C. A simple procedure to evaluate the performance of fats and oils at frying temperatures. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.48, n.4, p.231-235, 1997.
- BARRERA-ARELLANO, D.; Estabilidad y utilización de nitrógeno em aceites y grasas. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.49, n.1, p.55-63, 1998.
- BARRERA-ARELLANO, D.; RUIZ-MÉNDEZ,V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. and DOBARGANES, M.C. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature. **J. Sci. Food Agric.**, Chicago, v.79, p.1923-1928, 1999.
- BAUERNFEIND, J. Tocopherols in food. In: MACHLINE, L. J. **Vitamin E**, New York. Marcel Dekker. p.99-167, 1980.

- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los Alimentos**, Editorial ACRIBIA, AS Zaragoza, España, 1988.
- BERGER, K. G. The practice of frying. **Porim Technology**, Malásia, v.9, n.5, p.1-34, 1984.
- BILLEK, G. GUHR, and WAIBEL, J. Quality assessment of used frying fats: A comparison of four methods. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.55, p.728-732, 1978.
- BILLEK, G. Heated fats in the diet. In: PADLEY, F. B. & PODMORE, J. eds. **The role of fats in human nutrition**, Chichester, Ellis Horwood, Cap. 12, p.163-172, 1985.
- BLUMENTHAL, M. M. Una nueva perspectiva em la quimica y fisica de las frituras por inmersión. **Alimentaria**, v.28, n.9, p.65-70, 1991.
- BLUMENTHAL, M. M. Rapid test for the deterioration of frying oil. Relatório técnico. New Jersey, Libra Laboratories, 24p. 1988. *Apud*: LIMA, J. R. & GONÇALVES, L. A. G. O processo de fritura: Alterações observadas em óleos e gorduras. **Bol. SBCTA**, Campinas, v.29, n.2, p.179-185, jul/dez, 1995.
- BOURGEOIS, C. Determination of vitamin E: tocopherols and tocotrienols. **Elsevier Applied Science**, London, p.1-7, 1992.
- BOBBIO, F.; BOBBIO, P.A. **Introdução a Química de Alimentos**, 2ª ed. São Paulo: Varela, 223p. 1989.
- BRACE-MACLEAN, J. Una visión del futuro de las grasas animales. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, v.35, p.239-236, 1999.
- CARPENTER, A. P. Jr. Determination of tocopherols in vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.56, n.7, p.668-671, 1979.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS, title 9, Sec.319.702., Washington, D. C., 1994. *Apud*: LOVE, J.A. Grasas animales: producción, fuentes de obtención, extracción, procesamiento y usos. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, v.33, p.578-588, 1998.
- CODEX ALIMENTARIUS, vol 8, "Fats, Oils and Related Products," part 3. Food and Agriculture Organization of the United Nations World Health Organization, Rome, 1993. *Apud*: LOVE, J.A. Grasas animales: producción, fuentes de obtención, extracción, procesamiento y usos. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, v.33, p.578-588, 1998.
- COMPÊNDIO DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DE ALIMENTOS, v.I e v.II, **Resolução nº 22/77 Comissão Nacional de Normas e Padrões - CNNPA**.
- COMBS, G. F. Jr Vitamin E. The vitamins. Fundamental aspects in nutrition & health. San Diego: **Academic Press Inc.**, p.179-203, 1992.
- CROON, L. B.; ROGSTAD, A.; LETH, T.; KIUTAMO, T. A comparative study of analytical methods for quality evaluation of frying fat. **Fette Seifen Anstrichmittel**, Münster, v.88, n.3, p.87-91, 1986. *Apud*: LIMA, J. R. & GONÇALVES, L. A. G. O processo de fritura:

- Alterações observadas em óleos e gorduras. **Bol. SBCTA**, Campinas, v.29, n.2, p.179-185, jul/dez, 1995.
- CRUZIAN, J. L.; INHAMUNS, A. L. y BARRERA-ARELLANO, D. Determinación de compuestos polares por TLC-FID en aceites refinado y semi-hidrogenado de soja sometidos a calentamiento prolongado. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.48, n.3, p.148-153, 1997.
- DEFFENSE, E. Application de la chromatographie liquide haute performance à l'anlyse des triglycérides des graisses végétales et animales et de leurs fractions obtenues par cristallisation fractionnée. **Revue Française Corps Gras**, Paris, v.31, n.3, p.123-129, 1984.
- DEFFENSE, E. Fractionation of palm oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.62, n.2, p.376-385, 1985.
- DEFENSE, Dry fractionation and selectivity. **OCL – Oleagineux Corps Gras Lipides.**, Nontrouge, v.5, n.5, p.391-395, 1999.
- DeMAN, J. M.; TIE, F. and DeMAN, L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.64, n.7, p.993-996, 1987.
- DESAI, I. Assay methods... In: MACHIN, L.J. **Vitamin E**, New York: Marcel Deckker p.67-98, 1980.
- DOBARGANES, M.C. Aspectos generales de las grasas alteradas. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, v.31, p.417-422, 1980.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; GUTIÉRREZ, F. Acción protectora de los antioxidantes BHA y BHT em grasas calentadas a elevada temperatura. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.37, p.262-266, 1986.
- DOBARGANES, M.C.; RIOS, J. J. y PÉREZ-CAMINO, M.C. Relaciones entre la composición de aceites vegetales y los componentes volátiles producidos durante su termoxidación. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.37, n.2, p.61-67, 1986.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. High performance size exclusion Chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. **Fat Sci. Technol.**, Champaign, v.90, n.8, p.308-311, 1988.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Determinacion de compuestos polares em aceites y grasas de fritura. **Grasa y Aceites**, Sevilla, v.40, n.1, p.35-38, 1989.
- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. Frying process: selection of fats and quality control. **International Meeting on Fats & Oils Techonology Symposium and Exhibition**. Ed Barrera-Arellano, D.; Gonçalves, L.A.G. Campinas, p.58-66, 1991.
- DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PEREZ-CAMINO, M.C. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus L.*) oil. **J. Agric. Food Chem.**, Chicago, v.41, n.4, p.678-681, 1993.

- DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. – Control de calidad de las grasas de fritura. Validez de los métodos de ensayos rápidos en sustitución de la determinación de compuestos polares. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.46, n.3, p.196-201, 1995.
- DOBSON, G.; CHRISTIE, W.W. and DOBARGANES, M.C. Changes in molecular species of triacylglycerols during frying. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.47, n.1 e 2, p.34-37, 1996.
- DUGAN, L.R.Jr. Meat animal by products and their utilization, part I, Meat fats. In: PRICE, J.F. and SCHWEIGERT, B.S., eds., The science of meat and products, 3rd ed., **Food and Nutrition Press**. Inc., West port, CT, p.507-529, 1987.
- FÁBREGAS, J. J. P.; RIERA, J. B. y BORONAT, M. C. T. Modificaciones químicas de los aceites calentados. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.36, n.3, p.217-222, 1985.
- FEDELI, E. The behaviour of oil during cooking and frying. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I. A. (Ed) **Frying of Food: principles, changes new approaches**, Chichester, Ellis Horwood, p.52-81, 1988.
- FERRAND, M. Productions and consumption of solid fats – Economical aspects. **Revue Francaise des Corps Gras**, Paris, v.37, n.11 e 12, p.369-377, nov/dec, 1990.
- FRANKEL, E.N. Volatile lipid oxidation products. **Progress in Lipid Research**, v.19, n.1, p.1-33, 1982.
- FRANKEL, E.N. Recent advances in lipid oxidation. **J. Sci. Food Agric.**, Chicago, v.54, n.4, p.495-511, 1991.
- FRISCH, C.W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.58, n.3, p.272-274, 1981.
- FORSS, D. A. Odor and flavor compounds from lipids. Prog, Chem. **Fats Other Lipids**, London, v.13, n. p.177-258, 1972.
- GONZALES-MUNOZ M.J.; BASTIDA S.; SANCHEZ-MUNIZ, F. J. Short-term in vivo digestibility of triglyceride polymers, dimers and monomers of thermoxidized palm olein used in deep-frying. **J. Agric. Food Chem.**, London, v.46, n.12, p.5188-5193, 1998.
- GONZÁLES-QUIJANO, R. & DOBARGANES, M.C. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.A. (Ed) **Frying Foods: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood, p.141-154, 1988.
- GORDON, M.H. & KOURIMSKÁ, L. Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. **Food Chem.**, Oxford, v.52, n.2, p.175-177, 1995.
- GRIEWAHN, J.; DAUBERT, B.F. Delta-tocopherol as an antioxidant in lard. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.25, n.1, p.26-27, 1948.

- GUSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L. and PADLEY, F.B. **The Lipid Handbook**. 2^a ed. Chapman & Hall, p. 48, 49, 122, 131, 132, 133, 156, 1994.
- GWO, Y. Y.; FLICK JR., G. J.; DUPUY, H. P. Effect of ascorbyl palmitate on the quality of frying fats or deep frying operations. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign. v.62, n.12, p.1666-1671, 1985.
- HAMILTON, R. J. The chemistry of rancidity in foods. In: **Rancidity in Foods**. Ed. ALLEN, J. C. & HAMILTON, R. J. Elsevier Applied Sci. Publishers, Londres, p.1-22, 1989.
- HARTMAN, L. & LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v.22, n.8, p.475-476, 1973.
- HESS, J. L. Vitamin E: α -tocopherol. In: ALCHER, R. G.; HESS, J. L. Antioxidant in higher plants. **Boca Raton: CRC Press**, p.11-134, 1993.
- HUANG, A.S.; HSIEH, O.A.L.; HUANG, C.L.; CHANG, S.S. A comparison of the stability of sunflower oil and corn oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.58, n.11, p.997-1001, 1981.
- HUTAGALUNG, S.A. Animal feed In: Gustone, F.D. **Palm Oil**. New York, v.15, p.85, 1987.
- ISHIKAWA, Y.; MORIMOTO, K.; HAMASAKI, T. Flavoglucosin, a metabolite of eurotium chevalieri, its antioxidation and synergism with tocopherol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.61, n.12, p.1864-1868, 1984.
- JOHN, L.D., and co-workers **J. Anim. Sci.** v.64, p.1441-1447, 1987 *Apud*: ENSER, M. y WOOD, J. D. Aspectos nutricionales de las grasas animales. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, p.245-253, jun, 1999.
- JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetilpolisiloxano em termoxidação e frituras**. Campinas, 1996. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
- JORGE, N. GONÇALVES, L.A.G. and DOBARGANES, M.C. Influence of fatty acid composition on the formation of polar glycerides and polar in sunflower oils heated at frying temperatures. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.48, n.1, p.17-24, 1997.
- JORGE, N. GONÇALVES, L.A.G. Aditivos utilizados em óleos e gorduras de frituras. **Bol. SBCTA**, Campinas, v.32, n.1, p.40-47, 1998.
- KAJIMOTO, G.; KANOMI, Y.; YOHIDA, H. and SHIBAHARA, A. Influence of fatty acid composition in oil on the thermal decomposition of tocopherols. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.40, p.196-201, 1991.
- KAMAL-ELDIN, A. and APPELQVIST, L. A. The Chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, Champaign, v.31, p.671-701, 1996.

- KAMEL, B.S. Characteristics of buard and buns made with lard and vegetable oil of differents iodine values. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.69, n.8, p.794-796, 1992.
- KASPAREK, S. Chemistry of tocopherols and tocotrienols. In: MACHILIN, L. J. **Vitamin E: A Comprehensive Treatise**. New York: Marcel Dekker, p.7-65, 1980.
- LAMPI, A. M.; KAMAL-ELDIN, A. Effect of alpha- and gamma- tocopherol on thermal polymerization of purified high-oleic sunflower triacylglycerols. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.75, n.12, p.1699-1703, 1998.
- LA TULLAYE, J. Nutritional value of animal fats in the human diet. **Revue Francaise des Corps Gras**, Paris, v.38, n.9 e 10, p.329-333, sep-oct, 1991.
- LIMA, J. R. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. Campinas, 1994. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
- LIMA, J. R. & GONÇALVES, L. A. G. O processo de fritura: Alterações observadas em óleos e gorduras. **Bol. SBCTA**, Campinas, v.29, n.2, p.179-185, jul/dez, 1995.
- LOMANNO, S.S. & NAWAR, W.W. Effect of heating temperature and time on the volatile oxidative decomposition of linolenate. **J. Food Sci.**, Chicago, v.47, n.3, p.744-752, 1982.
- LOVE, J.A. Grasas animales: producción, fuentes de obtención, extracción, procesamiento y usos. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, v.33, p.578-588, 1998.
- LOVESHE, J. (loveshe@flash.net) http://www.xmission.com/~drudy/hist_text-arch4/msg01009.html
- Mac LELLAN, M. Palm Oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.60, n.2, p.337-386, 1983.
- MAIA, E. **Otimização de metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da coposição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água docê**. Campinas, 1992. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
- MAKING Tallow for Soap, <http://xtn.net/~author/soaptal.htm>
- MARQUEZ-RUIZ, G. **Evaluación analítica y nutricional de grassas comestibles termoxidadas**. Sevilha. Tesis (Doctoral em Farmácia) Facultad de farmácia. Universidad de Sevilha. 1989. *Apud*: JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetilpolisiloxano em termoxidação e frituras**. Campinas. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- MARQUEZ-RUIZ, G.; PERÉZ-CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. Combination of absorption and size-exclusion chromatography for the determination of fatty acid monomers, dimers and polymers. **J. Chromatogr.**, Amsterdam, v.574, p.37-44, 1990.

- MARQUEZ-RUIZ, G.; PERÉZ-CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. Evaluación nutricional de grasa termoxidadas y de fritura. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.41, n.6, p.432-439, 1990.
- MARQUEZ-RUIZ, G.; PERÉZ-CAMINO, M.C.; RUIZ-GUTIÉRREZ, V. y DOBARGANES, M.C. Absorción de grasas termoxidadas. II. Influencia del nivel de alteración y porcentaje de grasa en la dieta. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.43, n.4, p.198-203, 1992.
- MARQUEZ-RUIZ, G.; PERÉZ-CAMINO, M.C. and DOBARGANES, M.C. Digestibility of fatty acid monomers, dimers and polymers in the rat. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.69, n.9, p.930-934, 1992.
- MARQUEZ-RUIZ, G.; JORGE, N.; MARTÍN-POLVILLO, M.; DOBARGANES, M.C. Rapid, quantitative determination of polar compounds in fats and oils by solid-phase extraction and size-exclusion chromatography using nonostearin as internal standard. **J. Chromatogr.**, Amsterdam, v.749, p.55-60, 1996.
- MARQUEZ-RUIZ, G and DOBARGANES, M. C. Short-chain fatty acid formation during thermoxidation and fruing. **J. Sci. Food Agric.**, London, v.70, p.120-126, 1996.
- MICHAEL, W.R. Thermal reactions of methyl linoleate. III. Characterization of C18 cyclic esters. **Lipids**, Campaign, v.1, n.5, p.365-368, 1966.
- MIELKE, S. Oilseeds outlook: world production, consumption. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.64, n.3, p.294-298, 1987.
- MIYAGAWA, K.; HIRAI, K. and TAKEZOE, R. Tocopherol and fluorescence level in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.68, n.3, p.63-166, 1991.
- MONAHAN, F. J.; BUCKLEY, D. J.; MORRISEY, P.A.; LYNCH, P. B. and GRAY, J. I. **Meat Sci.**, v.31, p.229-241, 1992.
- MONFERRER, A. & VILLALTA, J. La fritura desde um punto de vista práctico I. **Aliment Equipos Tecnol.**, v.21, n.3, p.85-90, 1993.
- MORETTO, E.; BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade oxidativa e comportamento térmico de misturas de oleína de palma e óleos vegetais. **Óleos & Grãos**, São Bernado do Campo, p.19-21, mar/abr 1995.
- MORGAN, C.A.; NOBLE, R.C.; COCCHI, M. and McCARTNEY, R. Manipulation of the fatty acid composition of pig meat lipids by dietary means **J. Sci. Food Agric.**, São Bernado do Campo, v.58, p.357-368, 1992.
- MUKAI, K.; MORIMOTO, H.; OKAUCHI, Y.; NAGAOKA, S. kinetic study of reactions between tocopheroxyl radicals and fatty acids. **Lipids**, Campaign, v.28, n.8, p.753-756, 1993.
- NOMURA, Y.; YASUDA, A.; YAMAMOTO, M.; SUGISAWA, K. Synergistic effect of tocopherol, citric acid, and sodium pentapolyphosphate on the thermal oxidation of edible fats and oils. **J. Japan Oil Chem. Soc.**, Tokyo, v.36, n.2, p.117-119, 1987.

Oil World Annual, 1997.

OLCOTT, H.S.; EMERSON, O. H. Antioxidants and the antioxidation of fats. VI Inhibitors. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.59, n.6, p.1008-1009, 1937.

ONG, A. S. H. Natural Sources of tocotrienols In: PACKER, L.; FUCHS, J. **Vitamin E in health and disease**. New York : Marcel Dekker, 1993.

PANTZARIS, T.P. **Pocketbook of Palm Oil Uses**. Palm oil Research Institute of Malaysia Ministry of Primary Industries Malaysia, p.11-12, 1987.

PASCHKE, R.F.; PETERSON, L.E.; HARRISON, S.A.; WHEELER, D.H. Dimer acid structures. The dehydro-dimer from methyl oleate and di-t-butyl peroxide. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.41, n.1, p.56-60, 1964.

PEERS, K.E. & SWOBODA, P.A.T. Deterioration of sunflower seed oil under simulated frying conditions and during small-scale frying of potato chips. **J. Sci. Food Agric.**, Chicago, v.33, n.4, p.389-395, 1982.

PERKINS, E. G. Nutritional and chemical changes occurring in heated fats: A Review, **Food Technol.**, Chicago, oct, 1960.

PLESSIS, LMdu; TWISK, P-van; NIEKERK, P. J-van; STEYN, M. Evaluation of peanut and cottonseed oils for deep frying. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.58, n.5, p.575-578, 1981.

PERÉZ-CAMINO, M.C. **Alteración termoxidativa en aceites y grasas comestibles: formación de nuevos compuestos y métodos para su evaluación**. Sevilla, 1986. Tesis (doctoral en Ciencias Químicas) Facultad de Química. Universidad de Sevilla. *Apud*: JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetilpolisiloxano em termoxidação e frituras**. Campinas, 1996. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

PERÉZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. Alteración en grasas usadas en fritura. I Comportamiento de aceites de oliva y girasol en freidoras domésticas. **Grasa y Aceites**, Sevilla, v.38, n.5, p.307-312, 1987.

PERÉZ-CAMINO, M.C.; GUINDA, A. MÁRQUEZ-RUIZ, G. y DOBARGANES, M.C. Alteración en grasas usadas en fritura II. Variables que influyen en el proceso en continuo y análisis real en freidoras industriales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.39, n.1, p.39-43, 1988a.

PERÉZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; RAPOSO, A. S. y DOBARGANES, M.C. Alteración en grasas usadas en fritura III. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.39, n.2, p.72-76, 1988b.

- PERÉZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; RUIZ-MENDEZ, M. V. y DOBARGANES, M.C. Determinación cuantitativa de triglicéridos oxidados para la evaluación global del grado de oxidación en aceites y grasas comestibles. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.41, n.4 e 5, p.366-370, 1990.
- PIETROSZEK, G. **The National Provisioner**, 8-19, June 27, 1987.
- POKORNY, J.; KUNDU, M.K.; LUÂN, N.T.; JANICEK, G. Changes in tocopherols during heating and storage of vegetable oils. **Oleagineux**, Paris, v.28, n.8/9, p.409-412, 1973.
- POKORNY, J. Effect of substrates on changes of fats and oils during frying. **Riv. Ital. Sostanze Grasse**, Milano, v.57, n.5, p.222-225, 1990
- POKORNY, J. Substrate influence on the frying process. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.49, n.3 e 4, p.265-270, 1998.
- QUIJANO, J.A.T. **Produção de extratos concentrados de carotenoides a partir de óleo de Dendê**. Campinas, 1988. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.
- RATTRAY, J. News fats and oils through biotechnology. **Inform**, Champaign, v.1, p.945-947, 1990.
- RAUEN-MIGUEL, A. M.; ESTEVES, W. STAGENHAUS, G. & BARRERA-ARELLANO, D. Estudo da variabilidade experimental do período de indução de óleo de soja determinado através do Rancimat. **Bol. SBCTA**, Campinas, v.23, n.3/4, p.201-207, 1989.
- RAUEN-MIGUEL, A. M. Óleos e gorduras para frituras. Seminário “**Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras**”. Universidade São Judas Tadeu. São Paulo, mar, 1997.
- ROJO, J. A. & PERKINS, E. G. Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. Determination and structural study. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.64, n.3, p.414-421, 1987.
- ROTH, H. and ROCK, S. P. The chemistry and technology of frying fats I – Chemistry. **The Bakers Digest**, August, 1972.
- RUIZ G. M.; POLVILLO, M. M.; JORGE, N. MENDEZ, M. V. R., DOBARGANES, M. C. Influence of used frying oil quality and natural tocopherol content on oxidative stability of fried potatoes. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Campaign, v.76, n.4, p.421-425, 1999.
- RUIZ-MÉNDEZ, M.V. **Modificaciones producidas durante el proceso de refinación de los aceites comestibles**. Sevilla, 1993. Tesis (Doctoral em Ciências Químicas) Facultad de Química. Universidad de Sevilla. *Apud*: JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetilpolisiloxano em termoxidação e frituras**. Campinas, 1996. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

- SEBEDIO, J. L.; SEPTIER, Ch. And GRANDGIRARD, A. Fractionation of commercial frying oil samples using Sep-Pak Cartridges. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.63, n.12, p.1541-1543, 1986.
- SHAHIDI, F. Stability of fats and oils. p.47-54, In: **Congreso y Exposición Latinoamericanos sobre Procesamiento de Grasa y Aceites**. Campinas, 28 e 29 setembro 1995. UNICAMP.
- SONNTAG, N.O.V., Sources. "Utilization and classification of oils and fats". In: SWERN, D. ed **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, v. 2, 4th ed., John Wiley & Sons. Inc. New York, p.271-289, 1979.
- Soya Bluebook Plus** Soyatech. Inc. Bar Harbor USA., p.322, 1997.
- STERN, M. H.; ROBESON, C. D.; WEISLER, L.; BAXTER, J.G. The effect of temperature on relative antioxidant activity of α , β and γ tocopherol and gossypol. **J. Am. Chem. Soc.**, Champaign, v.69, n.5, p.869-874, 1947.
- STEVENSON, S.G.; VAISEY-GENSER, M.J.; ESKIN, N.A.M. Quality control in the use of shortenings used for commercial deep-frying oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.61, n.6, p.1102-1108, 1984.
- STORD, F. B. Operaciones de derretimiento de grasas animales. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, p.358-364, set, 1997.
- TASIOULA-MARGARI, M.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. and DOBARGANES, M.C. Fractionation of oligomeric triacylglycerides and the relation to rejection limits for used frying oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.73, n.11, p.1579-1584, 1996.
- TIAN, L.L. & WHITTE, P.J. Antipolymeration activity of oat extract in soybean and cottonseed oils under frying conditions. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.71, n.10, p.1087-1094, 1994.
- VARELA, G.; RUIZ-ROSO B. Some effects frying on dietary fat intake. **Nutrition Reviews**, New York, v.50, p.256-262, 1992.
- VARELA, G.; RUIZ-ROSO B. Frying process in relation fat degenerative diseases. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.49, n.3 e 4, p.359-365, 1998.
- WESSELS, H. Determination of polar compounds in frying fats. In: IUPAC Method 2.507, **Applied Chemistry Division Comission on Oils Fats and Derivates**, v.55, n.8, p.1381-1385, 1983.
- YOSHIDA, H. HIROOKA, N. KAJIMOTO, G. Microwave energy effects on quality of some seed oils. **J. Food Sci.**, Chicago, v.55, n.5, p.1412-1416, 1990.
- YOSHIDA, H.; TATSUMI, M.; KAJIMOTO, G. Relationship between oxidative stability of vitamin E and production of fatty acids in oils during microwave heating. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.68, n.8, p.566-570, 1991a.

- YOSHIDA, H.; HIROOKA, N. and KAJIMOTO, G. Microwave heating effects on relative stabilities of tocopherols in oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.56, p.1042-1046, 1991b.
- YOSHIDA, H. KONDO, I. and KAJIMOTO, G. Effects of microwave energy on the relative stability of vitamin E in animal fats. **J. Sci. Food Agric.**, Chicago, v.58, n.531-534, 1992a.
- YOSHIDA, H.; KONDO, I.; KAJIMOTO, G. Participation of free fatty acids in oxidation of purified soybean oil during microwave heating, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.69, n.11, p.1136-1140, 1992b.
- YOSHIDA, H.; KAJIMOTO, G.; EMURA, S. Antioxidant effects of δ -tocopherols at different concentrations in oils during microwave heating. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.70, n.10, p.989-995, 1993.
- YUKI, E. & ISHIKAWA, Y. Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v.53, n.11, p.673-676, 1976.

ANEXOS

ANEXO 1A:

ANOVA: Estatística da influência da adição de tocoferóis sobre a formação de polímeros e dímeros na banha tratada com alumina ao final da termoxidação.

	% Polimeros + Dímeros			
	BT	BT α	BT ($\alpha+\delta$)	BT δ
x_1	5,89	5,03	4,63	4,31
x_2	5,86	5,27	4,71	4,29
S_x	0,02	0,17	0,06	0,01
\bar{x}	5,88 ^a	5,15 ^b	4,67 ^c	4,30 ^d

S_x : desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias diferem significativamente a nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	3	2,917538	0,972513	80,95838 *
Nº de Repetições	1	0,003613	0,003613	
Resíduo	3	0,036037	0,012012	
Total	7	2,957188		

* Significativo a um nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

ANEXO 1B

ANOVA: Estatística da influência da adição de tocoferóis sobre a formação de polímeros e dímeros no sebo tratado com alumina ao final da termo oxidação.

	% Polímeros + Dímeros			
	ST	ST α	ST ($\alpha+\delta$)	ST δ
x_1	5,05	3,98	1,95	1,62
x_2	5,57	3,86	1,80	1,51
S_x	0,37	0,08	0,11	0,08
\bar{x}	5,31 ^a	3,92 ^b	1,88 ^c	1,57 ^d

S_x : desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias diferem significativamente entre si a nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	3	21,14305	7,047683	141,662 *
Nº de Repetições	1	0,02645	0,02645	
Resíduo	3	0,14925	0,04975	
Total	7	21,31875		

* Significativo a um nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

ANEXO 1C

ANOVA: Estatística da influência da adição de tocoferóis sobre a formação de dímeros e polímeros na oleína de palma tratada com alumina ao final da termoxidação.

	% Polímeros + Dímeros			
	OT	OT α	OT ($\alpha+\delta$)	OT δ
x_1	5,59	4,15	4,51	3,58
x_2	5,55	4,16	4,71	3,62
S x	0,03	0,01	0,14	0,03
\bar{x}	5,57	4,16 ^b	4,61 ^c	3,60 ^d

S x : desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias diferem significativamente entre si a nível de 1% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	3	4,538437	1,512813	281,2355
Nº de Repetições	1	0,005512	0,005512	
Resíduo	3	0,016138	0,005379	
Total	7	4,560087		

* Significativo a um nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

ANEXO 1D

ANOVA: Avaliação formação de dímeros e polímeros sem adição de tocoferóis das gorduras tratadas com alumina após a termoxidação.

	Tocoferol Residual Total		
	BT	ST	OT
x_1	5,89	5,05	5,59
x_2	5,86	5,57	5,55
$S \bar{x}$	0,02	0,37	0,03
\bar{x}	5,88 ^a	5,31 ^a	5,57

$S \bar{x}$: desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias não diferem significativamente entre si a nível de 5% e 1% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	2	47,108237	23,55412	423,873468 *
Nº de Repetições	1	0,025312	0,025312	
Resíduo	2	0,111137	0,055569	
Total	5	47,244687		

* Significativo a um nível de 5% e 1% de probabilidade pelo teste F.

ANEXO 2A

ANOVA: Avaliação dos tocoferóis residuais na banha tratada com alumina ao final da termoxidação.

	Tocoferol Residual Total		
	BT α	BT ($\alpha+\delta$)	BT δ
x_1	19,38	102,51	142,32
x_2	20,02	101,66	140,01
S x	0,45	0,60	1,63
\bar{x}	19,7 ^a	102,09 ^b	141,17 ^c

S x : desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias diferem significativamente entre si a nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	2	26902,64	13451,32	11024,32 *
Nº de Repetições	1	0,7938	0,7938	
Resíduo	2	2,4403	1,22015	
Total	5	26905,87		

* Significativo a um nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

ANEXO 2B

ANOVA: Avaliação dos tocoferóis residuais no sebo tratado com alumina ao final da termoxidação.

	Tocoferol Residual Total		
	ST α	ST ($\alpha+\delta$)	ST δ
x_1	5,36	133,66	71,98
x_2	4,89	132,72	70,75
S x	0,33	0,66	0,87
\bar{x}	5,13 ^a	133,19 ^b	71,36 ^c

S x : desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias diferem significativamente entre si a nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	2	23734,76	11867,38	54250,88 *
Nº de Repetições	1	0,8712	0,8712	
Resíduo	2	0,4375	0,21875	
Total	5	23736,07		

* Significativo a um nível de 5% de probabilidade pelo teste F.

ANEXO 2C

ANOVA: Avaliação dos tocoferóis residuais na oleína de palma tratada com alumina ao final da termoxidação.

	% Polímeros + Dímeros			
	OT	OT α	OT ($\alpha+\delta$)	OT δ
x_1	6,12	8,15	58,11	224,66
x_2	6,39	7,99	61,15	236,86
S_x	0,19	0,11	2,15	8,63
\bar{x}	6,25 ^a	8,07 ^b	59,63 ^c	230,76 ^d

S_x : desvio padrão da média

\bar{x} : média de x_1 e x_2

As letras minúsculas indicam que o valor das médias diferem significativamente entre si a nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F Calculado
Nº de Tratamentos	3	67394,71	22464,9	402,1051 *
Nº de Repetições	1	79,06531	79,06531	
Resíduo	3	167,6047	55,86825	
Total	7	67641,38		

* Significativo a um nível de 5% de probabilidade pelo teste F.