

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**GORDURAS VEGETAIS HIDROGENADAS: PRODUTOS DA TERMOXIDAÇÃO
E AÇÃO ANTIOXIDANTE DOS TOCOFERÓIS**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Caroline Joy Steel**, aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de março de 2002.

Campinas, 20 de março de 2002


Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano
Presidente da Banca

Caroline Joy Steel – Engenheira de Alimentos
Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano – Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Campinas, Janeiro de 2002

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	UNICAMP St 32g
V.	
TOMEO BC/	48723
PROC.	16.837102
C	<input type="checkbox"/> A
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/05/02
Nº CPD	

CM00167038-5

BIB ID 239222

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

St32g

Steel, Caroline Joy

Gorduras vegetais hidrogenadas: produtos da termoxidação e ação antioxidante dos tocoferóis / Caroline Joy Steel. – Campinas, SP: [s.n], 2002.

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

1.Óleos e gorduras – Análise. 2.Deterioração. 3.Polímeros.
4.Tocoferóis. I.Barrera-Arellano, Daniel. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III.Título.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano
Orientador



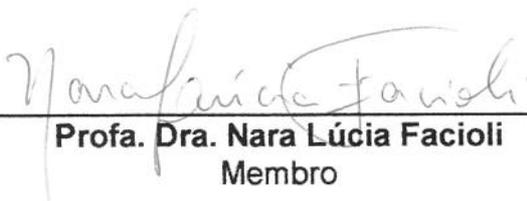
Dra. María del Carmen Dobarganes García
Membro



Profa. Dra. Marisa Regitano d'Arce
Membro



Dra. Rosemar Antoniassi
Membro



Profa. Dra. Nara Lúcia Facioli
Membro

Dr. Renato Grimaldi
1º Membro Suplente

Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
2º Membro Suplente

2022: 1307

*"Where the mind is without fear and the head is held high;
Where knowledge is free;
Where the world has not been broken up into fragments by narrow domestic walls;
Where words come out from the depth of truth;
Where tireless striving stretches its arms toward perfection;
Where the clear stream of reason has not lost its way into ever-widening thought
and action –
Into that heaven of freedom, my Father, let my country awake."*

Tagore

Dedico esta tese aos homens de minha vida: meu pai, James, que nos deixou; meu filho, José Ignacio, que chegou; e meu marido, José Gregorio, que esteve sempre ao meu lado... e também à minha mãe, Daška...

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida

A meu orientador, Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano, pela amizade e incentivo durante todo o trabalho

À Faculdade de Engenharia de Alimentos (UNICAMP) e ao Instituto de la Grasa em Sevilha, que permitiram o desenvolvimento da tese em suas instalações, pela disponibilidade de recursos humanos e materiais

A todo o pessoal do Laboratório de Óleos e Gorduras – Prof^a Dra. Lireny Guaraldo Gonçalves, Dr. Renato Grimaldi, Rosana Nogueira, Camila Martinez, Cris, Veri, Daniel B., Thiago, Juliana F., Eliane, Cláudia, Victoria, Thais, María, Ângela, Sylaine, Waldomiro, Fábio, Nara, Eliete, Cristiane, Juliana N., Marinalda e Coralie - professores, técnicos, estagiários, pessoal de apoio e colegas – com quem convivi durante o doutorado, e que de alguma forma ou de outra sempre me deram seu apoio

Aos funcionários da Secretaria de Pós-graduação, da Biblioteca e do Centro de Informática da FEA, sempre muito atenciosos e prestativos

À Dra. Carmen Dobarganes, do Instituto de la Grasa, que me acolheu durante o estágio na Espanha e continuou me enviando valorosas sugestões

A todo o pessoal do laboratório em que trabalhei no Instituto de la Grasa, principalmente a Mercedes Giménez, Joaquín Velasco e José Luis Ríos, por tudo que me ensinaram

À Prof^a Maria Isabel Rodrigues do Departamento de Engenharia da FEA, pelas aulas de Planejamento Experimental e sua ajuda durante a elaboração do trabalho

Às amigas e colegas Eliana Guarenti e Kelly Cohen, pelas horas de estudo
juntas

Às empresas Cargill Agrícola S.A. e Maeda S.A. Agroindustrial, pela gentil
doação de amostras e fornecimento de informações necessárias para a realização
deste trabalho, em especial aos colegas Deborah G. Oliveira e Ismeraldo A. da
Silva

À FAPESP, pela concessão da bolsa que possibilitou o desenvolvimento da
tese

Aos membros da comissão examinadora, que com sua experiência,
contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho

Índice Geral

	Página
Índice de Tabelas e Figuras.....	xvii
Abreviações.....	xxxi
Resumo.....	1
Abstract.....	3
1. Introdução e Justificativa.....	5
1.1 Revisão Bibliográfica.....	5
1.1.1 Óleos e Gorduras.....	5
1.1.1.1 Classificação de Óleos e Gorduras.....	6
1.1.1.2 Produção – Dados Estatísticos.....	6
1.1.2 Óleo de Soja.....	9
1.1.2.1 Composição.....	9
1.1.2.2 Extração e Refino.....	12
1.1.2.2.1 Extração.....	12
1.1.2.2.2 Processo de Refino.....	13
1.1.2.3 Produção – Dados Estatísticos.....	18
1.1.3 Óleo de Algodão.....	21
1.1.3.1 Composição.....	21
1.1.3.2 Extração e Refino.....	24
1.1.3.3 Produção – Dados Estatísticos.....	26
1.1.4 Estabilização de Óleos e Gorduras.....	28
1.1.4.1 Hidrogenação.....	29
1.1.4.1.1 Histórico.....	29
1.1.4.1.2 Processo.....	29
1.1.4.1.3 Produtos.....	35
1.1.4.1.4 Gorduras para Fritura.....	37
1.1.4.2 Aditivos.....	39
1.1.5 Tocoferóis como Antioxidantes.....	45
1.1.6 Fritura.....	48
1.1.6.1 O Processo de Fritura.....	49

1.1.6.2	Degradação das Gorduras de Fritura.....	53
1.1.6.3	Produtos de Degradação.....	56
1.1.7	Análise de Gorduras de Fritura.....	59
1.1.7.1	Determinação de Compostos Polares.....	67
1.1.7.2	Determinação de Dímeros e Polímeros por Injeção Direta.....	69
1.1.7.3	Análise de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos.....	72
1.1.7.4	Métodos Rápidos.....	72
1.1.8	Regulamentação.....	73
1.1.9	Termoxidação.....	76
1.1.10	Estudos sobre Degradação de Óleos Submetidos a Fritura e Termoxidação.....	76
1.1.11	Planejamento Experimental.....	81
1.2	Justificativa.....	84
2.	Objetivos.....	85
2.1	Objetivo Geral.....	85
2.2	Objetivos Específicos.....	85
3.	Material e Métodos.....	87
3.1	Material.....	87
3.2	Métodos.....	91
3.3	Procedimento Experimental.....	93
4.	Resultados e Discussão.....	105
4.1	Caracterização das Matérias-Primas.....	105
4.1.1	Caracterização das Matérias-Primas de Soja.....	105
4.1.2	Caracterização das Matérias-Primas de Algodão.....	107
4.2	Caracterização dos "Blends".....	110
4.2.1	Caracterização dos "Blends" de Soja.....	110
4.2.1.1	Composição em Ácidos Graxos.....	110
4.2.1.2	Índice de Iodo, Estabilidade Oxidativa, Ácidos Graxos Livres, Índice de Acidez, Índice de Peróxido e Ponto de Fumaça.....	113

4.2.1.3 Tocoferóis.....	115
4.2.1.4 Compostos Polares.....	116
4.2.2 Caracterização dos “Blends” de Algodão.....	118
4.2.2.1 Composição em Ácidos Graxos.....	118
4.2.2.2 Índice de Iodo, Estabilidade Oxidativa, Ácidos Graxos Livres, Índice de Acidez, Índice de Peróxido e Ponto de Fumaça.....	121
4.2.2.3 Tocoferóis.....	123
4.2.2.4 Compostos Polares.....	125
4.3 Efeitos do Tratamento com Alumina.....	128
4.3.1 Tocoferóis.....	128
4.3.2 Compostos Polares.....	129
4.3.3 Estabilidade Oxidativa.....	131
4.4 Termoxidação dos “Blends”.....	136
4.4.1 Termoxidação dos “Blends” de Soja.....	136
4.4.2 Termoxidação dos “Blends” de Algodão.....	149
4.5 Termoxidação – Amostras de Soja com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Estatístico.....	156
4.5.1 Análise das Amostras Iniciais.....	156
4.5.2 Análise das Amostras Termoxidadas.....	156
4.5.2.1 Análise Estatística.....	167
4.5.2.1.1 Estabilidade Oxidativa (10h).....	168
4.5.2.1.2 Dímeros e Polímeros (10h).....	178
4.5.2.1.3 Alfa-tocoferol Residual (10h).....	188
4.5.2.1.4 Delta-tocoferol Residual (10h).....	198
4.5.2.1.5 Compostos Polares Totais (10h).....	208
4.5.2.1.6 Desvios.....	218
4.5.2.2 Teor de Ácido Linoléico (10h).....	221
4.5.2.3 Distribuição dos Compostos Polares.....	223
4.6 Termoxidação – Amostras de Algodão com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Clássico.....	227

4.6.1 Análise das Amostras Iniciais.....	227
4.6.2 Análise das Amostras Termoxidadas.....	227
4.6.2.1 Dímeros e Polímeros.....	232
4.6.2.2 Tocoferóis.....	239
4.7 Termoxidação – Amostras de Algodão com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Estatístico.....	243
4.7.1 Análise das Amostras Iniciais.....	243
4.7.2 Análise das Amostras Termoxidadas.....	243
4.7.2.1 Análise Estatística.....	253
4.7.2.1.1 Estabilidade Oxidativa (10h).....	254
4.7.2.1.2 Dímeros e Polímeros (10h).....	262
4.7.2.1.3 Alfa-tocoferol Residual (10h).....	270
4.7.2.1.4 Delta-tocoferol Residual (10h).....	278
4.7.2.1.5 Compostos Polares Totais (10h).....	286
4.7.2.1.6 Desvios.....	294
4.7.2.2 Teor de Ácido Linoléico (10h).....	296
4.7.2.3 Distribuição dos Compostos Polares.....	297
5. Comparação entre os Métodos.....	299
6. Considerações Finais.....	313
7. Conclusões.....	317
8. Referências Bibliográficas.....	319

Índice de Tabelas e Figuras

Tabelas	Página
Tabela 1 – Produção mundial de óleos vegetais e gorduras animais em 1999 (Mt).....	7
Tabela 2 – Produção de óleos vegetais nos principais países produtores em 1999 (Mt).....	8
Tabela 3 – Produção de gorduras animais nos principais países produtores em 1999 (Mt).....	8
Tabela 4 – Composição em ácidos graxos e constantes analíticas do óleo de soja.....	10
Tabela 5 – Alguns componentes minoritários do óleo de soja.....	11
Tabela 6 – Condições utilizadas na desodorização de óleo de soja..	16
Tabela 7 – Produção mundial e dos principais países produtores de soja em grão em 1999 (Mt).....	18
Tabela 8 – Produção mundial e dos principais países produtores de óleo de soja em 1999 (Mt).....	19
Tabela 9 – Produção, importação, exportação e consumo interno (1000 toneladas) de óleo e farelo de soja no Brasil, safra 2000/2001 (fev./jan.).....	20
Tabela 10 – Produção de soja em grão e de óleo de soja no Brasil nos anos de 1995 a 1999 (Mt).....	20
Tabela 11 – Composição em ácidos graxos e constantes analíticas do óleo de algodão.....	22
Tabela 12 – Alguns componentes minoritários do óleo de algodão...	23
Tabela 13 – Produção mundial e dos principais países produtores de algodão em 1999 (Mt).....	26
Tabela 14 – Produção mundial e dos principais países produtores de óleo de algodão em 1999 (Mt).....	27

Tabela 15 – Produção de algodão e de óleo de algodão no Brasil nos anos de 1995 a 1999 (Mt).....	28
Tabela 16 – Efeito das condições de hidrogenação.....	32
Tabela 17 – Condições de processo seletivas e não-seletivas.....	33
Tabela 18 – Especificações de algumas gorduras de soja utilizadas para fritura.....	38
Tabela 19 – Especificações de algumas gorduras de algodão utilizadas para fritura.....	39
Tabela 20 – Aditivos intencionais permitidos em óleos e gorduras no Brasil.....	41
Tabela 21 – Níveis de tocoferóis naturais encontrados em alguns óleos vegetais.....	48
Tabela 22 – Fatores que afetam a degradação de óleos e gorduras de fritura.....	52
Tabela 23 – Formação de novos produtos durante o processo de fritura.....	54
Tabela 24 – Efeitos das reações físicas e químicas que ocorrem durante a fritura.....	55
Tabela 25 – Produtos de degradação voláteis e não-voláteis encontrados em óleo de fritura.....	57
Tabela 26 – Classificação dos produtos de degradação de acordo com seus pesos moleculares.....	59
Tabela 27 – Índices analíticos baseados em alterações químicas e físicas gerais.....	62
Tabela 28 – Métodos analíticos baseados na quantificação de compostos de alteração.....	65
Tabela 29 – Limites estabelecidos em regulamentações ou recomendações oficiais de alguns países sobre a qualidade de óleos e gorduras de fritura usados.....	74

Tabela 30 – “Blends” de soja preparados.....	94
Tabela 31 – “Blends” de algodão preparados.....	95
Tabela 32 – Matriz dos ensaios clássicos realizados com os “blends” de algodão.....	99
Tabela 33 – Níveis de variação das três variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental – óleo e gorduras de soja.....	101
Tabela 34 – Níveis de variação das três variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental – óleo e gorduras de algodão.....	101
Tabela 35 – Matriz do planejamento experimental (planejamento fatorial completo) aplicado ao óleo e às gorduras de soja – níveis reais e codificados.....	102
Tabela 36 – Matriz do planejamento experimental (planejamento fatorial completo) aplicado ao óleo e às gorduras de algodão – níveis reais e codificados.....	103
Tabela 37 – Composição em ácidos graxos (%) e índice de iodo calculado das matérias-primas de soja.....	106
Tabela 38 – Composição em ácidos graxos (%) e índice de iodo calculado das matérias-primas de algodão.....	108
Tabela 39 – Composição em ácidos graxos (%) dos “blends” de soja.....	111
Tabela 40 – Índice de iodo, estabilidade oxidativa, ácidos graxos livres, índice de acidez, índice de peróxido e ponto de fumaça dos “blends” de soja.....	113
Tabela 41 – Teor (mg/kg) e composição de tocoferóis dos “blends” de soja.....	115
Tabela 42 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de soja.....	117
Tabela 43 – Composição em ácidos graxos (%) dos “blends” de algodão.....	119

Tabela 44 – Índice de iodo, estabilidade oxidativa, ácidos graxos livres, índice de acidez, índice de peróxido e ponto de fumaça dos “blends” de algodão.....	121
Tabela 45 – Teor (mg/kg) e composição de tocoferóis dos “blends” de algodão.....	124
Tabela 46 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de algodão.....	126
Tabela 47 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de soja, com e sem tratamento com alumina...	129
Tabela 48 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de algodão, com e sem tratamento com alumina.....	130
Tabela 49 – Estabilidade oxidativa em horas (Rancimat, 110°C) dos “blends” de soja, com e sem tratamento com alumina.....	131
Tabela 50 – Estabilidade oxidativa em horas (Rancimat, 110°C) dos “blends” de algodão, com e sem tratamento com alumina.....	133
Tabela 51 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação dos “blends” de soja, sem e com tratamento com alumina.....	136
Tabela 52 – Evolução de tocoferóis (mg/kg) na termoxidação dos “blends” de soja originais.....	141
Tabela 53 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação dos “blends” de algodão, sem e com tratamento com alumina.....	149
Tabela 54 – Evolução de tocoferóis (mg/kg) na termoxidação dos “blends” de algodão originais.....	151
Tabela 55 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação das amostras de soja (modelo estatístico).....	157

Tabela 56 – Evolução de alfa e de delta-tocoferol (mg/kg) na termoxidação das amostras de soja (modelo estatístico)...	158
Tabela 57 – Estabilidade oxidativa (h), compostos polares totais (%) e ácido linoléico (C18:2, %) das amostras de soja (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação	159
Tabela 58 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto.....	168
Tabela 59 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	170
Tabela 60 – Análise de variância (ANOVA) da resposta estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	172
Tabela 61 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto.....	178
Tabela 62 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	180
Tabela 63 – Análise de variância (ANOVA) da resposta dímeros e polímeros (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	182
Tabela 64 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto	188

Tabela 65 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	190
Tabela 66 – Análise de variância (ANOVA) da resposta alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	192
Tabela 67 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto	198
Tabela 68 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	200
Tabela 69 – Análise de variância (ANOVA) da resposta delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	202
Tabela 70 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto.....	208
Tabela 71 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	210
Tabela 72 – Análise de variância (ANOVA) da resposta compostos polares totais (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	212

Tabela 73 – Valores experimentais, valores previstos pelo modelo e desvios (%) das respostas analisadas para as amostras de soja após 10 horas de termoxidação.....	219
Tabela 74 – Compostos polares totais (%) e distribuição de compostos polares (%) das amostras de soja (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação	224
Tabela 75 – Termoxidação das amostras de algodão, ensaios “clássicos”.....	228
Tabela 76 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação das amostras de algodão (modelo estatístico).....	244
Tabela 77 – Evolução de alfa e de delta-tocoferol (mg/kg) na termoxidação das amostras de algodão (modelo estatístico).....	245
Tabela 78 – Estabilidade oxidativa (h), compostos polares totais (%) e ácido linoléico (C18:2, %) das amostras de algodão (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação.....	246
Tabela 79 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto.....	254
Tabela 80 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	256
Tabela 81 – Análise de variância (ANOVA) da resposta estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	257

Tabela 82 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto.....	262
Tabela 83 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	264
Tabela 84 – Análise de variância (ANOVA) da resposta dímeros e polímeros (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	265
Tabela 85 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto	270
Tabela 86 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	272
Tabela 87 – Análise de variância (ANOVA) da resposta alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	273
Tabela 88 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto	278
Tabela 89 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	280

Tabela 90 – Análise de variância (ANOVA) da resposta delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	281
Tabela 91 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto	286
Tabela 92 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo	288
Tabela 93 – Análise de variância (ANOVA) da resposta compostos polares totais (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo.....	289
Tabela 94 – Valores experimentais, valores previstos pelo modelo e desvios (%) das respostas analisadas para as amostras de algodão após 10 horas de termoxidação.....	295
Tabela 95 – Compostos polares totais (%) e distribuição de compostos polares (%) das amostras de algodão (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação	298
Tabela 96 – Pontos escolhidos aleatoriamente para a comparação entre os métodos.....	302

Figuras	Página
Figura 1 – Estrutura dos triacilgliceróis.....	5
Figura 2 – Estrutura do TBHQ.....	43
Figura 3 – A molécula dos tocoferóis.....	47
Figura 4 – Reações físicas e químicas que ocorrem durante a fritura	50
Figura 5 – Evolução de produtos voláteis e não-voláteis durante o processo de fritura.....	64
Figura 6 – Esquema da separação dos compostos voláteis e não-voláteis e das frações polar e apolar de gorduras de fritura.....	66
Figura 7 – Procedimento analítico para determinação de compostos polares totais e sua distribuição em óleos e gorduras de fritura, incluindo cromatogramas HPSEC da amostra total e das frações apolar e polar	71
Figura 8 – Esquema de um sistema em estudo.....	81
Figura 9 – Índice de iodo x estabilidade (h) para os “blends” de soja.....	131
Figura 10 – Índice de iodo x estabilidade (h) para os “blends” de algodão.....	133
Figura 11 – Evolução de tocoferóis (% residual) na termoxidação dos “blends” de soja originais.....	143
Figura 12 – Evolução de tocoferóis (% residual) na termoxidação dos “blends” de algodão originais.....	153
Figura 13 – Formação de dímeros e polímeros nos ensaios realizados com as amostras de soja seguindo o delineamento experimental.....	161
Figura 14 – Degradação de alfa-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de soja seguindo o delineamento experimental.....	165

Figura 15 – Degradação de delta-tocoferol para os ensaios realizados com as amostras de soja seguindo o delineamento experimental.....	165
Figura 16 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre a estabilidade oxidativa das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação.....	175
Figura 17 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre a porcentagem de dímeros e polímeros das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação.....	185
Figura 18 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre o nível de alfa-tocoferol residual das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação.....	195

Figura 19 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre o nível de delta-tocoferol residual das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação.....	205
Figura 20 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre a porcentagem de compostos polares totais das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação.....	215
Figura 21 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação dos tratamentos de algodão – ensaios clássicos.....	233
Figura 22 – Evolução de dímeros e polímeros (%) nas gorduras vegetais hidrogenadas e no óleo de algodão (índices de iodo de 60, 85 e 110) sem a adição de tocoferóis.....	237
Figura 23 – Evolução de alfa e de delta-tocoferol (% residual) na termoxidação dos tratamentos de algodão – ensaios clássicos.....	241
Figura 24 – Formação de dímeros e polímeros nos ensaios realizados com as amostras de algodão seguindo o delineamento experimental.....	247

Figura 25 – Degradação de alfa-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de algodão seguindo o delineamento experimental.....	251
Figura 26 – Degradação de delta-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de algodão seguindo o delineamento experimental.....	251
Figura 27 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre a estabilidade oxidativa das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação.....	259
Figura 28 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre a porcentagem de dímeros e polímeros das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação.....	267

Figura 29 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre o nível de alfa-tocoferol residual das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação.....	275
Figura 30 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre o nível de delta-tocoferol residual das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação.....	283
Figura 31 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre a porcentagem de compostos polares totais das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação.....	291
Figura 32 – Comparação entre os métodos estatístico e “clássico”....	303

Abreviações

AG – Ácidos Graxos

BHA – Butil-hidroxianisol

BHT – Butil-hidroxitolueno

CP – Compostos Polares

DG – Diacilgliceróis

DMPS – Dimetilpolisiloxano, Metil Silicone

GC – “Gas Chromatography” (Cromatografia Gasosa)

HOSO – “High Oleic Sunflower Oil” (Óleo de Girassol Alto Oléico)

HP – Fosfatídios Hidratáveis

HPLC – “High Performance Liquid Chromatography” (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

HPSEC – “High Performance Size Exclusion Chromatography” (Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência)

II – Índice de Iodo

LLL – Trilinoleína

MG – Monoacilgliceróis

NHP – Fosfatídios Não-hidratáveis

OOO – Trioleína

p.a. – para análise

PG – Galato de Propila

PTG – Polímeros de Triglicerídios

q.s.p. – quantidade suficiente para obter o efeito desejado

SO – “Sunflower Oil” (Óleo de Girassol)

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

TGox – Triglicerídios Oxidados

THF – Tetrahidrofurano

Resumo

A fritura é um dos processos mais comuns para o preparo de alimentos, tanto na indústria, como em práticas culinárias domésticas. Análises de gorduras de fritura em diversos países indicam que um número significativo de óleos e gorduras usados ultrapassam o limite de alteração razoável e/ou estabelecido pela legislação.

Dois dos procedimentos analíticos mais utilizados para avaliar a qualidade de óleos e gorduras para fritura são a determinação de compostos polares e de triacilglicerídios poliméricos. Valores para compostos polares na faixa de 25 – 30% e níveis de triacilglicerídios poliméricos de 10 ou 16% têm sido estabelecidos em diferentes legislações como o limite superior para a rejeição de óleos.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de gorduras vegetais hidrogenadas submetidas a altas temperaturas (termoxidação).

Amostras de gorduras parcialmente hidrogenadas de soja e de algodão foram termoxidadas a 180°C por 10 h. Foi determinada a evolução de compostos polares e de triacilglicerídios poliméricos por extração em fase sólida, seguida de HPSEC (“high performance size-exclusion chromatography”), e por HPSEC com injeção direta da amostra. Efeitos sobre a degradação térmica e oxidativa, devidos ao grau de insaturação e à ação de tocoferóis, também foram estudados.

Foi feito um planejamento fatorial de 2ª ordem (planejamento fatorial completo ou composto central rotacional) para cada fonte de gordura, adicionando α e δ -tocoferol a gorduras tratadas com alumina, e os resultados foram analisados utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta.

Na termoxidação das gorduras com seus tocoferóis originais, após 10 h, observou-se a formação de 8,0 a 15,5% dímeros e polímeros nas gorduras de soja, com índices de iodo variando de 60 a 130, e de 8,2 a 16,8% dímeros e

polímeros nas gorduras de algodão, com índices de iodo variando de 60 a 110. Com a retirada dos tocoferóis originais, através do tratamento com alumina, a formação de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, aumentou, encontrando-se de 11,6 a 17,2% para soja e de 10,7 a 19,5% para algodão.

Em todas as gorduras, notou-se uma destruição mais rápida de α e γ -tocoferóis que de β e δ -tocoferóis.

Nas gorduras parcialmente hidrogenadas de soja, os tocoferóis originais degradaram-se mais rapidamente nas amostras mais saturadas. Nas gorduras com adição de tocoferóis, na maioria dos casos, observou-se o contrário.

Nas gorduras com adição de tocoferóis, observou-se que quanto maior o grau de insaturação, maior a formação de dímeros e polímeros e de compostos polares totais, e menor a estabilidade oxidativa, após 10 h de termoxidação. Em geral, os tocoferóis mostraram-se eficazes para reduzir a degradação térmica e oxidativa das gorduras.

Abstract

Frying is one of the most widely used practices in the food industry and in domestic food preparation. Analyses of frying fats in several countries have shown that a significant number of used fats and oils are beyond the alteration limit considered reasonable and/or established by legislation.

Two of the most commonly used analytical procedures to evaluate the quality of frying fats and oils are the determination of polar compounds and of polymeric triacylglycerols. Values of polar compounds in the range of 25 – 30% and levels of polymeric triacylglycerols of 10 or 16% have been established in different regulations as the maximum limit for the rejection of used fats or oils.

The objective of this research was to study the behaviour of partially hydrogenated vegetable fats submitted to high temperatures (thermooxidation).

Samples of partially hydrogenated vegetable fats of two sources – soybean and cottonseed oils – were thermooxidated at 180°C during 10 h. The evolution of polar compounds and of polymeric triacylglycerols was determined by SPE (solid phase extraction), followed by HPSEC (high performance size-exclusion chromatography), and by HPSEC with direct injection of the sample. Effects of the degree of unsaturation and of the addition of tocopherols on thermal and oxidative degradation were also studied.

A second order factorial planning (central composite rotational design) and the Response Surface Methodology were used to define experiments and analyse results.

Soybean blends (iodine values: 60 – 130) with their native tocopherols presented levels of 8.0 – 15.5% dimers and polymers, after 10 h under thermooxidation conditions. When tocopherol-stripped, these levels increased to 11.6 – 17.2%.

Cottonseed blends (iodine values: 60 – 110) with their native tocopherols presented levels of 8.2 – 16.5% dimers and polymers, after 10 h under thermoxidation conditions. When tocopherol-stripped, these levels increased to 10.7 – 19.5%.

Destruction of α and γ -tocopherols was greater than that of β and δ -tocopherols.

In partially hydrogenated soybean fats, the degradation rate of native tocopherols was greater in the more saturated samples. In the fats with added tocopherols, the opposite was observed in most cases.

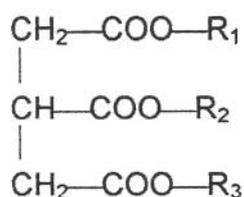
For the fats with added tocopherols, the higher the degree of unsaturation, the greater the formation of dimers and polymers and of total polar compounds, and the lower the oxidative stability, after 10 h under thermoxidation conditions. In general, tocopherols were effective to reduce thermal and oxidative degradation of fats.

1. Introdução e Justificativa

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são substâncias que se caracterizam pela baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos. São compostos basicamente por triacilgliceróis (cerca de 97,0%), cuja estrutura pode ser vista na Figura 1, e, em menores quantidades, por fosfolipídios, esteróis, vitaminas, pigmentos, tocoferóis, ácidos graxos livres, carotenóides, hidrocarbonetos, traços de metais (que juntos somam em média 3,0%). O estado físico diferencia um óleo de uma gordura, pois à temperatura ambiente os óleos apresentam-se no estado líquido e as gorduras apresentam-se no estado sólido (BOBBIO, 1989).



onde R₁, R₂ e R₃ são ácidos graxos.

Figura 1 – Estrutura dos triacilgliceróis

Os óleos e gorduras são alimentos fundamentais da dieta e, além de constituir a principal fonte energética do organismo, fornecendo 9 kcal/g (comparadas às 4 kcal/g de carboidratos e proteínas), aportam elementos indispensáveis, como vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K), ácidos graxos essenciais (linoléico e linolênico), esteróides precursores de hormônios, etc., necessários para o correto funcionamento do organismo e, ainda, são responsáveis pela palatabilidade e aroma dos alimentos (RUIZ-MÉNDEZ, 1993).

Nos Estados Unidos, o *National Research Council* do *National Academy of Sciences*, a *American Heart Association* e as *Dietary Guidelines* de 1990 do USDA/HHS recomendaram que as calorias fornecidas por óleos e gorduras na dieta de americanos saudáveis maiores de 2 anos se limitassem a 30% das calorias totais da dieta (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE OILS, 1994).

1.1.1.1 Classificação de Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras podem ser classificados, de acordo com sua origem, em animais e vegetais. Os óleos vegetais representam o grupo de maior volume e diversidade.

Os óleos e gorduras vegetais são geralmente classificados em grupos de acordo com sua composição em ácidos graxos, dentre os quais encontram-se os óleos ricos em ácido linolênico (C18:3), como o óleo de soja, e os óleos ricos em ácido linoléico (C18:2), como o óleo de algodão (WEISS, 1983).

1.1.1.2 Produção – Dados Estatísticos

A produção anual mundial de óleos e gorduras supera 120 milhões de toneladas, como pode ser visto na Tabela 1 (FAO, 2001). Um grande número de óleos e gorduras encontra-se disponível para uso comercial. Eles podem ser divididos em diferentes categorias de acordo com sua fonte. As principais fontes incluem 4 gorduras animais (manteiga, banha, sebo, e de peixe, perfazendo aproximadamente 26% do total) e 11 óleos vegetais (soja, algodão, milho, palma, palmiste, coco, oliva, colza, girassol, amendoim, linhaça, perfazendo aproximadamente 74%). A maior parte dos óleos e gorduras é consumida em alimentação humana (80%) e o restante utilizado em alimentação animal (6%) ou para a produção de oleoquímicos (14%). Os lipídios produzidos, seja por uma planta ou por um animal, podem não encontrar-se na forma ideal para o uso

humano e o produto natural deverá ser modificado. Isto tem sido realidade neste último século e talvez a maior parte dos lipídios que utilizamos tem sido modificada de alguma forma. Alterações podem ser feitas através de processos tecnológicos de fabricação, como refino, hidrogenação, fracionamento e interesterificação, ou por modificações genéticas (GUNSTONE, 1998).

Tabela 1 – Produção mundial de óleos vegetais e gorduras animais em 1999 (Mt)

<i>Produção mundial em 1999 (Mt)</i>	
Óleos vegetais	89.839.318
Gorduras animais	31.314.983
Total	121.154.301

Fonte: FAO (2001).

A produção de óleos e gorduras no Brasil, em 1999, foi de 5.516.393 Mt, divididas em 4.645.191 Mt óleos vegetais (84%) e 871.202 Mt gorduras animais (16%). O Brasil é o sétimo maior produtor de óleos vegetais, ficando atrás da Malásia, Estados Unidos, China, Indonésia, Índia e Argentina, e o oitavo maior produtor de gorduras animais, depois dos Estados Unidos, China, Alemanha, Índia, França, Federação Russa e Canadá, como pode ser observado nas Tabelas 2 e 3 (FAO, 2001).

Tabela 2 – Produção de óleos vegetais nos principais países produtores em 1999 (Mt)

<i>País</i>	<i>Produção de óleos vegetais (Mt)</i>
Malásia	12.104.112
Estados Unidos	10.852.497
China	9.223.009
Indonésia	7.734.343
Índia	6.188.702
Argentina	5.749.197
Brasil	4.645.191

Fonte: FAO (2001).

Tabela 3 – Produção de gorduras animais nos principais países produtores em 1999 (Mt)

<i>País</i>	<i>Produção de gorduras animais (Mt)</i>
Estados Unidos	6.993.546
China	2.935.380
Alemanha	2.216.284
Índia	1.984.762
França	1.249.923
Federação Russa	1.209.712
Canadá	979.034
Brasil	871.202

Fonte: FAO (2001).

1.1.2 Óleo de Soja

A soja é um dos cultivos mais antigos da humanidade e é cultivada na China desde 2.338 A.C. Subseqüentemente, tem sido cultivada na Ásia, Europa e América. A produção comercial de soja (*Glycine max*) começou a se expandir significativamente no início dos anos 1940, particularmente nos Estados Unidos, e é hoje a principal cultura de oleaginosa. É cultivada em mais de 50 países, notavelmente nos Estados Unidos, China, Brasil e Argentina (GUNSTONE et al., 1994).

1.1.2.1 Composição

O óleo de soja é obtido das sementes da leguminosa *Glycine max*, com teor de óleo médio de 20% (base seca) (SONNTAG, 1979b; GUNSTONE et al., 1994). Na Tabela 4, encontram-se sua composição em ácidos graxos e algumas constantes analíticas.

Tabela 4 – Composição em ácidos graxos e constantes analíticas do óleo de soja

Composição em ácidos graxos

Ácido láurico, C12:0 (%)	0 – 0,1
Ácido mirístico, C14:0 (%)	0 – 0,2
Ácido palmítico, C16:0 (%)	9,7 – 13,3
Ácido palmitoléico, C16:1 (%)	0 – 0,2
Ácido esteárico, C18:0 (%)	3,0 – 5,4
Ácido oléico, C18:1 (%)	17,7 – 25,1
Ácido linoléico, C18:2 (%)	49,8 – 57,1
Ácido linolênico, C18:3 (%)	5,5 – 9,5
Ácido araquídico, C20:0 (%)	0,1 – 0,6
Ácido gadoléico, C20:1 (%)	0 – 0,3
Ácido behênico, C22:0 (%)	0,3 – 0,7
Ácido erúcido, C22:1 (%)	0 – 0,3
Ácido lignocérico, C24:0 (%)	0 – 0,4

Constantes analíticas

Densidade relativa, d_{20}^{20}	0,919 – 0,925
Índice de refração, n_D^{40}	1,466 – 1,470
Índice de iodo	124 – 139
Índice de saponificação	189 – 195
Matéria insaponificável (%)	≤ 1,5

Fonte: AOCS (1996).

A composição em ácidos graxos pode variar com a espécie, condições climáticas, local de plantio (MORTON, 1998).

Na Tabela 5, pode-se observar níveis típicos de alguns componentes minoritários do óleo de soja. Muitos destes compostos são pelo menos parcialmente removidos durante o processo de refino, nas etapas de neutralização, clarificação e desodorização.

Tabela 5 – Alguns componentes minoritários do óleo de soja

Tocoferóis (totais)	601 – 3.363 mg/kg
α -Tocoferol	9 – 352 mg/kg
β -Tocoferol	0 – 36 mg/kg
γ -Tocoferol	89 – 2307 mg/kg
δ -Tocoferol	154 – 932 mg/kg
Esteróis totais	1.837 – 4.089 mg/kg
Clorofila*	1.500 μ g/kg
Hidrocarbonetos*	300 mg/kg (150 mg/kg esqualeno)
Álcoois triterpênicos*	600 mg/kg

Fonte: AOCS (1996); *GUNSTONE et al. (1994).

Os tocoferóis naturais do óleo de soja estão geralmente presentes no óleo refinado em concentrações que variam de 600 a 1000 mg/kg de óleo. Um óleo refinado, analisado por cromatografia em camada delgada (TLC), apresentou as seguintes distribuições (em mg/kg de óleo): α -tocoferol, 116; β -tocoferol, 34; γ -tocoferol, 737; δ -tocoferol, 275. Apesar da quantidade relativamente alta de antioxidantes naturais presentes no óleo, o teor de ácido linolênico, normalmente entre 5 e 9%, não confere ao óleo de soja uma estabilidade oxidativa completamente aceitável (SONNTAG, 1979b).

1.1.2.2 Extração e Refino

1.1.2.2.1 Extração

O óleo de soja bruto pode ser obtido do grão de soja por prensa, mas normalmente é obtido por extração com solvente.

O processo de extração, como o próprio nome diz, visa extrair o óleo dos grãos, consistindo de quatro etapas: preparação, extração, recuperação do solvente da miscela e dessolventização/ tostagem do farelo (WOERFEL, 1995).

Na preparação, os grãos de soja são limpos passando por separadores magnéticos e peneiras; quebrados em pedaços pela ação de pares de rolos ranhurados; e, opcionalmente, separados das cascas em peneiras separadoras com sucção. Os grãos em pedaços são acondicionados a temperatura e umidade específicas, e depois laminados em pares de rolos com superfícies lisas. As lâminas são extrusadas em equipamentos denominados "expanders", para aumentar o rendimento da extração por solventes (MORETTI, 1995).

A extração por solvente é uma operação de difusão em que o solvente (hexana) dissolve seletivamente componentes miscíveis (óleo). O extrator fornece o meio de contato físico entre o solvente e os sólidos (soja acondicionada). O contato pode ser feito por imersão dos sólidos no solvente, percolação do solvente através de um leito de sólidos, ou uma combinação das duas (WOERFEL, 1995).

Da extração resultam uma fase sólida (farelo) e outra líquida (miscela = óleo + solvente). O solvente é separado do óleo na miscela por evaporação, recuperando-se o solvente para reutilização (WOERFEL, 1995). O farelo embebido em hexana também é dessolventizado e tostado (cozido, seco, resfriado e moído), preparando-se para o uso final em alimentação animal, principalmente (WITTE, 1995).

Óleo de boa qualidade é de cor âmbar claro com teor de ácidos graxos livres de aproximadamente 0,5%. O óleo de grãos danificados é mais escuro,

possui teores maiores de ácidos graxos livres e de lipídios modificados e é mais difícil de clarificar. O farelo residual é uma fonte importante de alimentação animal e sua utilização em nutrição humana vem aumentando (GUNSTONE et al., 1994).

1.1.2.2.2 Processo de Refino

O processo de refino, necessário para a obtenção de óleo de soja comestível, é composto das seguintes etapas: degomagem, neutralização, clarificação ou branqueamento e desodorização.

a) Degomagem

A degomagem é o processo de remoção de fosfatídios do óleo bruto. Os fosfatídios são também denominados gomas e lecitina. Lecitina é o nome comum para a fosfatidilcolina. O óleo de soja é a principal fonte de lecitina comercial, por ter quantidade elevada de gomas e por ser o óleo de maior produção no mundo (ERICKSON, 1995a).

O óleo bruto é degomado pela adição controlada de água (2%), que precipita o fosfatídio hidratável (1,5 – 2,5%) fornecendo um sub-produto de alto valor (GUNSTONE et al. 1994). A água é adicionada ao óleo aquecido a 70°C; mistura-se vigorosamente por 30 a 60 minutos e separam-se as gomas por decantação ou centrifugação (ERICKSON, 1995a).

A degomagem do óleo de soja é realizada para:

- Produzir lecitina
- Preparar o óleo degomado para estocagem ou transporte
- Preparar o óleo degomado para o refino físico ou químico (cáustico)

O processo de degomagem é simples, mas a qualidade do óleo bruto têm influência sobre sua eficácia. Os fosfatídios no óleo bruto existem nas formas hidratável (HP) ou não-hidratável (NHP). Os HP são removidos facilmente pela adição de água, enquanto que os NHP são pouco afetados pela água e tendem a ser mais lipossolúveis. Os NHP são geralmente considerados como sais de cálcio e magnésio de ácidos fosfatídicos formados pela ação enzimática de fosfolipases liberadas por danos à estrutura celular do grão de soja (ERICKSON, 1995a). Os NHP deverão ser eliminados na planta de refino através de mistura intensa do óleo com uma solução ácida concentrada, geralmente de ácido fosfórico. O ácido fosfórico atua como seqüestrante do íon metálico ligado aos NHP, possibilitando sua hidratação (WIEDERMANN, 1981). Os NHP reduzem a tensão interfacial do óleo com o ar atmosférico, aumentando o nível de oxidação. Recomenda-se a degomagem de óleos brutos a níveis abaixo de 10 mg/kg de fósforo (GUPTA, 1993).

Óleo de soja de qualidade normal que provém de extração convencional por solvente terá aproximadamente 90% HP e 10% NHP, e seu conteúdo total de fosfatídios variará de 1,1 a 3,2% (ERICKSON, 1995a).

Os ácidos graxos livres presentes no óleo bruto (0,5 a 1,0% em óleo de soja bruto de boa qualidade) serão reduzidos em 20 a 40% no óleo degomado (ERICKSON, 1995a).

b) Neutralização

O processo de neutralização ou desadificação, é também denominado refino cáustico ou refino físico, dependendo do processo utilizado. Às vezes, há confusão pois o termo refino também é utilizado para descrever todo o processo envolvido na produção de óleo comestível a partir de óleo bruto.

No refino cáustico, os ácidos graxos livres são neutralizados pela adição de uma solução aquosa alcalina (geralmente hidróxido de soja), formando sabões

(borra) que são retirados pela passagem por centrífugas de alta rotação (WIEDERMANN, 1981). Os sabões residuais são retirados na etapa de lavagem com água quente, agitação e centrifugação. Finalmente, o óleo neutro é seco sob vácuo (CARR, 1976).

Os sabões (borra) também adsorvem pigmentos e precipitam gomas ou substâncias mucilaginosas presentes nos óleos brutos (ERICKSON, 1995b).

O refino físico não é um processo novo e foi originalmente utilizado em óleos e gorduras com níveis elevados de ácidos graxos livres e conteúdos baixos de gomas, como óleo de palma, sebo e as gorduras láuricas (de palmiste e de coco, p.ex.). O processo é o mesmo que o da desodorização (ERICKSON, 1995b).

A neutralização é a etapa mais importante no processo de refino de óleos comestíveis. Um óleo incorretamente neutralizado apresentará problemas nos passos subsequentes de branqueamento e desodorização, e nas operações de conversão de hidrogenação e interesterificação (JOHNSON, 1997).

c) Clarificação ou branqueamento

O propósito inicial da clarificação ou branqueamento, como o próprio nome diz, era o de reduzir o nível de pigmentos do óleo. Como no óleo de soja a cor não é um grande problema, exceto nos casos esporádicos e pouco freqüentes da ocorrência de níveis elevados de clorofila, os principais objetivos do processo passaram a ser, em ordem de importância:

- Decomposição de peróxidos
- Remoção ou alteração de produtos de oxidação
- Remoção de traços de fosfatídios (gomas) e sabões
- Redução do conteúdo de metais

- Remoção de pigmentos

No processo de clarificação ou branqueamento, o óleo neutralizado é misturado com a dosagem apropriada (geralmente de 0,3 a 0,6%) de terra clarificante, aquecido e depois filtrado (ERICKSON, 1995c).

d) Desodorização

A desodorização é um processo de destilação, onde vapor é injetado no óleo de soja clarificado, sob vácuo e temperatura suficientemente elevada para vaporizar os ácidos graxos livres e compostos odoríferos (ZEHNDER, 1995).

O objetivo principal da desodorização é a remoção de compostos responsáveis por odores e sabores indesejáveis, como ácidos graxos livres residuais (especialmente os de baixo peso molecular), aldeídos, cetonas e álcoois (JOHNSON, 1997).

As condições normalmente utilizadas no processo de desodorização de óleo de soja encontram-se descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições utilizadas na desodorização de óleo de soja

Pressão absoluta	1 – 6 mmHg
Temperatura	252 – 266°C
Tempo de retenção à temperatura	15 – 60 min.
Vapor de arraste como % em peso do óleo	1 – 3%

Fonte: ZEHNDER (1995).

A temperatura é a principal variável do processo, e também responsável pela decomposição térmica dos carotenóides, resultando no “branqueamento térmico” do óleo de soja (ZEHDER, 1995).

Na desodorização, também pode ser removida parte da matéria insaponificável, menos volátil, como tocoferóis e esteróis, cujos teores, dependendo das condições empregadas, podem ser reduzidos a 30 – 60% dos valores iniciais (MATTIL, 1964).

GUPTA (1993) sugeriu que o óleo de soja desodorizado fosse resfriado rapidamente até temperatura menor que 149°C, ainda sob vácuo, para evitar a formação de dímeros e polímeros, entre outros compostos, e então estocado ou transportado sob atmosfera de nitrogênio.

Durante cada etapa do processamento de óleo de soja, o teor de tocoferóis decresce. A exposição do óleo a condições abusivas, pela exposição ao ar ou calor, podem reduzir o teor de tocoferóis por oxidação ou polimerização. O teor de tocoferóis também pode ser drasticamente reduzido durante a desodorização, pois os tocoferóis são voláteis nestas condições (SLEETER, 1981).

SLEETER (1981) analisou as perdas de tocoferóis nas várias etapas de processamento do óleo de soja, e observou que um óleo de soja bruto com 1132 mg/kg tocoferóis totais apresentou perdas de 1,4, 11,9, 23,8 e 35,9% após as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, respectivamente, sendo o teor de tocoferóis totais do óleo refinado 726 mg/kg.

Como os tocoferóis são antioxidantes naturais eficazes, condições ótimas de processamento são aquelas que retêm estes compostos na sua forma ativa (SLEETER, 1981).

1.1.2.3 Produção – Dados Estatísticos

A produção mundial de soja em grão em 1999 foi de 157.307.765 Mt. No mesmo ano, o Brasil produziu 30.901.100 Mt de soja em grão, como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Produção mundial e dos principais países produtores de soja em grão em 1999 (Mt)

	<i>Produção em 1999 (Mt)</i>	<i>Percentual da produção mundial</i>
Mundo	157.307.765	
Estados Unidos	72.223.000	46%
Brasil	30.901.100	20%
Argentina	20.000.000	13%
China	14.245.352	9%

Fonte: FAO (2001).

Segundo a ABIOVE (2001), o Brasil é responsável por cerca de 22% da produção mundial de soja. O país é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, farelo e óleo de soja.

No Brasil, segundo o IBGE (2001), em junho de 2001 a área plantada de soja era de 13.738.469 ha, aproximadamente 29,4% do total dos produtos agrícolas. A soja é o principal cultivo, em área plantada no Brasil, seguida pelo milho, cana-de-açúcar, feijão e arroz.

O complexo de soja é um dos principais itens da Balança Comercial Brasileira, com uma exportação esperada de US\$ 4,8 bilhões em 2001. Estima-se que a produção de soja alcance 50 milhões de toneladas em 2006 (ABIOVE, 2001).

A produção anual mundial de óleo de soja foi de 23.772.751 Mt em 1999. No mesmo ano, o Brasil produziu 4.106.000 Mt, sendo o segundo produtor mundial de óleo de soja, depois dos Estados Unidos (FAO, 2001), como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Produção mundial e dos principais países produtores de óleo de soja em 1999 (Mt)

	<i>Produção em 1999 (Mt)</i>	<i>Percentual da produção mundial</i>
Mundo	23.772.751	
Estados Unidos	8.200.000	34%
Brasil	4.106.000	17%
Argentina	3.093.400	13%
China	1.626.300	7%

Fonte: FAO (2001).

Na Tabela 9, abaixo, encontram-se dados de produção, importação, exportação e consumo interno de óleo e farelo de soja no Brasil, referentes à safra de 2000/2001 (de fevereiro a janeiro).

Tabela 9 – Produção, importação, exportação e consumo interno (1000 toneladas) de óleo e farelo de soja no Brasil, safra 2000/2001 (fev./jan.)

	<i>Óleo de Soja</i>	<i>Farelo de Soja</i>
Produção	4.111	16.831
Importação	111	119
Exportação	1.148	9.861
Consumo Interno	3.015	7.066

Fonte: ABIOVE (2001).

Na Tabela 10, encontram-se a produção de soja em grão e de óleo de soja no Brasil nos anos de 1995 a 1999, permitindo visualizar sua evolução nesses cinco anos.

Tabela 10 – Produção de soja em grão e de óleo de soja no Brasil nos anos de 1995 a 1999 (Mt)

<i>Ano</i>	<i>Soja em Grão (Mt)</i>	<i>Óleo de Soja (Mt)</i>
1995	25.682.640	3.875.376
1996	23.155.270	3.861.000
1997	26.391.450	3.544.000
1998	31.307.440	4.163.000
1999	30.901.100	4.106.000

Fonte: FAO (2001).

As empresas de óleos vegetais fabricam também diversos produtos voltados ao mercado de alimentos: gorduras, margarinas/ cremes vegetais, lecitinas, tocoferol, proteínas e farinhas (ABIOVE, 2001).

1.1.3 Óleo de Algodão

O algodão tem sido cultivado desde a antigüidade. Existem numerosas variedades e espécies, variando em tamanho de plantas de 25 cm de altura até algumas do tamanho de pequenas árvores. Existem dois grupos principais: o algodão Americano ou do Novo Mundo e o algodão Asiático ou do Velho Mundo. A maioria das variedades cultivadas são anuais (GUNSTONE et al., 1994).

1.1.3.1 Composição

O óleo de algodão é obtido das sementes de *Gossypium hirsutum* (americano) ou *Gossypium barbadense* (egípcio). A semente inteira contém 15 – 24% de óleo, e o caroço aproximadamente 30 – 38% (SONNTAG, 1979b). Na Tabela 11, encontram-se sua composição em ácidos graxos e algumas constantes analíticas.

Tabela 11 – Composição em ácidos graxos e constantes analíticas do óleo de algodão

Composição em ácidos graxos

Ácido láurico, C12:0 (%)	0,0 – 0,2
Ácido mirístico, C14:0 (%)	0,6 – 1,0
Ácido palmítico, C16:0 (%)	21,4 – 26,4
Ácido palmitoléico, C16:1 (%)	0,0 – 1,2
Ácido esteárico, C18:0 (%)	2,1 – 3,3
Ácido oléico, C18:1 (%)	14,7 – 21,7
Ácido linoléico, C18:2 (%)	46,7 – 58,2
Ácido linolênico, C18:3 (%)	0,0 – 0,4
Ácido araquídico, C20:0 (%)	0,2 – 0,5
Ácido gadoléico, C20:1 (%)	0,0 – 0,1
Ácido eicosadienóico, C20:2 (%)	0,0 – 0,1
Ácido behênico, C22:0 (%)	0,0 – 0,6
Ácido erúcico, C22:1 (%)	0,0 – 0,3
Ácido lignocérico, C24:0 (%)	0,0 – 0,1

Constantes analíticas

Densidade relativa, d_{20}^{20}	0,918 – 0,926
Índice de refração, n_D^{40}	1,458 – 1,466
Índice de iodo	100 – 115
Índice de saponificação	189 – 198
Matéria insaponificável (%)	< 2

Fonte: AOCS (1996).

A Tabela 12 apresenta os teores de tocoferóis e esteróis do óleo de algodão.

Tabela 12 – Alguns componentes minoritários do óleo de algodão

Tocoferóis (totais)	389 – 1.185 mg/kg
α -Tocoferol	136 – 674 mg/kg
β -Tocoferol	0 – 29 mg/kg
γ -Tocoferol	138 – 746 mg/kg
δ -Tocoferol	0 – 21 mg/kg
Esteróis totais	2.690 – 6.425 mg/kg

Fonte: AOCS (1996).

Os tocoferóis no óleo bruto de algodão, como ocorre com outros óleos, são parcialmente removidos durante o refino. Isto, juntamente com a remoção de gossipol e compostos fenólicos relacionados com atividade antioxidante, é provavelmente o motivo para a estabilidade oxidativa relativamente baixa do óleo de algodão, mas isto é provavelmente só uma parte da explicação. Óleos de algodão refinados ainda possuem 74 – 94 mg/kg de tocoferóis (GUNSTONE et al., 1994).

1.1.3.2 Extração e Refino

Os processos de extração e refino do óleo de algodão seguem basicamente as mesmas etapas já descritas para o óleo de soja, com a inclusão da etapa de *winterização*.

O óleo de algodão é um sub-produto do cultivo do algodão. O algodão envolve a semente e podem ser encontradas até 40 sementes em uma única bola de algodão (GUNSTONE et al., 1994).

O óleo é extraído por prensagem ou, cada vez mais, por extração com solvente. O óleo bruto possui forte odor e sabor e uma coloração marrom-avermelhada escura. O teor de ácidos graxos livres do óleo depende das condições de colheita e do teor de umidade da semente: um óleo bruto de boa qualidade tem ácidos graxos livres de 0,5 – 1% (GUNSTONE et al., 1994).

O óleo bruto de algodão contém vários componentes minoritários (aproximadamente 2%). Estes incluem gossipol (um pigmento amarelo, tóxico para certos animais), fosfolipídios, esteróis, carboidratos, pigmentos e hidrocarbonetos, principalmente esqualeno (0,004 – 0,012%) (GUNSTONE et al., 1994). O óleo é refinado para torná-lo próprio para o consumo humano.

A neutralização do óleo de algodão deve ser realizada com especial atenção para obter uma remoção adequada do gossipol e óleo baixo em cor vermelha. Por razões ainda não elucidadas, o gossipol é adsorvido aos sabões, mesmo sendo insaponificável (JOHNSON, 1997).

SLOVER et al. (1969), citados por SONNTAG (1979b), encontraram os seguintes níveis de tocoferóis em uma amostra comercial de óleo de algodão refinado: 320 mg/kg α -tocoferol e 313 mg/kg γ -tocoferol. Dependendo das condições utilizadas no refino, os teores de tocoferóis do óleo de algodão bruto podem ser reduzidos em 25-40% (SONNTAG, 1979b).

A *winterização* do óleo de algodão consiste no resfriamento do óleo branqueado até 4 a 7°C em trocadores de calor contínuos, com posterior agitação lenta. Após vários dias, para permitir o crescimento dos cristais, estes são removidos por filtração ou centrifugação. Os cristais são compostos dos triglicerídios mais saturados que provocam a turvação do óleo quando estocado a temperaturas de refrigeração, e tornam o óleo não-*winterizado* inadequado para uso como óleo para salada ou em maionese (haveria “quebra” da emulsão com a formação de cristais). O óleo *winterizado* é então deodorizado (JOHNSON, 1997).

O óleo de algodão é reconhecido por seu sabor característico suave, de amêndoa, considerado padrão quando comparado a outros óleos em relação aos atributos odor e sabor (KING et al., 1989).

WARNER et al. (1994) avaliaram a estabilidade de óleo de algodão em fritura, comparando-o a óleos de soja, girassol (convencional e alto-oléico) e canola e observaram menor intensidade de odor no ambiente com os óleos de algodão e girassol alto-oléico.

Embora o óleo de algodão refinado possua aproximadamente 300 mg/kg α -tocoferol, este óleo não é especialmente estável à oxidação, sendo que amostras normais têm valores de AOM (97°C) de aproximadamente 3 horas (BERGER et al., 1970, citados por SONNTAG, 1979b).

O óleo refinado é utilizado principalmente para fins alimentícios, na produção de margarinas e “shortenings”, como óleo para frituras ou para saladas (GUNSTONE et al., 1994).

O óleo de algodão não possui teores elevados de ácido linolênico (C18:3), como o óleo de soja. Por não desenvolver odor a peixe durante a fritura, como o óleo de soja, é preferido para esta aplicação, junto com óleos de amendoim ou de milho (WEISS, 1983).

A National Cottonseed Products Association (NPCA, 2001a), que promove o uso do óleo de algodão, afirma que este óleo ressalta, ao invés de mascarar, os

sabores naturais dos alimentos. Seu sabor neutro o torna perfeito para a fritura de frutos do mar, *snacks* e culinária oriental. O óleo de algodão permanece fresco por mais tempo, na fritadeira ou em produtos na prateleira. O sabor do óleo de algodão não deteriora ou “reverte” tanto quanto o de outros óleos quando utilizado em temperaturas elevadas.

1.1.3.3 Produção – Dados Estatísticos

A produção mundial de algodão em 1999 foi de 33.305.366 Mt. No mesmo ano, o Brasil produziu 890.000 Mt de algodão, como pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13 – Produção mundial e dos principais países produtores de algodão em 1999 (Mt)

	<i>Produção em 1999 (Mt)</i>	<i>Percentual da produção mundial</i>
Mundo	33.305.366	
China	7.658.000	23%
Estados Unidos	5.764.000	17%
Índia	4.115.000	12%
Paquistão	3.823.624	11%
Uzbequistão	2.220.000	7%
Turquia	1.360.000	4%
Austrália	983.000	3%
Brasil	890.000	3%

Fonte: FAO (2001).

No Brasil, segundo o IBGE (2001), em junho de 2001 a área plantada de algodão herbáceo era de 871.804 ha, aproximadamente 1,9% do total dos produtos agrícolas.

A produção anual mundial de óleo de algodão foi de 3.741.536 Mt em 1999. No mesmo ano, o Brasil produziu 135.900 Mt, sendo o sétimo produtor mundial de óleo de algodão, depois da China, Índia, Estados Unidos, Uzbequistão, Paquistão e Turquia (FAO, 2001), como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14 – Produção mundial e dos principais países produtores de óleo de algodão em 1999 (Mt)

	<i>Produção em 1999 (Mt)</i>	<i>Percentual da produção mundial</i>
Mundo	3.741.536	
China	952.000	25%
Índia	510.000	14%
Estados Unidos	377.000	10%
Uzbequistão	324.000	9%
Paquistão	305.600	8%
Turquia	238.740	6%
Brasil	135.900	4%
Turkmenistão	90.000	2%
Austrália	87.692	2%

Fonte: FAO (2001).

Na Tabela 15, encontram-se a produção de algodão e de óleo de algodão no Brasil nos anos de 1995 a 1999, permitindo visualizar sua evolução nesses cinco anos.

Tabela 15 – Produção de algodão e de óleo de algodão no Brasil nos anos de 1995 a 1999 (Mt)

Ano	<i>Algodão (Mt)</i>	<i>Óleo de Algodão (Mt)</i>
1995	914.000	113.300
1996	601.000	89.600
1997	518.000	83.200
1998	739.000	108.100
1999	890.000	135.900

Fonte: FAO (2001).

1.1.4 Estabilização de Óleos e Gorduras

Existem métodos para proteger óleos e gorduras contra a deterioração oxidativa nas operações unitárias do processo de refino e na estocagem, como: o uso de temperaturas baixas, vácuo, gás inerte, etc. e a não exposição à luz e metais pró-oxidantes, por exemplo (ERICKSON & LIST, 1985).

Há também outros métodos para aumentar a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Neste trabalho serão discutidos especificamente a hidrogenação e o uso de aditivos.

1.1.4.1 Hidrogenação

Além de possibilitar a obtenção de gorduras sólidas e semi-sólidas, a partir de óleos líquidos, para uso na formulação de margarinas e *shortenings*, a hidrogenação é também uma maneira de aumentar a estabilidade do óleo, reduzindo as insaturações que são os sítios reativos para a reação com oxigênio (ERICKSON & LIST, 1985).

Processos como a hidrogenação aumentam a estabilidade oxidativa alterando a composição dos óleos (BARRERA-ARELLANO, 1993).

1.1.4.1.1 Histórico

Em 1897, Sabatier e Senderens demonstraram que compostos olefínicos poderiam ser reduzidos com hidrogênio na presença de níquel ou outro catalisador metálico (GUNSTONE, 1998). Em 1902, W. Normann desenvolveu um processo para converter óleo líquido em gordura sólida, baseado na hidrogenação de triacilglicerídios insaturados utilizando níquel como catalisador, e designado de “endurecimento de gorduras”. Desde então, a hidrogenação parcial tem se desenvolvido como um processo muito utilizado para modificar óleos líquidos de sementes de oleaginosas e de peixe. Mais de 4 milhões de toneladas/ ano são produzidas no mundo por hidrogenação; a maior parte é consumida como alimento (BELITZ & GROSCH, 1987).

1.1.4.1.2 Processo

A hidrogenação é o tratamento dado aos óleos e gorduras com gás hidrogênio na presença de um catalisador. A reação é considerada “heterogênea” por envolver três fases distintas (líquido, gás e sólido). É uma reação exotérmica, com o aumento de 1,7°C por unidade de diminuição do índice de iodo (JOHNSON, 1997).

O hidrogênio reage com as duplas ligações carbono-carbono, saturando-as. Outros fenômenos ocorrem simultaneamente com o resultado visível do endurecimento do óleo ou gordura (WEISS, 1983).

A adição de hidrogênio às duplas ligações transforma ácidos graxos mais insaturados em menos insaturados e, eventualmente, em ácidos graxos saturados (C18:3 → C18:2 → C18:1 → C18:0). A proporção de cada ácido graxo no produto final dependerá de diversos fatores como: a extensão da hidrogenação; temperatura, pressão e agitação utilizados no processo; tipo e concentração do catalisador da reação (GARIBAY M., 1981). Pode-se chegar até a produção de gorduras completamente hidrogenadas, com a eliminação total das duplas ligações, mas a textura é dura e quebradiça (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE OILS, 1994).

A hidrogenação é uma série extremamente complexa de reações de saturação e isomerização das duplas ligações dos ácidos graxos insaturados. Durante o processo de hidrogenação, não há apenas a adição de hidrogênio às duplas ligações, mas também ocorre a migração e isomerização geométrica das duplas ligações (NAGLIC & SMIDOVNIK, 1997).

Dois tipos de isomerização ocorrem espontaneamente durante a hidrogenação: geométrica e de posição. Apenas a extensão em que ocorre a isomerização pode ser afetada pelas condições do processo e seleção do catalisador. A isomerização geométrica se refere à conversão de duplas ligações *cis* em duplas ligações *trans*. A isomerização de posição se refere à mudança de posição da dupla ligação dentro da cadeia do ácido graxo. Quantidade insuficiente de hidrogênio sobre o catalisador promove a formação de isômeros. Se a hidrogenação ocorre em condições de pressão elevada, temperatura baixa, agitação elevada e baixos níveis de catalisador, o catalisador é mais saturado e coberto por átomos de hidrogênio livres, a formação de isômeros geométricos e de posição é baixa (JOHNSON, 1997).

Impurezas como sabões, gomas, enxofre, magnésio, potássio, cromo, zinco e mercúrio podem “envenenar” o catalisador, reduzindo sua atividade. As etapas de refino devem ser efetuadas corretamente para removê-las (JOHNSON, 1997).

O óleo a ser hidrogenado, previamente desaerado, é transferido para o reator onde é feito seu aquecimento sob vácuo até a temperatura inicial da reação, quando então adiciona-se o catalisador e em seguida permite-se a pressurização com H₂, sob agitação constante. Como a reação é exotérmica, ao atingir-se a temperatura pretendida para a reação, água para resfriamento é passada através da serpentina imersa no óleo dentro do reator (EDVARSON & IRANDOUST, 1994).

O controle da reação de hidrogenação pode ser feito através de vários parâmetros, entre os quais: índice de refração, índice de iodo, ponto de fusão, curva de sólidos e cromatografia gasosa. Após a reação ter alcançado seu ponto final, suspende-se a adição de hidrogênio, coloca-se o reator sob vácuo e resfria-se a gordura parcialmente hidrogenada até cerca de 100°C. A gordura é então filtrada para retirada do catalisador. A gordura passa por um processo de adsorção do níquel residual por terras ativadas e uma nova filtração, para então ser resfriada até temperatura adequada para estocagem (PATTERSON, 1983).

Após a filtração da gordura, está pronto para ser desodorizado. Não se recomenda inverter a ordem pois a hidrogenação infere à gordura um sabor característico indesejável (GARIBAY M., 1981).

As principais variáveis do processo de hidrogenação são: temperatura, pressão de hidrogênio, concentração do catalisador e agitação. Os efeitos do aumento de cada uma destas variáveis estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16 – Efeito das condições de hidrogenação

<i>Aumento na</i>	<i>Resulta em</i>
Temperatura	Aumento na seletividade Aumento na formação de <i>trans</i> Aumento na taxa de hidrogenação
Pressão de hidrogênio	Diminuição na seletividade Diminuição na formação de <i>trans</i> Aumento na taxa de hidrogenação
Concentração do catalisador	Aumento na seletividade Aumento na formação de <i>trans</i> Aumento na taxa de hidrogenação
Agitação	Diminuição na seletividade Diminuição na formação de <i>trans</i> Aumento na taxa de hidrogenação

Fonte: ERICKSON & ERICKSON (1995).

Na Tabela 17, encontram-se alguns valores típicos para as principais variáveis do processo no caso de hidrogenação seletiva e não-seletiva.

Tabela 17 – Condições de processo seletivas e não-seletivas

<i>Variável</i>	<i>Processo Seletivo</i>	<i>Processo Não-Seletivo</i>
Temperatura	Alta: 170°C	Baixa: 120°C
Pressão de hidrogênio	Baixa: 1 atm	Alta: 3 - ? atm
Agitação	Baixa	Alta
Concentração do catalisador	Alta: 0,05% (níquel)	Baixa: 0,02% (níquel)
Ácidos graxos trans	Altos	Baixos
Catalisador seletivo	Sim	Não

Fonte: ERICKSON & ERICKSON (1995).

Pela reação com hidrogênio na presença de um catalisador heterogêneo, os centros insaturados no óleo que está sendo hidrogenado pode sofrer um de três destinos: (i) A dupla ligação pode reagir com hidrogênio e tornar-se saturada; como consequência, ácidos diinsaturados são reduzidos para ácidos monoinsaturados e ácidos monoinsaturados tornam-se saturados. (ii) A dupla ligação pode mudar de configuração e os isômeros *cis* naturais transformam-se em uma grande proporção de *trans*: estes ácidos possuem ponto de fusão mais elevado que os isômeros *cis*, assim a estereomutação leva a um aumento do ponto de fusão sem a incorporação do hidrogênio ou uma mudança no índice de iodo. (iii) A interação entre a dupla ligação, o catalisador e o hidrogênio pode levar à migração da dupla ligação (GUNSTONE, 1998).

A hidrogenação parcial é um processo flexível e pode gerar diferentes produtos dependendo de (i) natureza da matéria-prima, (ii) extensão da hidrogenação, e (iii) as seletividades, que influenciam a proporção de ácidos graxos monoinsaturados *cis* e *trans* e de cadeias saturadas. Estes parâmetros são controlados pelas condições de processo e pela natureza do catalisador. Fatores

importantes são o catalisador (diâmetro de poro, comprimento de poro, nível de atividade e quantidade), a temperatura de reação, a pressão de hidrogênio, o grau de agitação (que afeta a transferência de hidrogênio e de óleo de e para a superfície do catalisador). A hidrogenação é favorecida por uma alta concentração de hidrogênio no catalisador (pressão aumentada, agitação aumentada), enquanto que a isomerização é favorecida por fatores que levam a uma maior demanda de hidrogênio que não pode ser completamente satisfeita (maior temperatura, mais catalisador, catalisador mais ativo, óleo mais insaturado) (GUNSTONE, 1998).

A seletividade se refere às taxas de hidrogenação de ácidos graxos específicos; a hidrogenação seletiva é o oposto da hidrogenação ao acaso. O ideal é a hidrogenação dos ácidos graxos mais insaturados antes que ocorra a hidrogenação dos ácidos graxos menos insaturados. A seletividade é sempre relativa pois a seletividade ideal (onde todo o ácido linolênico (C18:3) é convertido em ácido linoléico (C18:2) antes que o ácido linoléico (C18:2) seja convertido em ácido oléico (C18:1) não tem sido alcançada. Entretanto, a produção de catalisadores que aumentem a seletividade do processo é o objetivo dos fabricantes de catalisadores (JOHNSON, 1997). Outros fatores que aumentam a seletividade da reação de hidrogenação são: aumentos da temperatura e da concentração de catalisador e diminuição da pressão e da agitação (GARIBAY M., 1981).

Na produção de gorduras para fritura é interessante utilizar condições altamente seletivas para obter um teor baixo de diinsaturados: temperatura de aproximadamente 180°C; pressão baixa (5-10 psig); alta concentração de catalisador (0,12-0,15%). O catalisador deve ser muito seletivo. O principal objetivo é a estabilidade (GARIBAY M., 1981).

Em geral, as mesmas condições que aumentam a seletividade da reação de hidrogenação aumentam a formação de isômeros *trans* dos ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos *trans* formados durante a hidrogenação também estão relacionados com as características do produto final: aumentam o ponto de fusão, influem positivamente sobre a cristalização e textura (pois mostram uma

maior estabilidade de cristalização na forma β'), etc. (NAGUIB-MOSTAFA & DE MAN, 1985).

1.1.4.1.3 Produtos

O valor econômico da hidrogenação resulta da capacidade de modificar as propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras, permitindo a substituição de um óleo ou gordura por outro, de acordo com as condições de mercado (PATTERSON, 1983).

A hidrogenação é um processo intermediário na fabricação de "*tailor-made fats*" para a indústria, ou na obtenção de margarinas para o consumidor final ou de "*shortenings*" para o padeiro artesão, apenas para citar alguns exemplos. Depois de hidrogenados, os óleos se misturam (processo denominado "blending") com outras bases, antes da desodorização, para serem cristalizados, plastificados e embalados, em alguns casos, ou são desodorizados sem misturar e envasados diretamente em outros, ou também podem combinar-se com outros processos (DUBINSKY, 1995; BLOCK, 1997).

Foi dito em 1990 que entre todas as gorduras comestíveis um terço eram hidrogenadas e apenas uma décima parte eram fracionadas ou interesterificadas. Estas proporções talvez estejam se modificando, devido aos maiores volumes de óleo de palma disponível para fracionamento e às preocupações com os ácidos graxos *trans* formados durante a hidrogenação parcial. A hidrogenação é mais apropriada para óleos altamente insaturados como soja, colza, e algodão, e também para os óleos de peixe, enquanto que o fracionamento é melhor aplicado em óleo de palma e outros óleos mais saturados. As seguintes alterações ocorrem durante a hidrogenação parcial de um óleo:

- a) Mudança no comportamento de fusão do óleo como consequência da maior proporção de ácidos monoéicos saturados e/ou *trans* e isto afeta a espalhabilidade, a resposta oral e o desempenho em forneamento.

- b) Melhoria da estabilidade oxidativa que resulta de níveis reduzidos de ácidos poliinsaturados interrompidos por metileno que são facilmente oxidados.
- c) Redução no valor nutricional do produto devido à diminuição dos níveis de ácidos graxos essenciais (ácidos α -linolênico e linoléico) e à formação de ácidos monoenólicos *trans*. É possível adicionar ácidos graxos essenciais ao produto final pela mistura com óleos apropriados (GUNSTONE, 1998).

A hidrogenação parcial do óleo de soja, além de saturar parte das duplas ligações, resulta na isomerização e migração das duplas ligações na cadeia do ácido graxo. A comparação entre os isômeros *trans* dos ácidos graxos e ácidos graxos saturados tem sido tema de diversas discussões (GUNSTONE et al., 1994).

O óleo refinado é utilizado em margarinas, óleos para saladas e óleos para frituras. O óleo possui tendência à reversão oxidativa de sabor, associada ao ácido linolênico que contém. Sua estabilidade para aplicações alimentícias é aumentada através da hidrogenação parcial. A hidrogenação é também aplicada ao óleo de soja e a outros óleos líquidos para aumentar seu ponto de fusão e possibilitar sua utilização em produtos que requerem determinado nível de gordura sólida (GUNSTONE et al., 1994).

No Brasil, a produção de gorduras especiais (hidrogenadas, fracionadas, interesterificadas, etc.) para diversos fins (excetuando a produção de margarinas) encontra-se em torno de 400 mil toneladas/ ano (TRUJILLO, 2001).

A quase totalidade das gorduras no Brasil é produzida pelo processo de hidrogenação. As gorduras hidrogenadas podem ser divididas em dois grandes grupos: produtos hidrogenados para mesa (margarinas, cremes vegetais, halvarinas) e para uso industrial (gorduras para panificação, frituras, confeitaria, biscoitos, coberturas, recheios e outras). Na produção destas gorduras, a

hidrogenação representa um processo intermediário, uma vez que após a produção de bases hidrogenadas, estas são misturadas com outras bases e/ou óleos vegetais (processo denominado "blending") para então serem cristalizadas, plastificadas e embaladas (BLOCK, 1997).

1.1.4.1.4 Gorduras para Fritura

Uma gordura ou *shortening* (do termo em inglês *shorten*, que significa "encurtar" – esta era a função das gorduras utilizadas em panificação: "encurtar", amaciar uma massa produzida com carboidratos e proteínas) de boa qualidade para fritura deve ter sabor brando. Muitos óleos desodorizados, particularmente se não são hidrogenados, tendem a desenvolver sabores e odores característicos. A estabilidade requerida da gordura para fritura depende da taxa de reposição, condições de fritura e vida útil do produto final. Óleos não hidrogenados podem ser utilizados se a taxa de reposição é elevada. Óleos de milho, girassol e algodão são aceitáveis. Óleos líquidos menos poliinsaturados, como óleo de amendoim, oleína de palma ou óleo de girassol alto em oléico fornecem estabilidade levemente mais elevada. Óleo de soja que não tenha sido hidrogenado não é recomendado pois pode haver desenvolvimento de odor a peixe durante a fritura. Óleo de soja parcialmente hidrogenado para reduzir o teor de ácido linolênico é mais aceitável (CHRYSAM, 1985).

Segundo SCHMUTZLER (1994), citado por BLOCK (1997), as gorduras para fritura devem ser resistentes a altas temperaturas, possuir consistência adequada para facilitar o manuseio, ter alta estabilidade no produto acabado e ter baixa absorção pelo produto frito. Para esta aplicação são utilizadas gorduras de soja ou algodão com ponto de fusão de 22°C e gordura de palma com ponto de fusão de 40°C.

Além dos óleos utilizados em frituras domésticas, algumas gorduras utilizadas para fritura no Brasil, segundo os fornecedores, possuem as especificações descritas nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 – Especificações de algumas gorduras de soja utilizadas para fritura

Fonte	Soja	Soja
Ponto de fusão Mettler (°C)	29-32	40-44
Acidez máx. (% ácido oléico)	0,05	0,05
Índice de peróxido máx. (meq/kg)	0,5	0,5
Índice de iodo Wijs	80-84	65-71
Aditivos	TBHQ	TBHQ
	Metil silicone	Metil silicone

Fonte: CARGILL FOODS (1998).

Tabela 19 – Especificações de algumas gorduras de algodão utilizadas para fritura

Fonte	Algodão	Algodão	Algodão	Algodão
Ponto de fusão Mettler (°C)	35-38	28-32	-	24-30
Ponto de fusão Wiley (°C)	-	-	34-36	-
Acidez máx. (% ácido oléico)	0,1	0,1	0,05	0,1
Índice de peróxido máx. (meq/kg)	1,0	1,0	1,0	1,0
Índice de iodo Wijs	72-82	82-92	70-80	90-105
Sabor/odor	Neutro	Neutro	Neutro	Neutro
Aditivos	TBHQ	TBHQ	TBHQ	TBHQ
	Ácido cítrico	Ácido cítrico	Ácido cítrico	Ácido cítrico
	Metil silicone	Metil silicone	Metil silicone	Metil silicone

Fonte: CARGILL FOODS (1998); MAEDA (1998).

1.1.4.2 Aditivos

Alguns aditivos como: antioxidantes primários e secundários e antiespumantes podem retardar reações de oxidação entre o óleo ou gordura e o oxigênio atmosférico.

A reação de autooxidação é impossível evitar, porém é possível retardá-la (BARRERA-ARELLANO, 1993).

Os antioxidantes primários atuam diretamente sobre os radicais livres, inativando-os. Os principais antioxidantes primários são: BHA, BHT, PG e TBHQ

(sintéticos) e tocoferóis (naturais) (DUBINSKY, 2000; BARRERA-ARELLANO, 1993).

Os antioxidantes secundários contribuem para retardar a reação de autoxidação por mecanismos diferentes ao dos antioxidantes primários. Nesta categoria, encontram-se: agentes quelantes de metais, como o ácido cítrico; removedores de oxigênio, como o ácido ascórbico e palmitato de ascorbila; compostos que decompõe os hidroperóxidos, formando produtos finais estáveis, como os fosfolipídios em determinadas condições, e compostos que regeneram os antioxidantes primários, como o ácido ascórbico, que regenera o α -tocoferol (DUBINSKY, 2000).

Antioxidantes são geralmente adicionados para proteger óleos líquidos e *shortenings* com gorduras animais, mas não a *shortenings* vegetais de alta estabilidade. Proteção ao produto frito (“carry-through”) é fornecida por alguns antioxidantes; entretanto a temperaturas elevadas de fritura, grande quantidade dos antioxidantes pode ser perdida por destilação de vapor e calor (CHRYSAM, 1985).

A Tabela 20 apresenta os aditivos intencionais permitidos em óleos e gorduras no Brasil.

Tabela 20 – Aditivos intencionais permitidos em óleos e gorduras no Brasil

<i>Aditivo</i>	<i>Limite Máximo</i>
	<i>g/100g – g/100mL</i>
ANTIESPUMANTES	
Dimetilpolisiloxano – somente	0,001
óleos e gorduras para fins industriais	
ANTIOXIDANTES	
Ácido ascórbico (ácido L-ascórbico	0,03
e sais de potássio, cálcio e sódio)	
Ácido cítrico	q.s.p.
Ácido isoascórbico ou eritórbico e	0,03
seu sal de sódio	
Butil hidroxianisol (BHA)	0,02
Butil hidroxitolueno (BHT)	0,01
Citrato de monoglicerídios	0,02
Citrato de monoisopropila	0,01
Galato de propila, de duodecila ou	0,01
de octila	
Lecitinas (fosfolipídios,	0,20
fosfoluteínas e fosfatídios)	
Palmitato de ascorbila e estearato	0,05
de ascorbila	
Terc-butil-hidroquinona (TBHQ)	0,02
Tocoferóis	0,03

Tabela 20 – Aditivos intencionais permitidos em óleos e gorduras no Brasil (cont.)

<i>Aditivo</i>	<i>Limite Máximo</i> <i>g/100g – g/100mL</i>
CORANTES	
Corantes naturais – Corantes	q.s.p.
Sintéticos idênticos aos naturais – em óleos vegetais, somente para reconstituição da cor perdida durante o processamento	
ESTABILIZANTES	
Lecitinas (fosfolipídios, fosfoluteínas e fosfatídios)	0,20

q.s.p.: quantidade suficiente para obter o efeito desejado

Fonte: ABIA (1999).

Embora não exista no Brasil uma legislação específica para óleos e gorduras de fritura, os principais aditivos utilizados são TBHQ, ácido cítrico e metil silicose. Suas funções encontram-se descritas a seguir:

TBHQ (terc-butil-hidroquinona): antioxidante permitido no Brasil para uso em óleos e gorduras em níveis máximos de 200 mg/kg (ABIA, 1999). É um antioxidante fenólico sintético, assim como BHA (butil-hidroxianisol), BHT (butil-hidroxitolueno) e galatos de propila, de duodecila ou de octila (REISCHE et al., 1997).

Os compostos fenólicos representam alguns dos antioxidantes mais antigos e mais utilizados em alimentos. As diferenças nas atividades dos antioxidantes fenólicos estão relacionadas a variações na estrutura que afetam suas propriedades físicas. São as características do alimento que irão determinar a seleção de um ou outro antioxidante (REISCHE et al., 1997).

TBHQ é um pó bege difenólico. Sua estrutura pode ser vista na Figura 2. É utilizado em fritura com óleos vegetais altamente insaturados, onde observa-se bom “*carry-through*” (transferência para o produto final). Considera-se, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT. Ácido cítrico e TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais. O uso de TBHQ em alimentos não é permitido no Canadá ou na Comunidade Econômica Européia (REISCHE et al., 1997).

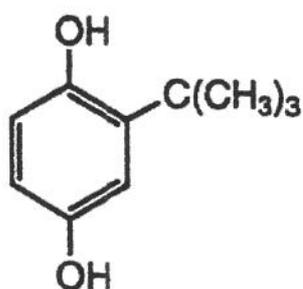


Figura 2 – Estrutura do TBHQ

A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre graxo, regenerando assim a molécula do glicerídio e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Fazendo isto, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais livres podem estabilizar-se sem promover ou propagar reações de oxidação (BUCK, 1981).

Ácido cítrico: seqüestrante ou quelante de metais pró-oxidantes (ferro, cobre) em óleos e gorduras. É considerado um antioxidante secundário ou sinergista, pois não transforma radicais livres em compostos mais estáveis, mas promove a atividade dos antioxidantes primários (que atuam diretamente sobre os radicais livres) (REISCHE et al., 1997).

O ácido cítrico é altamente solúvel em água, mas quase insolúvel em óleos e gorduras (o que é certamente uma desvantagem). Dados de MIYAKOSHI & KOMODA (1978), citados por ERICKSON & LIST (1985), confirmam que pelo menos 50 mg/kg de ácido cítrico podem ser dissolvidos em óleo de soja, embora os autores do trabalho acreditem que o ácido cítrico não está realmente dissolvido e sim, disperso no óleo na forma de partículas finas, e precipitaria após estocagem prolongada. Os mesmos autores adicionaram concentrações de 8,5, 22,1 e 49,0 mg/kg de ácido cítrico a óleo de soja, no resfriamento após a desodorização (130°C) e concluíram que a eficiência do ácido cítrico é independente da concentração. Os resultados indicam que teores de 10 mg/kg já são eficazes para estabilizar o óleo de soja contra deteriorações de odor/sabor e oxidativas.

O ácido cítrico decompõe-se a altas temperaturas, como as utilizadas na desodorização de óleos e gorduras. Por isto, ressalta-se a importância de adicioná-lo durante o ciclo de resfriamento no desodorizador (ERICKSON & LIST, 1985).

A legislação brasileira permite o uso de ácido cítrico (classificado como antioxidante) em níveis q.s.p. (quantidade suficiente para obter o efeito desejado) em óleos e gorduras (ABIA, 1999).

Metil silicone (dimetilpolisiloxano): a função do metil silicone é de antiespumante e no Brasil é permitido adicioná-lo apenas a óleos e gorduras para fins industriais em níveis de, no máximo, 10 mg/kg (ABIA, 1999).

A adição de silicones, especificamente metil silicone (dimetilpolisiloxano), a óleos em concentrações muito baixas tem sido demonstrada como útil para aumentar a estabilidade do óleo às temperaturas elevadas usadas no processo de fritura. Nestas condições, os efeitos antiespumantes encontrados podem também ser um resultado indireto da menor incidência de oxidação (ZWOBADA, 1979).

De acordo com estudos anteriores, metil silicone forma uma monocamada na superfície do óleo, protegendo-o contra a oxidação. Embora o modo exato de ação não esteja completamente elucidado, a inibição das correntes de convecção criadas quando há um gradiente de temperatura parece ter um papel importante (JORGE et al., 1996a).

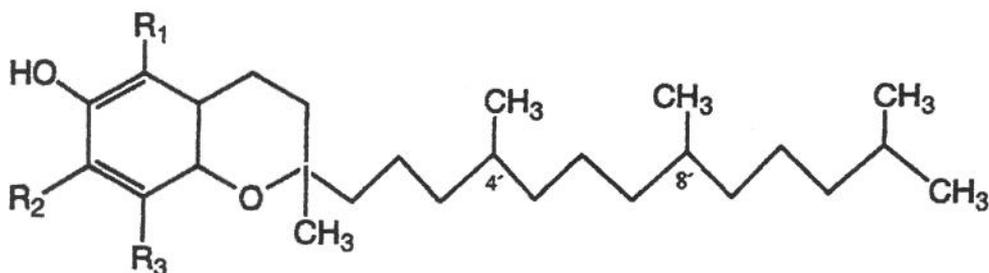
1.1.5 Tocoferóis como Antioxidantes

Uma das maneiras de promover a estabilidade dos óleos e gorduras submetidos a altas temperaturas é através da utilização de aditivos (TIAN & WHITE, 1994). Existe porém uma tendência de substituição de aditivos sintéticos por naturais, quando possível. Entre os antioxidantes naturais pode-se citar os tocoferóis e os extratos de plantas (como alecrim e sálvia) (BARRERA-ARELLANO, 1993).

A vitamina E (tocoferol), que é lábil na presença de oxigênio, calor e luz é um antioxidante natural para prevenir a oxidação de ácidos graxos insaturados (KIKUGAWA et al., 1987). A maior fonte de tocoferol na dieta humana são os óleos e gorduras, com as maiores quantidades sendo encontradas nos óleos vegetais, embora as quantidades variem consideravelmente (CARPENTER, 1979). Os óleos vegetais também contêm elevados teores de ácidos graxos insaturados como o ácido linoléico (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1988). Quando estes óleos são utilizados para fritura, a vitamina E é perdida com a oxidação dos ácidos graxos insaturados durante o aquecimento (DU PLESSIS et

al., 1981; CARLSON & TABACCHI, 1986). Este óleo de fritura é absorvido pelo alimento durante o cozimento (WEISS, 1983). Assim, a qualidade do óleo utilizado afeta a ingestão de tocoferol. Considerando os efeitos de lipídios oxidados na nutrição de vitamina E, e a toxicidade para animais, é importante estudar a perda de vitamina E nos óleos de fritura e seu relacionamento com a deterioração do óleo durante o processo de fritura (MIYAGAWA et al., 1991).

A atividade antioxidante dos tocoferóis (Figura 3) e tocotrienóis (agrupados como cromanóis) é principalmente devida a sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos. Embora seja reconhecido que a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis *in vivo* esteja na ordem: $\alpha > \beta > \gamma > \delta$, existe confusão generalizada com relação a sua potência relativa *in vitro*. As estruturas químicas dos tocoferóis e tocotrienóis mostram um poder de doação de hidrogênio na mesma ordem acima ($\alpha > \beta > \gamma > \delta$), mas observou-se uma ordem inversa ($\delta > \gamma > \beta > \alpha$) quando as potências antioxidantes relativas foram comparadas em óleos, gorduras e lipoproteínas *in vitro*. Os motivos desta ordem inversa ainda não se encontram claramente elucidados. Entretanto, sabe-se que as atividades *in vitro* absolutas e relativas não são dependentes apenas de suas reatividades químicas absolutas com os hidroperóxidos e outros radicais livres, mas também de muitas outras reações secundárias possíveis. Estas reações secundárias, que são dramaticamente afetadas por suas concentrações, pela luz e temperatura, tipo de substrato e solvente, e por outras espécies químicas que atuam como pró-oxidantes e sinergistas no sistema, podem ser altamente propagativas. Desta forma, o modo como os cromanóis reagem é significativamente afetado pela inter-relação de todos os parâmetros físicos e químicos do sistema (KAMAL-ELDIN & APPELQVIST, 1996).



<u>Nome Comum</u>	<u>Nome Químico</u>	<u>Abreviação</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>
α-Tocoferol	5,7,8-Trimetiltocol	α-T	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β-Tocoferol	5,8-Dimetiltocol	β-T	CH ₃	H	CH ₃
γ-Tocoferol	7,8-Dimetiltocol	γ-T	H	CH ₃	CH ₃
δ-Tocoferol	8-Metiltocol	δ-T	H	H	CH ₃

Figura 3 – A molécula dos tocoferóis

Fonte: REISCHE et al. (1997).

Concentrados de tocoferóis são preparados comercialmente por destilação molecular de óleos vegetais ou a partir dos destilados de desodorização destes óleos, particularmente do óleo de soja. Mesmo contendo um grupo hidroxílico fenólico, a perda de tocoferóis no processamento comercial de óleos comestíveis não é grande. Perdas máximas de aproximadamente 6% do nível de tocoferóis totais têm sido reportadas no refino alcalino contínuo e branqueamento; na desodorização, a perda depende da temperatura e do vácuo utilizados, e pode ser suficiente para requerer a reincorporação de concentrados de tocoferóis no produto para obter as propriedades de estabilidade desejadas. A hidrogenação geralmente não produz perdas (SONNTAG, 1979a).

Na Tabela 21, encontram-se os níveis de tocoferóis naturais de uma série de óleos vegetais. Os óleos e gorduras animais possuem apenas traços destes compostos.

Tabela 21 – Níveis de tocoferóis naturais encontrados em alguns óleos vegetais

Fonte	α -T	β -T	γ -T	δ -T
Algodão	402	1,5	572	7,5
Soja	90 – 120	-	740 – 1020	240 – 300
Coco	36	-	-	-
Milho	90	-	810	-
Farelo de arroz	580	-	330	-
Palma	300 – 500	-	-	-
Amendoim	130	-	140	70
Germe de trigo (bruto)	600	400	-	50

Fontes: SONNTAG (1979a); GUNSTONE et al. (1994).

A legislação brasileira permite a adição de 0,03% (300 mg/kg) de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos intencionais, com função de antioxidantes (ABIA, 1999).

1.1.6 Fritura

A fritura é um dos métodos de cozimento mais antigos. Já no Velho Testamento, datado de aproximadamente 600 AC, há citações que poderiam se referir a fritura. Autores romanos também descrevem a fritura de ovos no primeiro século DC (MORTON, 1998).

Atualmente, a maior parte dos óleos e gorduras comestíveis é consumida após ter sido submetida a elevadas temperaturas, sendo as gorduras de fritura um

componente importante da dieta (PÉREZ-CAMINO et al., 1988b). Duas causas fundamentais, entre outras, têm contribuído para isto:

a) O grande aumento de consumo de gorduras líquidas para a fritura de alimentos nos países desenvolvidos. O óleo é o melhor meio de transferência de calor para o preparo rápido de alimentos, adequando-se a estilos de vida e sistemas de alimentação comunitários da atualidade; e ao mesmo tempo fornecendo ao produto frito características organolépticas desejáveis (crocância, sabor e aroma).

b) A proliferação de indústrias de alimentos fritos ou pré-fritos com o desenvolvimento de nova tecnologia de fritura em que grande quantidade de óleo é aquecida repetidamente por longos períodos.

1.1.6.1 O Processo de Fritura

A fritura é um método de cozimento em que o óleo serve como meio de transferência de calor para o alimento. Alguns consideram a fritura mais uma arte que uma ciência (GROB, 1990, citado por BLUMENTHAL, 1991).

A água presente no alimento, migra para sua superfície, onde é perdida por desidratação. Outros fenômenos de transferência de massa que ocorrem durante a fritura são: a absorção de óleo pelo alimento, a perda de componentes hidrossolúveis do alimento e a liberação de componentes do alimento que se liquefazem (como gordura) para o óleo de fritura (BLUMENTHAL, 1991).

A água do alimento tem importante função para prevenir que este se queime. Embora a temperatura do óleo seja de aproximadamente 180°C, a temperatura do alimento no processo de fritura é apenas de aproximadamente 100°C, representando a temperatura de mudança de fase da água para vapor (BLUMENTHAL, 1991).

No processo de fritura ocorrem simultaneamente transferências de calor e de massa, como pode ser observado na Figura 4. Enquanto calor é transferido do óleo para o alimento, água é evaporada do alimento e óleo é absorvido pelo alimento (FRITSCH, 1981) (e, no caso de alimentos gordurosos, há também transferência de óleo ou gordura do alimento para o óleo de fritura). Diversos fatores influenciam a transferência de calor e de massa, incluindo propriedades térmicas e físicas do alimento e do óleo, e conhecê-los pode ajudar na otimização do processo de fritura (WARNER, 1997).

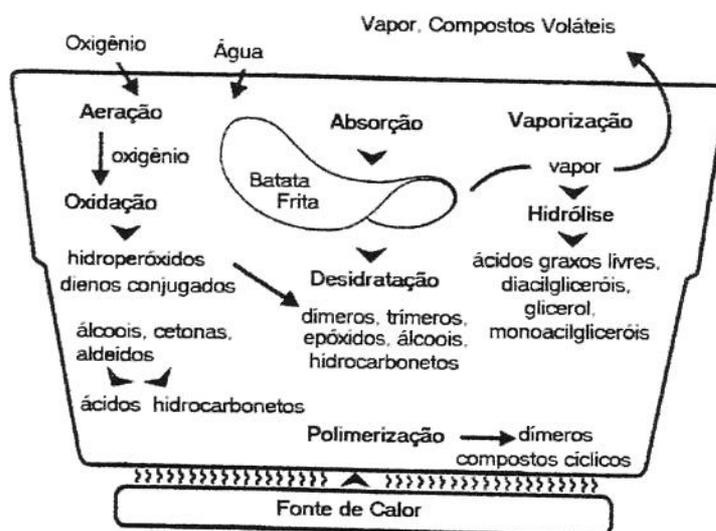


Figura 4 – Reações físicas e químicas que ocorrem durante a fritura
Fonte: WARNER (1997).

A qualidade do óleo ou gordura utilizado para fritura é de grande importância na qualidade do produto final, pois o óleo de fritura absorvido pelo alimento será consumido como parte deste alimento. Reportam-se valores de 5 a 40% de absorção de óleo de fritura para diferentes tipos de alimentos fritos (ROSSELL, 1998).

O processo de fritura é influenciado por diversas variáveis, entre as quais: o tipo de processo (contínuo ou descontínuo), razão superfície/ volume de óleo, temperatura, grau de insaturação do óleo, e presença de componentes minoritários naturais ou adicionados (BOSKOU, 1988; DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ, 1996).

A degradação térmica de óleo de fritura é complexa por ser afetada por diversas variáveis, como: grau de insaturação dos ácidos graxos, temperatura do óleo, absorção de oxigênio, presença de metais no substrato ou no óleo, e a natureza do alimento (ARROYO et al., 1992). Na Tabela 22, encontra-se uma lista dos fatores que afetam os processos de hidrólise, oxidação, polimerização e, conseqüentemente, a deterioração do óleo de fritura. A degradação do óleo de fritura pode ser retardada controlando-se estes fatores. Por exemplo, recomenda-se escolher um óleo ou gordura de boa qualidade inicial, sem oxidação prévia, baixos níveis de ácidos graxos insaturados, e baixas quantidades de metais. A adição de antioxidantes e antiespumantes pode também ajudar a manter a qualidade do óleo (GORDON & KOURIMSKA, 1995; CARLSON & TABACCHI, 1986; WARNER et al., 1985; FRANKEL et al., 1985; SNYDER et al., 1986).

Tabela 22 – Fatores que afetam a degradação de óleos e gorduras de fritura

Óleo/ Alimento	Processo
Insaturação dos ácidos graxos	Temperatura do óleo
Tipo de óleo	Tempo de fritura
Tipo de alimento	Aeração/ absorção de oxigênio
Metais no óleo/ alimento	Equipamento de fritura
Qualidade inicial do óleo	Fritura intermitente ou contínua
Produtos de degradação no óleo	Velocidade de fritura
Antioxidantes	Transferência de calor
Antiespumantes	Adição de óleo novo (taxa de reposição)
	Filtração do óleo/ limpeza da fritadeira
	Resfriamento entre frituras
	Luz

Fontes: WARNER (1997); PAUL & MITTAL (1997).

Há diferentes tipos de fritura, entre os quais pode-se citar:

- Fritura em frigideira: utilizada em casa ou em bares e restaurantes, onde utiliza-se pequenas quantidades de óleo ou gordura e a razão superfície/ volume é elevada.
- Fritura por imersão (*deep-fat frying*): também pode ser utilizada em casa; em bares e restaurantes (convencionais e *fast-food*); em estabelecimentos que fritam pastéis, churros, etc.; e em indústrias (na produção de batatas *chips*, etc.). Em geral, a fritura industrial utiliza processo contínuo em fritadeiras com capacidade para 200 – 800 L, enquanto que os demais, processo descontínuo, em fritadeiras com capacidade para 2 – 50 L, onde o óleo sofre ciclos de

aquecimento e resfriamento. Na fritura por imersão, utiliza-se grande quantidade de óleo e a razão superfície/ volume é inferior à da fritura em frigideira.

Em geral, tem-se observado em trabalhos com amostras coletadas de estabelecimentos que utilizam fritura, que amostras de óleo usado provenientes de fritadeiras descontínuas têm nível de degradação mais elevado, devido principalmente à existência de ciclos de resfriamento-aquecimento, períodos em que o óleo é aquecido sem a presença de alimento e baixa taxa de *turnover*. Além disto, os estabelecimentos que utilizam processo descontínuo em geral não têm acesso a métodos de controle de qualidade mais precisos do óleo de fritura (DOBARGANES, 2000a).

1.1.6.2 Degradação das Gorduras de Fritura

Durante o processo de fritura, ao mesmo tempo que se desenvolvem no alimento características organolépticas de cor, sabor e textura desejáveis, a gordura sofre um complexo processo de degradação devido fundamentalmente à ação das três variáveis - umidade, temperatura e oxigênio – que originam as mudanças mais drásticas em sua estrutura (PÉREZ-CAMINO et al., 1988b), como encontra-se resumido na Tabela 23. Os óleos e gorduras se decompõe formando produtos voláteis e não-voláteis que alteram suas propriedades funcionais, sensoriais e nutricionais (WARNER, 1997).

Tabela 23 – Formação de novos produtos durante o processo de fritura

<i>Tipo de degradação</i>	<i>Principal variável</i>	<i>Novos compostos</i>
Hidrólise	Umidade	Diacilgliceróis Ácidos graxos
Oxidação	Ar	Triglicerídios oxidados Dímeros e polímeros oxidados Compostos voláteis
Degradação térmica	Temperatura	Ácidos graxos cíclicos Ácidos graxos <i>trans</i> Dímeros e polímeros térmicos

Fonte: DOBARGANES (2000a).

As alterações físicas e químicas que ocorrem nos óleos durante a fritura encontram-se resumidas na Tabela 24. Existem metodologias específicas para medir quantitativamente os processos e produtos de degradação, mas algumas mudanças qualitativas podem também ser determinadas subjetivamente por inspeção visual. Embora estas práticas não sejam recomendadas, alguns usuários de pequena escala, como restaurantes, descartam óleos quando a fritura provoca formação excessiva de espuma ou de fumaça, ou a cor do óleo escurece. Outras características de óleo a ser descartado incluem: aumento de viscosidade e aparecimento de sabores indesejáveis (WARNER, 1997).

Tabela 24 – Efeitos das reações físicas e químicas que ocorrem durante a fritura

Alterações físicas

Aumento da viscosidade, cor e formação de espuma

Diminuição do ponto de fumaça

Alterações químicas

Aumento dos ácidos graxos livres, compostos carbonílicos e produtos de alto peso molecular

Diminuição das insaturações, qualidade do sabor e valor nutritivo (ácidos Graxos essenciais)

Fonte: WARNER (1997).

Diversos processos químicos de deterioração, como hidrólise, oxidação e polimerização, ocorrem durante a fritura, e os óleos e gorduras se decompõem formando produtos voláteis e compostos não-voláteis monoméricos e poliméricos. Com frituras repetidas, estes compostos continuam se decompondo até que os produtos de decomposição atingem um nível que produz sabores e odores indesejáveis ou possíveis efeitos tóxicos, tornando o óleo ou gordura inadequado para o uso alimentício. A formação perceptível destes compostos e suas estruturas químicas dependem de vários fatores, incluindo o tipo de óleo e de alimento, condições de fritura, e disponibilidade de oxigênio (WESSELS, 1983). Além disto, estas reações químicas estão relacionadas entre si, produzindo uma mistura complexa de compostos.

As alterações hidrolíticas, oxidativas e térmicas estão interrelacionadas, além de sobrepostas. Por exemplo, as altas temperaturas utilizadas em fritura favorecem a formação de dímeros e polímeros oxidativos e não-oxidativos. Ácidos graxos livres podem ser formados por hidrólise e também pela ruptura e oxidação de duplas ligações (PAUL & MITTAL, 1997).

Por outro lado, os ácidos graxos livres, formados principalmente por hidrólise, são altamente suscetíveis a alterações oxidativas e térmicas. Compostos voláteis como cetonas, aldeídos, álcoois, etc., resultantes da oxidação, são volatilizados e liberados para a atmosfera pelo vapor, que é responsável pela hidrólise. Se os compostos voláteis não são removidos, eles permanecem no óleo e sofrem outras alterações (PAUL & MITTAL, 1997).

Os polímeros formados por alterações oxidativas e térmicas provocam a formação de espuma, que retém o vapor por mais tempo no óleo e acelera a hidrólise. O vapor também tem papel importante na diminuição das alterações oxidativas, formando uma capa sobre a superfície do óleo e dificultando o contato com o oxigênio do ar (PAUL & MITTAL, 1997).

1.1.6.3 Produtos de Degradação

Óleos e gorduras são misturas de triglicerídios. Aproximadamente 96 a 99% do óleo novo (sem degradação) é constituído de triglicerídios. Durante a fritura o óleo é submetido a temperaturas elevadas, da ordem de 160 a 180°C, na presença de ar e umidade. Como resultado, centenas de reações químicas complexas ocorrem no óleo (PERKINS, 1988). Mais de 400 compostos químicos diferentes têm sido identificados em óleos de fritura deteriorados (GERE, 1982).

Os produtos de degradação podem geralmente ser divididos em dois grupos principais: produtos voláteis e não-voláteis. Parte dos produtos voláteis escapa para a atmosfera com o vapor, enquanto o restante permanece no óleo podendo sofrer mais alterações ou ser absorvido pelo alimento frito. Alguns dos produtos voláteis contribuem para o sabor e odor dos alimentos fritos. Aproximadamente 220 produtos de degradação voláteis têm sido identificados (WHITE, 1991).

Os produtos de degradação não-voláteis permanecem no óleo, promovendo mais degradação. São os responsáveis pelas mudanças nas propriedades físicas

do óleo e pelos diversos índices analíticos (WHITE, 1991). Produtos de decomposição não-voláteis eventualmente produzem alterações físicas no óleo de fritura, como aumento da viscosidade, cor e formação de espuma (PERKINS, 1967).

Durante a fritura, os óleos se degradam formando produtos de decomposição voláteis e não-voláteis (Tabela 25). Alimentos fritos em óleos deteriorados podem conter suficientes quantidades de produtos de decomposição para causar efeitos adversos na segurança, sabor, estabilidade do sabor, cor e textura dos alimentos fritos. Os compostos voláteis são responsáveis por odor e sabor (agradável ou desagradável), mas os polímeros térmicos não afetam diretamente o sabor (WARNER, 1997).

Tabela 25 – Produtos de degradação voláteis e não-voláteis encontrados em óleo de fritura

<i>Não-voláteis</i>	<i>Voláteis</i>
Monoglicerídios	Hidrocarbonetos
Diglicerídios	Cetonas
Triglicerídios oxidados	Aldeídos
Dímeros de triglicerídios	Álcoois
Trímeros de triglicerídios	Ésteres
Polímeros de triglicerídios	Lactonas
Ácidos graxos livres	

Fonte: WARNER (1997).

Produtos de degradação não-voláteis incluem triacilglicerídios poliméricos, derivados de triacilglicerídios oxidados, substâncias cíclicas e produtos de decomposição. Os triacilglicerídios poliméricos resultam da condensação de duas ou mais moléculas de triacilglicerídios formando compostos de alto peso molecular polares e apolares. A fração não-polimerizada do óleo contém principalmente: triacilglicerídios inalterados em combinação com seus derivados oxidados. Além disto, contém mono e diglicerídios, glicerídios parciais com produtos de cisão de cadeia, triacilglicerídios com ácidos graxos cíclicos e/ou dimerizados, e qualquer outro produto não-volátil (WARNER, 1997). ROJO & PERKINS (1987) classificaram os produtos de degradação como ésteres metílicos de ácidos graxos poliméricos polares e apolares e ésteres metílicos de ácidos graxos monoméricos com ésteres de ácidos graxos inalterados, alterados (oxidados, cíclicos, isomerizados, etc.) e fragmentados.

A fração apolar de óleos e gorduras deterioradas consiste de todos os triglicerídios inalterados. Uma quantidade muito pequena de trímeros e dímeros apolares também fazem parte desta fração.

Todos os produtos de degradação, excetuando a fração apolar, são denominados coletivamente fração polar, ou compostos polares totais.

A fração polar é, de maneira ampla, agrupada em polímeros e produtos de decomposição. Os polímeros se referem ao grupo de todos os produtos de degradação com peso molecular superior ao dos triglicerídios. Produtos de decomposição se referem ao grupo com peso molecular inferior ao dos triglicerídios. Na Tabela 26, encontra-se a classificação dos produtos de degradação de acordo com seus pesos moleculares e polaridades relativas (PAUL & MITTAL, 1997).

Tabela 26 – Classificação dos produtos de degradação de acordo com seus pesos moleculares

<i>Principais frações do óleo degradado</i>	<i>Componentes das frações</i>	<i>Peso molecular aproximado (daltons)</i>
Polímeros (baixa polaridade)	Material altamente polimerizado	2.800 – 10.000
	Trímeros	2.800
	Dímeros	1.800
Triglicerídios (neutros)	Triglicerídios	900 – 1.000
Produtos de decomposição (alta polaridade)	Diglicerídios	600
	Monoglicerídios	300
	Ácidos graxos livres	Próximo ou menor que 300
	Monômeros cíclicos	300
	Monômeros acíclicos	
	Compostos voláteis	

Fonte: PAUL & MITTAL (1997).

1.1.7 Análise de Gorduras de Fritura

O aumento do consumo de produtos fritos tem levado a um novo interesse em definir as gorduras mais apropriadas para fritura, e em aumentar nosso conhecimento sobre suas propriedades fisiológicas e nutricionais. Atingir estes objetivos está relacionado à definição dos níveis de alteração das gorduras, possível através dos avanços nas técnicas de separação e identificação de

compostos orgânicos (GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).

Não é de se estranhar que, diante da crescente utilização do procedimento de fritura no preparo de alimentos elaborados e semi-elaborados, exista uma preocupação generalizada por conhecer a alteração destas gorduras e as implicações nutricionais de seu consumo (PÉREZ-CAMINO et al., 1988a). Tem havido um conseqüente aumento nos estudos dirigidos para conhecer em profundidade as alterações que sofrem as gorduras durante o processo, para definir as gorduras mais adequadas para a fritura e estabelecer o momento em que tais gorduras devem ser descartadas (PÉREZ-CAMINO et al., 1987).

É de grande importância dispor de métodos de controle para avaliar as alterações produzidas, assim como buscar critérios objetivos para definir quando a gordura deve ser descartada (PÉREZ-CAMINO et al., 1988b).

A primeira tentativa de definir um óleo de fritura deteriorado foi feita pela German Society for Fat Research em 1973. Recomendou-se que “um óleo de fritura usado está deteriorado quando odor e sabor estão inaceitáveis; ou, no caso de dúvidas na avaliação sensorial, a concentração de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo é igual ou superior a 0,7% e o ponto de fumaça é inferior a 170°C; ou a concentração de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo é igual ou superior a 1,0%” (FRITSCH, 1981).

Embora a avaliação de sabor em alimentos seja uma das medidas mais importantes de sua qualidade, não é adequada para controle de qualidade de rotina. É preferível utilizar métodos quantitativos que possuam relação com as avaliações sensoriais (FRITSCH, 1981).

Os ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo são determinados por saponificação de 5 g de gordura, acidificação, extração com éter, evaporação do éter, extração com éter de petróleo e pesagem do resíduo. O método requer habilidade e tempo (FRITSCH, 1981).

A determinação de compostos polares totais parece o melhor substituto para o método de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo. Tem sido demonstrado que aproximadamente 27% de compostos polares totais correspondem a cerca de 1% de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo (FRITSCH, 1981).

As alterações gerais que ocorrem nos óleos e gorduras durante a fritura, junto com a formação de novos compostos, levam a dois tipos de análises da degradação resultante:

- A avaliação da alteração utilizando índices gerais clássicos da análise de gorduras, relacionados às principais mudanças físicas e químicas.
- A quantificação dos principais produtos que se originam durante o processo.

Na Tabela 27, encontram-se relacionados alguns índices analíticos gerais utilizados e os compostos de alteração a eles relacionados.

Tabela 27 – Índices analíticos baseados em alterações químicas e físicas gerais

<i>Índices analíticos</i>	<i>Compostos de alteração relacionados</i>
<i>(1) Testes físicos</i>	
Viscosidade	Polímeros
Cor	Compostos carbonílicos α , β insaturados
Formação de espuma	Polímeros
Absorção ultravioleta	Dienos e trienos conjugados
Constante dielétrica	Compostos polares
Análise sensorial	Compostos voláteis
<i>(2) Testes químicos</i>	
Índice de acidez	Ácidos graxos livres
Índice de iodo	Duplas ligações
Índice de peróxido	Peróxidos
Reações colorimétricas	Ácidos graxos oxidados

Fonte: GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES (1988).

Em geral, a simplicidade e menor custo dos métodos relacionados acima são vantagens do seu uso. Entretanto, é importante saber se seus valores estão relacionados às alterações que ocorrem na fritura. Para isto, em alguns casos (viscosidade, constante dielétrica, ponto de fumaça e índice de iodo – que dependem da composição em ácidos graxos) é necessário ter valores de referência dos óleos e gorduras originais. Em outros casos, como índices de acidez e de peróxido e absorção ultravioleta, existem valores de referência para óleos e gorduras (quanto mais baixos, melhor a qualidade dos óleos), porém os

valores encontrados em óleos de fritura não estão necessariamente relacionados às alterações ocorridas. O índice de acidez, que mede os ácidos graxos livres formados por hidrólise, pode ter importância quando o alimento frito possui elevado teor de umidade, mas quando o alimento não possui alto teor de umidade o índice de acidez pode ser baixo, o que não indica necessariamente que o nível de alteração do óleo é baixo. O índice de peróxido, que mede a degradação oxidativa, não é uma boa medida do grau de alteração de óleos e gorduras de frituras, pois os peróxidos são instáveis nas temperaturas utilizadas (Figura 5). A absorção ultravioleta, que mede a formação de duplas e triplas ligações conjugadas, tem variação mais pronunciada em óleos com maiores teores de ácidos graxos insaturados, independente da alteração total. E, por último, há índices cuja medida depende de fatores diferentes da alteração do óleo ou gordura, como é o caso da formação de espuma, cor e características organolépticas – influenciados pela solubilização de material do alimento, que não necessariamente afeta negativamente a degradação do óleo (GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).

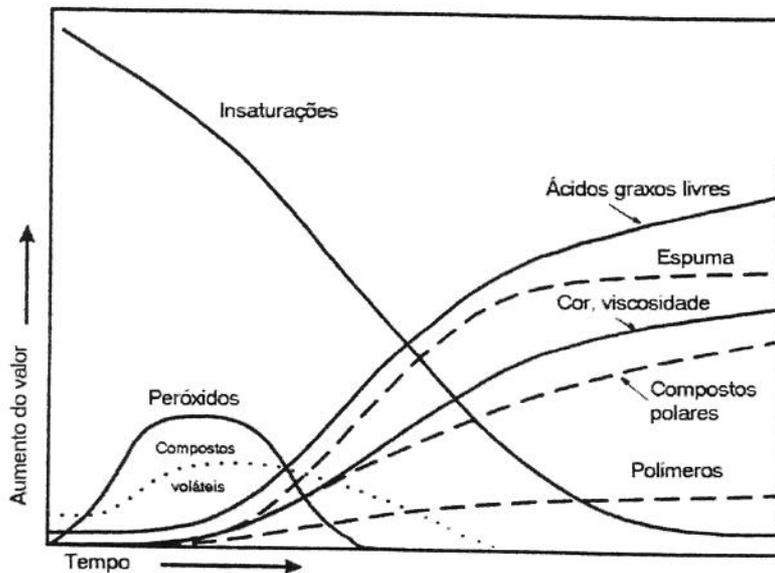


Figura 5 – Evolução de produtos voláteis e não-voláteis durante o processo de fritura

Fonte: WARNER (1997).

A formação de novos compostos durante o processo de fritura tem sido objeto de estudo de diversas investigações (CHANG et al., 1978; NAWAR, 1985; DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ, 1996, citados por DOBARGANES et al., 1999). Produtos de degradação incluem aqueles associados ao processo de autoxidação, à polimerização, devido às temperaturas elevadas utilizadas, e à hidrólise, devido à presença de água nos alimentos (DOBARGANES et al., 1999).

A medida direta da alteração tem as vantagens de medir compostos especificamente relacionados à degradação e a existência de um valor claro para o óleo inicial, onde as quantidades de compostos alterados deve ser praticamente zero (GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).

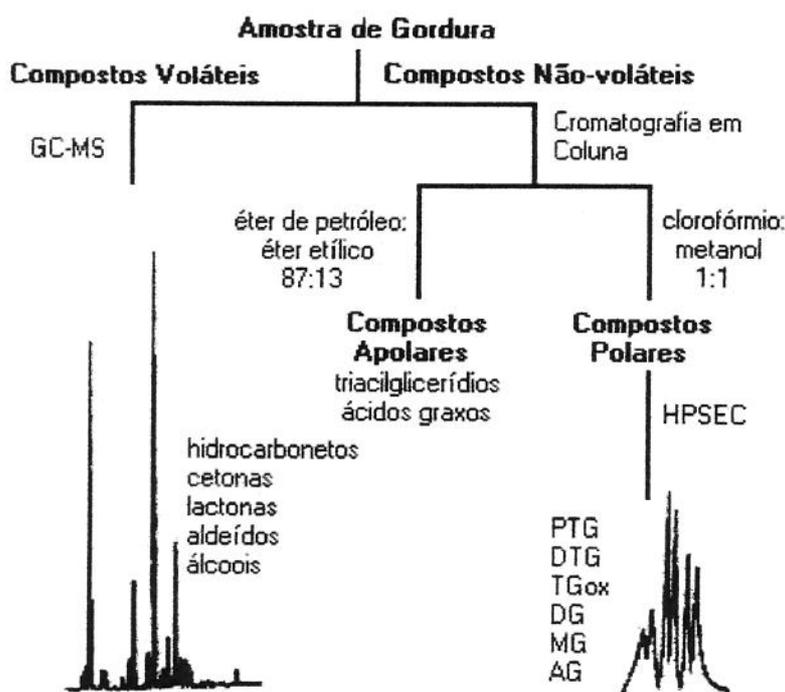
O desenvolvimento destes métodos está relacionado aos avanços em técnicas de separação cromatográfica. Eles encontram-se relacionados na Tabela 28, junto com a técnica utilizada para sua determinação.

Tabela 28 – Métodos analíticos baseados na quantificação de compostos de alteração

<i>Determinação analítica</i>	<i>Técnica utilizada</i>	<i>Referência</i>
Compostos polares	Adsorção em coluna de sílica	Walking & Wessels (1981)
	Extração em fase sólida	IUPAC Método 2.507 Dieffenbacher (1987) Márquez-Ruiz et al. (1996)
Polímeros	Cromatografia de exclusão	Wolff et al. (1991) IUPAC Método 2.508
Distribuição de compostos polares	Adsorção e cromatografia de exclusão	Dobarganes et al. (1988)
Ácidos graxos polares	Adsorção em coluna de sílica	Dobarganes et al. (1984) Perrin et al. (1985)
Distribuição de ácidos graxos polares	Adsorção e cromatografia de exclusão	Márquez-Ruiz et al. (1990)

Fonte: DOBARGANES (2000a).

O objetivo das determinações citadas na Tabela 28 é a separação da amostra em duas frações, uma contendo a parte inalterada do óleo ou gordura, e outra concentrando os produtos de alteração (Figura 6). A diferença de polaridade entre os dois grupos de compostos é a base desta separação (GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).



PTG = polímeros de triacilglicerídios; DTG = dímeros de triacilglicerídios; TGox = triacilglicerídios oxidados; DG = diacilglicerídios; AG = ácidos graxos

Figura 6 – Esquema da separação dos compostos voláteis e não-voláteis e das frações polar e apolar de gorduras de fritura

Fonte: WARNER (1997).

PARADIS & NAWAR (1981) reportaram que compostos não-voláteis de maior peso molecular são indicadores confiáveis da deterioração da gordura, pois seu acúmulo é constante e não se volatilizam.

Dois dos procedimentos analíticos mais largamente utilizados para avaliar a qualidade de óleos e gorduras de fritura são a determinação de compostos polares (WALTKING & WESSELS, 1981) e de triacilglicerídios poliméricos (WOLF et al., 1991). Valores para compostos polares na faixa de 25 – 30% e níveis de triacilglicerídios poliméricos de 10 ou 16% tem sido estabelecidos em diferentes regulamentações como o limite superior para rejeição do óleo (TASIOULA-MARGARI et al., 1996).

1.1.7.1 Determinação de Compostos Polares

A determinação de compostos polares aparece como o método analítico mais utilizado para avaliar a quantidade total de glicerídios polares por meio de cromatografia de adsorção em sílica (WALTKING & WESSELS, 1981). Adicionalmente, cromatografia de exclusão (HPSEC) permite a quantificação de glicerídios poliméricos, o grupo mais importante de novos compostos formados a altas temperaturas, em apenas 15 – 20 minutos (PERRIN et al., 1984; WOLF et al., 1991). A combinação de cromatografia de adsorção e de HPSEC tem sido muito útil para a avaliação quantitativa dos principais grupos de novos compostos glicerídicos polares, como polímeros de triglicerídios (TGP), dímeros de triglicerídios (TGD), monômeros de triglicerídios oxidados (oxTGM) e diglicerídios (DG) (DOBARGANES et al., 1988).

A quantificação de compostos polares utilizando colunas clássicas com sílica constitui a base da legislação em alguns países europeus para o controle de qualidade de óleos e gorduras de fritura. A aplicação de HPSEC à fração polar isolada resulta em vantagens substanciais na quantificação de grupos específicos de compostos de alteração (DOBARGANES et al., 1999).

A metodologia que combina cromatografia de coluna em sílica com HPSEC é a união de dois métodos da IUPAC: um para a determinação de compostos polares e o outro para a determinação de triglicerídios polimerizados

(DOBARGANES et al., 1988). Com esta combinação, obtém-se dados quantitativos sobre os grupos de compostos característicos de diferentes tipos de degradação.

Resumidamente, as frações apolar e polar são eluídas com 150 mL de uma mistura 90:10 hexano:éter dietílico e 150 mL éter dietílico, respectivamente. Após determinação gravimétrica dos compostos polares, as frações são analisadas por HPSEC, utilizando colunas empacotadas com copolímero de estireno/divinilbenzeno (tamanho de partícula 5 μm), com tamanho de poro de 100 e 500 Å, conectadas em série; fase móvel: tetrahidrofurano (fluxo: 1 mL/ min.); detetor: índice de refração (DOBARGANES, 1999).

A quantificação de compostos polares tem sido o método mais útil para a avaliação da qualidade de gorduras de fritura desde seu desenvolvimento no final da década de 70. A base do método é a separação de 1g de gordura em uma coluna de sílica para obter duas frações de diferentes polaridades que podem ser determinadas gravimetricamente. A fração polar inclui todos os produtos de alteração e, em conseqüência, quanto maior a fração polar, pior a qualidade da gordura de fritura. Estudos colaborativos conduzidos pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) demonstraram que o método é simples, preciso e reprodutível e, além disto, a eficácia da separação pode ser facilmente verificada por cromatografia em camada delgada (TLC, Thin Layer Chromatography). Entretanto, é uma técnica que consome sílica, solvente e tempo (MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1996).

MÁRQUEZ-RUIZ et al. (1996) desenvolveram um método rápido e simples para a quantificação de compostos polares em óleos e gorduras utilizando monoestearina como padrão interno. Partindo de 50 mg de amostra de óleo, os compostos polares são obtidos por extração em fase sólida (cartuchos de sílica), com apenas 15 mL de solventes para a separação de cada fração, e subseqüentemente separados por cromatografia de exclusão em polímeros de triglicerídios, dímeros de triglicerídios, monômeros de triglicerídios oxidados,

diglicerídios, padrão interno e ácidos graxos livres. A quantificação dos compostos polares totais é alcançada pelo método do padrão interno e assim, as quantidades de cada grupo de compostos pode ser calculada.

Este procedimento modificado é útil para amostras com uma gama de produtos de alteração e especialmente para aquelas com baixos níveis de degradação. A quantificação com padrão interno apresenta erros menores (DOBARGANES et al., 1999). Por outro lado, o uso do padrão interno exige cuidados na sua incorporação na amostra de óleo e na sua recuperação com a fração polar.

1.1.7.2 Determinação de Dímeros e Polímeros por Injeção Direta

A avaliação de dímeros e polímeros por injeção direta da amostra de óleo no cromatógrafo de exclusão por tamanho constitui um método simples e rápido, já que requer apenas a dissolução da amostra de óleo em solvente adequado e um tempo de corrida de 10 – 30 min. (DOBARGANES et al., 1999).

Demonstrou-se depois que em óleos e gorduras de fritura usados existe uma boa correlação entre a quantidade de triglicerídios polimerizados e os componentes polares separados por cromatografia em coluna (SCHULTE, 1982, citado por DOBARGANES et al., 1999).

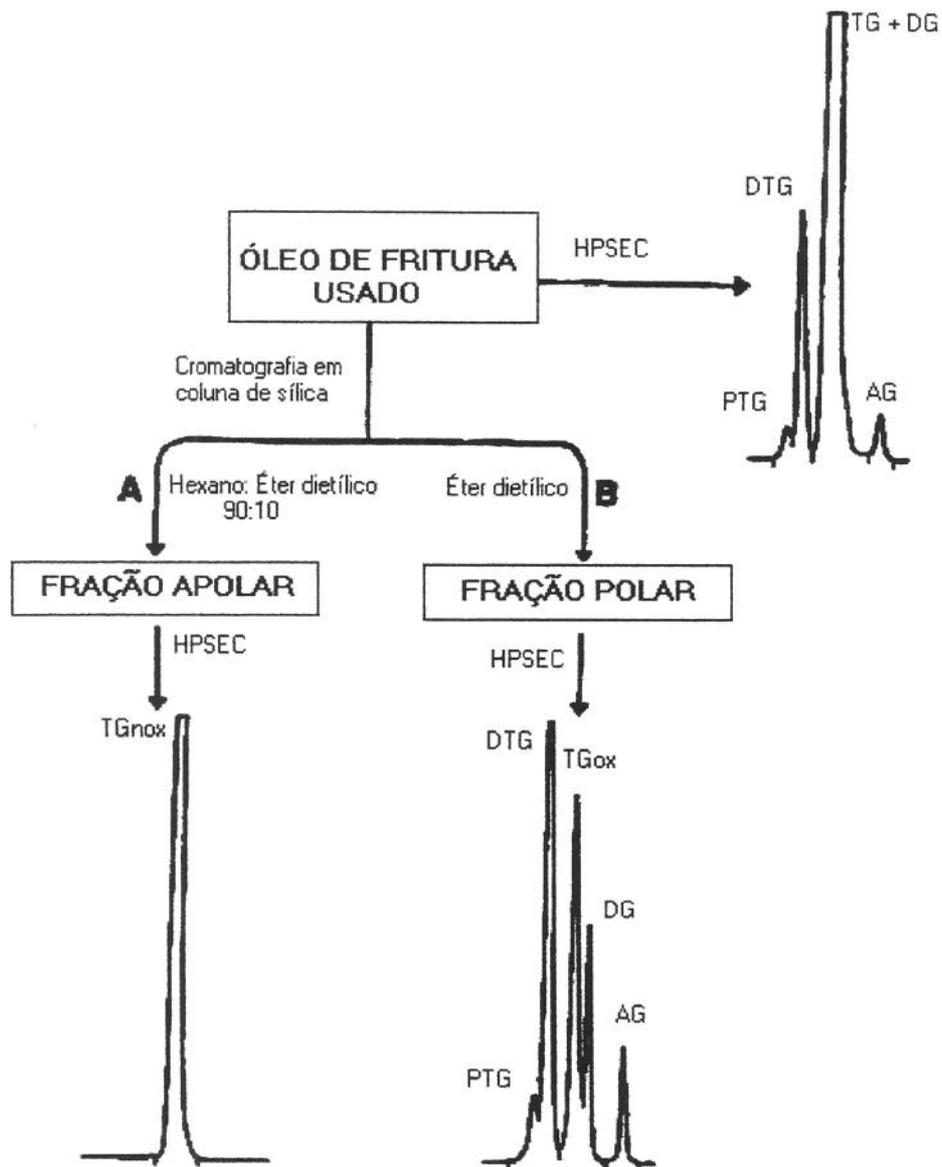
O método evoluiu para aquele normalmente utilizado hoje: coluna de aproximadamente 30 cm x 0,8 cm d.i., com partículas esféricas (5 ou 10 μ m) e distribuição de tamanho de poro controlada. Com esta coluna, obtém-se boa resolução para concentrações de amostra entre 30 – 50 mg/ mL e volumes de injeção de 10 – 20 μ L (DOBARGANES et al., 1999).

Resultados obtidos com diversas amostras demonstraram que compostos oligoméricos constituem a principal fração entre os diferentes grupos de compostos de alteração formados durante a fritura, normalmente representando

mais de 50%, e seus níveis tem tido boa correlação com os compostos polares (GERE, 1982; PERRIN et al., 1985; MASSON et al., 1997). Exceções são óleos e gorduras de fritura com baixos níveis de compostos polares (PÉREZ-CAMINO et al., 1992) ou aqueles com níveis iniciais elevados de diglicerídios (SÉBÉDIO, 1991).

A IUPAC (1992) adotou o método de determinação de dímeros e polímeros por injeção direta da amostra para amostras contendo níveis acima de 3% destes compostos.

A Figura 7 mostra um esquema das duas metodologias descritas acima.



TGnox = triacilglicerídios não-oxidados; TGox = triacilglicerídios oxidados; TG = triacilglicerídios; PTG = polímeros de triacilglicerídios; DTG = dímeros de triacilglicerídios; DG = diacilglicerídios; AG = ácidos graxos

Figura 7 – Procedimento analítico para determinação de compostos polares totais e sua distribuição em óleos e gorduras de fritura, incluindo cromatogramas HPSEC da amostra total e das frações apolar e polar

Fonte: DOBARGANES et al. (1999).

1.1.7.3 Análise de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

Metodologia similar à aplicada para quantificação e determinação da distribuição de compostos polares pode ser aplicada aos ésteres metílicos de óleos e gorduras de fritura usados, fornecendo mais informações sobre a alteração do óleo ou gordura. Analisam-se especificamente os ácidos graxos oxidados e oligoméricos incluídos nas moléculas dos triglicerídios (MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1990).

Após transesterificação da amostra de óleo ou gordura, 1 g de ésteres metílicos de ácidos graxos são separados em frações apolar e polar, da mesma forma como é feito para o óleo e gordura sem transesterificar, mudando apenas a proporção da mistura de solventes de eluição da fração apolar para 88:12. A porcentagem de ácidos graxos polares pode ser determinada gravimetricamente. A análise por HPSEC das frações obtidas permite a quantificação de cinco tipos de compostos: monômeros (ácidos graxos) não oxidados e dímeros apolares (produtos de degradação térmica, sem oxigênio) na fração apolar; dímeros de oxidação, monômeros oxidados e polímeros na fração polar (DOBARGANES et al., 1999).

1.1.7.4 Métodos Rápidos

Existem também alguns métodos rápidos para determinar o ponto de descarte de óleos e gorduras de fritura, desenvolvidos para uso em estabelecimentos sem acesso a metodologias mais complexas. Entre os comercializados estão: o Food Oil Sensor (Northern States Instruments Corp.), que mede a diferença entre a constante dielétrica do óleo usado e a do óleo original; o Oxifrit-Test (Merck), o Fritest (Merck) e o Veri-Fry (Libra Laboratory Inc.), todos métodos colorimétricos. Eles encontram-se descritos com maiores detalhes em diversos trabalhos (FRITSCH, 1981; WHITE, 1991; PAUL & MITTAL, 1997; DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

1.1.8 Regulamentação

Embora existam diversas revisões (CLARK, 1976; KAUNITZ, 1967 e STIER, 1989, citados por FIRESTONE et al., 1991) que indicam que óleos e gorduras aquecidos não são um problema de saúde pública e que o tratamento térmico drástico de óleos e gorduras pode produzir compostos tóxicos, mas os níveis destes compostos em óleos e gorduras de fritura é tão baixo, que eles não são significativos (NOLEN et al., 1967, 1973, citados por FIRESTONE et al., 1991), é importante monitorar a qualidade do óleo de fritura pois dela depende em grande parte a qualidade do produto frito.

Diversos países possuem leis específicas que regulamentam o uso de óleos e gorduras de fritura. Outros possuem apenas recomendações. FIRESTONE et al. (1991) e PAUL & MITTAL (1997) resumem estas leis e recomendações.

As regulamentações existentes originam-se das recomendações dadas pela German Society for Fat Research em 1973 para limitar a alteração de óleos e gorduras de fritura para consumo humano (BILLEK et al., 1978). Estas recomendações destacam a importância da avaliação organoléptica e dos compostos de oxidação na avaliação química de óleos e gorduras de fritura. O principal problema destes critérios iniciais é a complexidade das duas metodologias analíticas: a determinação de ácidos graxos oxidados é trabalhosa e requer pessoal qualificado, enquanto que a avaliação sensorial não é fácil e requer um painel treinado (DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

É por isto que o método de determinação de compostos polares (GUHR & WAIBEL, 1979; GERTZ, 1979, citados por DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ, 1998), depois proposto pela IUPAC (WALTKING & WESSELS, 1981) para o controle de qualidade de gorduras de fritura, foi certamente um avanço analítico que contribuiu para a emergência das regulamentações atuais.

Os compostos polares são determinados por cromatografia de adsorção em colunas de sílica e o valor obtido corresponde aproximadamente à totalidade dos

compostos de alteração formados durante o processo de fritura. Duas características positivas desta avaliação são:

- É um método objetivo, claramente relacionado à qualidade do óleo ou gordura: quanto maior o nível de compostos polares, menor a qualidade.
- É um método simples, preciso e reprodutível. Além disto, a eficácia da separação em coluna pode ser checada facilmente por cromatografia em camada delgada (TLC).

Na Tabela 29, encontram-se os limites estabelecidos na legislação ou recomendações sugeridas por órgãos oficiais em diversos países para a qualidade de óleos e gorduras de fritura.

Tabela 29 – Limites estabelecidos em regulamentações ou recomendações oficiais de alguns países sobre a qualidade de óleos e gorduras de fritura usados

	<i>Compostos Polares (%)</i>	<i>Ácidos Graxos Livres (%)</i>	<i>Ácidos Graxos Oxidados (%)</i>	<i>Ponto de Fumaça (°C)</i>	<i>Polímeros (%)</i>
Alemanha	27	-	0,7	170	-
Áustria	27	2,5	1	170	-
Bélgica	25	2,5	-	170	10
Espanha	25	-	-	-	-
França	25	-	-	-	-
Holanda	-	2,3	-	-	16
Itália	25	-	-	-	-

Fonte: DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ (1998); FIRESTONE et al. (1991).

Além disto, recomendam-se avaliações organolépticas (odor, sabor e aparência – incluindo cor e formação de espuma). Alguns países limitam viscosidade, níveis de resíduos carbonáceos, índices de carbonila, peróxido e anisidina. Outros sugerem não aquecer o óleo ou gordura acima de 180°C, limitam o teor de ácido linolênico de óleos e gorduras para uso em fritura em 2% ou permitem uma queda máxima no índice de iodo de 16, quando comparado ao óleo ou gordura original. Muitos definem os aditivos permitidos nestes óleos e gorduras e seus limites (principalmente antioxidantes e antiespumantes). Em alguns países os silicones são proibidos (FIRESTONE et al., 1991).

PAUL & MITTAL (1997) comentam que os postulados essenciais de uma regulamentação modelo poderiam ser definidos como segue:

“Óleos e gorduras de fritura deveriam ser descartados se qualquer uma das seguintes condições não é satisfeita:

- O óleo ou gordura de fritura deve ser organolepticamente aceitável.
- Os compostos polares totais não devem ultrapassar 25%.
- O índice de acidez não deve ultrapassar 2,5.
- O ponto de fumaça deve ser superior a 170°C.
- Os óleos e gorduras não devem ser aquecidos acima de 180°C.”

Análises de gorduras de frituras em diferentes países (GERTZ, 1986; SÉBÉDIO et al., 1987; MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1995) indicam que um número significativo de óleos e gorduras de fritura usados ultrapassam o limite de alteração estabelecido pela legislação em diversos países (FIRESTONE et al., 1991).

1.1.9 Termoxidação

O processo de termoxidação é semelhante ao processo de fritura, porém sem a presença do alimento, ou seja, sem a umidade e demais componentes que provém do alimento. No processo de termoxidação é importante manter a relação superfície/ volume, pois o incremento desta relação tem um drástico efeito sobre a velocidade de alteração, uma vez que o aumento significa uma maior superfície específica de gordura em contato com o ar, afetando a velocidade das reações oxidativas. De um modo geral, valores selecionados para a relação superfície/ volume variam de 0,5 a 1,0 cm⁻¹ (PÉREZ-CAMINO et al., 1987; DOBARGANES et al., 1993).

BARRERA-ARELLANO et al. (1997) propuseram um procedimento padrão para avaliar o comportamento de óleos e gorduras submetidos a temperaturas de frituras. Neste procedimento utiliza-se o equipamento Rancimat, que permite o uso de tubos padrão e temperatura igual em todos os tubos, devido às características do bloco de aquecimento. Dos resultados obtidos para amostras de 8 g de óleo aquecidas a 180°C durante 10 h, analisadas em triplicata, obtiveram-se coeficientes de variação inferiores a 6% para a determinação de compostos polares e polímeros. O procedimento proposto simula as condições usuais das principais variáveis do processo de fritura descontínuo, isto é, temperatura, relação superfície/volume de óleo, presença de ar, e pode portanto ser de grande utilidade para comparar resultados entre laboratórios.

1.1.10 Estudos sobre Degradação de Óleos Submetidos a Fritura ou Termoxidação

Existem diversos trabalhos que avaliam a qualidade de óleos e gorduras de fritura. Alguns são realizados com amostras reais, coletadas de locais que utilizam o processo de fritura (lares, restaurantes convencionais e *fast-food*, indústrias de

produtos fritos), onde se tem encontrado um número elevado de amostras com compostos polares acima de 25%, especialmente em locais onde se utiliza fritura descontínua (SÉBÉDIO et al., 1987; DOBARGANES & MÁRQUEZ-RUIZ, 1995; DOBARGANES, 2000a), o que indica a inadequação dos critérios utilizados nestes locais para descarte dos óleos usados (cor, formação de espuma e fumaça, odor e tempo de uso) e a necessidade de testes simples e objetivos para um melhor controle de qualidade.

Outros trabalhos, onde a fritura ou termoxidação é realizada em laboratório, buscam entender os efeitos das diferentes variáveis envolvidas no processo de fritura, para poder fazer recomendações na melhoria do processo, dos óleos e gorduras e dos aditivos utilizados.

WILKE DE SOUZA (2001) estudou a degradação de gorduras animais (sebo, índice de iodo \approx 30, e banha, índice de iodo \approx 60), com e sem a adição de tocoferóis (300 mg/kg α -tocoferol ou 300 mg/kg δ -tocoferol ou 300 mg/kg de uma mistura 1:1 de α -tocoferol + δ -tocoferol), comparando-as a oleína de palma, quando submetidas a termoxidação (180°C). Após 10 h de termoxidação, encontrou níveis de apenas 5 a 6% dímeros e polímeros para as amostras de sebo, banha ou oleína tratadas com alumina (para retirada dos tocoferóis naturais). A adição de tocoferóis, principalmente de δ -tocoferol, retardou ainda mais a formação de compostos poliméricos, principalmente no sebo (a gordura mais saturada). Na oleína de palma, os tocoferóis naturais mostraram-se mais eficazes que os adicionados, para retardar a formação de dímeros e polímeros (foram encontrados na amostra original 382,9 mg/kg de tocoferóis totais, incluindo os tocotrienóis; estes tocoferóis e tocotrienóis mantiveram os níveis de dímeros e polímeros após 10 h de termoxidação em 1,88%; com a adição de tocoferóis à amostra de oleína tratada o melhor resultado obtido para o nível de dímeros e polímeros após 10 h de termoxidação foi de 3,60% com a adição de 300 mg/kg de δ -tocoferol). Quanto à degradação dos tocoferóis adicionados, encontrou-se que ela foi mais rápida na gordura mais saturada (sebo) e que α -tocoferol se

decompõe mais rapidamente que δ -tocoferol independente do substrato (sebo, banha ou oleína de palma).

BARRERA-ARELLANO et al. (1999) estudaram a formação de triacilgliceróis poliméricos e de compostos polares totais, além da destruição de tocoferóis, em sistemas modelo de trioleína (OOO), trilinoleína (LLL) e uma mistura 1:1 de ambas, quando aquecidas a 180°C por até 10 h, na ausência de tocoferóis ou na presença de 500 mg/kg α -tocoferol, 500 mg/kg δ -tocoferol ou uma mistura de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (200 – 250 mg/kg cada). Os resultados demonstraram que o efeito de antipolimerização exercido pelos tocoferóis a altas temperaturas dependia do grau de insaturação do substrato, afetando mais o substrato menos insaturado (trioleína). As perdas de α -tocoferol foram muito rápidas, independente do substrato utilizado. A degradação do substrato foi maior para o substrato mais insaturado.

No trabalho onde BARRERA-ARELLANO et al. (1997) propuseram um procedimento padrão para a realização de estudos de termoxidação, também aplicaram este procedimento para a avaliação do efeito dos antioxidantes naturais do óleo de girassol convencional (SO) e alto oléico (HOSO). Os resultados obtidos demonstraram que o aumento no nível de polímeros foi linear, de 0 a 10 h (alíquotas retiradas a cada 2 h), sendo superior para o óleo mais insaturado (SO) que para o óleo menos insaturado (HOSO), atingindo-se níveis de 13,8% e 9,7% polímeros após 10 h horas de termoxidação, respectivamente. Para avaliar o efeito dos tocoferóis naturais, presentes em níveis de 650 e 603 mg/kg em HOSO e SO, respectivamente, os óleos foram tratados com alumina para retirá-los. Após 10 h de termoxidação, verificaram-se níveis de 8,3, 11,2, 12,3 e 16,8% polímeros em HOSO, HOSO tratado, SO e SO tratado, respectivamente, mostrando o efeito antipolimerização dos tocoferóis naturais a altas temperaturas.

JORGE et al. (1997) submeteram óleo de girassol convencional (SO), óleo de girassol alto oléico (HOSO) e uma mistura de 50% de SO com 50% de HOSO, sem e com a adição de 2 mg/kg dimetilpolisiloxano (DMPS), a aquecimento a

170°C em estufa ou placas, mantendo-se a razão superfície/volume igual a 1 cm⁻¹. Após 10 h, foram quantificados compostos polares totais e os principais grupos destes compostos, ácidos graxos polares totais e os principais grupos destes ácidos graxos, além de calcular-se a perda de ácidos graxos iniciais. Para as amostras aquecidas na estufa, obtiveram-se níveis de compostos polares totais de 46,4, 49,5, 30,8, 42,2, 24,0 e 25,2% para SO, SO+DMPS, SO/HOSO, SO/HOSO+DMPS, HOSO e HOSO+DMPS, respectivamente. E para as amostras aquecidas em placas, níveis de 59,9, 20,2, 55,1, 19,0, 51,3 e 14,3% compostos polares totais foram encontrados para SO, SO+DMPS, SO/HOSO, SO/HOSO+DMPS, HOSO e HOSO+DMPS, respectivamente. Os compostos de polimerização (dímeros e polímeros) foram os principais compostos polares formados durante o aquecimento a altas temperaturas, representando mais de 50% destes compostos em todos os casos. Após transesterificação da amostra, os dímeros de ácidos graxos foram os principais compostos obtidos. Também observou-se a maior contribuição do ácido linoléico na formação dos ácidos graxos polares, embora a participação do ácido oléico tenha sido importante em baixas concentrações de ácido linoléico. E, finalmente, encontrou-se uma boa correlação entre ácidos graxos polares (AGP) e compostos polares (CP), com valores para a razão AGP/CP de 0,43 a 0,58 para as amostras estudadas.

Em outro trabalho, JORGE et al. (1996a) realizaram experimentos com SO, HOSO e uma mistura de 50% de cada, na ausência de alimento, para definir a influência de variáveis importantes do processo de fritura: insaturação do óleo, temperatura, razão superfície/volume, tipo de aquecimento e adição de DMPS. Amostras sem e com 2 mg/kg DMPS foram aquecidas em béqueres de 150 mL utilizando-se 25 ou 50 mL de óleo (razão superfície volume igual a 1 e 0,5 cm⁻¹, respectivamente). Duas temperaturas, 170 e 180°C, foram selecionadas. O aquecimento das amostras foi realizado em estufa ou em placas. A diferença dos dois modos de aquecimento é que nas placas há um gradiente de temperatura e a formação de correntes de convecção. Os resultados obtidos mostraram a complexidade do processo de fritura, pois existem interações significativas entre diversas variáveis. Baseado na análise de compostos polares, verificou-se a forte

influência das variáveis razão superfície/ volume, adição de DMPS e insaturação do óleo.

JORGE et al. (1996b) também realizaram estudo simulando processos de fritura descontínuo e contínuo em laboratório, e avaliando o comportamento de SO e HOSO com e sem a adição de DMPS. Utilizaram fritadeiras com capacidade para 1 L para fritar batatas. Encontraram forte influência positiva da adição de DMPS no processo descontínuo, com redução na formação de compostos polares totais de 20,4 para 7,2% e de 17,2 para 5,8%, para SO, SO+DMPS, HOSO e HOSO+DMPS, respectivamente, após 6 h de aquecimento. Esta diferença não foi tão pronunciada no caso de fritura contínua, onde as reduções foram apenas de 11,7 para 10,4% e de 7,0 para 5,8%, para SO, SO+DMPS, HOSO e HOSO+DMPS, respectivamente, após 6 h de aquecimento.

DRUZIAN et al. (1997) determinaram compostos polares em óleo de soja refinado e gordura de soja parcialmente hidrogenada submetidos a aquecimento prolongado a $180 \pm 5^\circ\text{C}$, utilizando o método oficial (IUPAC-AOAC) e cromatografia em camada delgada com detecção por ionização em chama (TLC-FID). Para o óleo de soja refinado, encontraram valores acima de 25% de compostos polares após 20 ou 24 h de tratamento térmico (dependendo do método de análise), enquanto que para a gordura de soja parcialmente hidrogenada encontraram valores superiores a 25% apenas após 56 ou 60 h.

YUKI & ISHIKAWA (1976) encontraram que um óleo de soja típico (índice de iodo = 133,2), contendo uma quantidade total de tocoferóis de 668 mg/ kg óleo e índice padrão de AOM (97°C) de 11,5 horas, reteve 80,2% dos tocoferóis quando submetido a condições de termoxidação (10 horas a $180 \pm 2^\circ\text{C}$). Óleo de soja refinado com índice padrão de AOM de 5,5 horas quase não respondeu a fortificação com antioxidantes convencionais como BHA (KIMOTO et al., 1974), enquanto óleo de soja hidrogenado (AOM de 63 horas) podia ser melhorado em 30 – 40 horas pela adição de BHA ou BHT a 100 mg/kg com quelantes de metais.

1.1.11 Planejamento Experimental

Na literatura consultada, não foi encontrado nenhum trabalho que utilizasse a metodologia de superfície de resposta para avaliar a degradação de óleos ou gorduras submetidos a altas temperaturas.

O uso desta metodologia tem despertado interesse no planejamento de experimentos e na otimização de processos. A seguir, encontra-se uma descrição resumida de seus princípios.

Um dos problemas mais comuns que um pesquisador pode enfrentar é a determinação da influência de uma ou mais variáveis (*fatores* ou variáveis independentes) sobre uma outra variável de interesse (*resposta* ou variável dependente). Esquemáticamente, pode-se representar a situação como na Figura 8, onde um certo número de fatores, F_1, F_2, \dots, F_k , atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas R_1, R_2, \dots, R_j . O sistema é considerado como uma função (desconhecida, em princípio, senão não seriam necessários experimentos) que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas. O objetivo de quem realiza os experimentos é descobrir esta função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela (BARROS NETO et al., 1996).

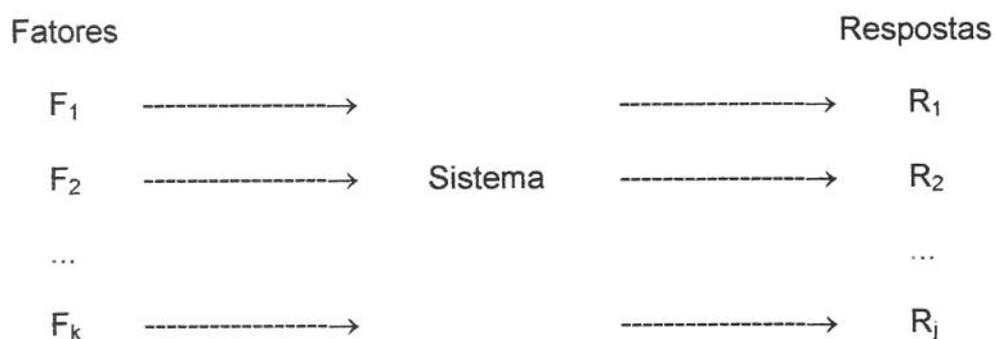


Figura 8 – Esquema de um sistema em estudo

Fonte: BARROS NETO et al. (1996).

Um sistema pode ser considerado como uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).

Um *planejamento fatorial* é feito especificando-se em primeiro lugar os *níveis* em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Um *planejamento fatorial* requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Este é o número mínimo para se ter um *planejamento fatorial completo*. Cada um destes experimentos é um *ensaio* experimental. O experimentador pode querer repetir ensaios, para ter uma estimativa do erro experimental, e neste caso o número total de experimentos será maior (BARROS NETO et al., 1996).

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado desta variação. Isto implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis deste fator. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é o mais simples de todos. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isto de *planejamento fatorial* 2^k . A listagem de todas as combinações dos níveis dos fatores é chamada de *matriz de planejamento* (BARROS NETO et al., 1996).

Quando não há ajuste a um modelo linear, o passo seguinte é tentar um modelo quadrático, cuja expressão geral, para três variáveis, é:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Este modelo, no entanto, tem dez parâmetros, e o planejamento 2^3 com ponto central teria apenas nove combinações. Como não é possível determinar as estimativas quando há mais parâmetros do que combinações, o planejamento tem que ser ampliado. A ampliação pode ser feita de várias maneiras (BARROS NETO

et al., 1996). A mais comum é acrescentando os *pontos axiais*, determinados utilizando-se combinações de cada variável nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$ (onde $\alpha = (2^n)^{1/4}$ e n = número de variáveis independentes (KHURI & CORNELL, 1987)) com o ponto central das demais variáveis. No caso de um planejamento 2^3 , $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1,68$.

A metodologia de superfícies de resposta (ou RSM, de *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por G. E. P. Box na década de 1950, e que, desde então, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. A metodologia de superfícies de resposta é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Estas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO et al., 1996).

Outra utilidade da metodologia de superfícies de resposta é a análise de uma região em estudo, sem necessariamente ter como objetivo a otimização de um processo.

1.2 Justificativa

Tendo em vista o aumento do uso de gorduras em alimentos cujo preparo envolve processos a altas temperaturas (fritura, forneamento, etc.), e sendo que as gorduras geralmente utilizadas para estes fins no Brasil são gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas de soja (pela maior disponibilidade) e de algodão (devido à melhor estabilidade e melhores características organolépticas de cor, sabor, etc.), estimou-se conveniente um estudo detalhado da degradação destas gorduras (que pode resultar na formação de compostos indesejáveis) quando submetidas à termoxidação, determinando também os efeitos da adição de tocoferóis (antioxidantes naturais).

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas, de soja e de algodão, submetidas a altas temperaturas (termoxidação).

2.2 Objetivos Específicos

- Conhecer a evolução da alteração de gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas para utilização em fritura;
- Verificar a relação que pode existir entre a evolução da alteração e a origem (soja ou algodão) das gorduras, seu grau de insaturação e a adição de tocoferóis.

3. Material e Métodos

3.1 Material

a) Óleos e Gorduras:

Foram utilizados os seguintes óleos e bases de gordura parcialmente hidrogenada (matérias-primas) de soja e de algodão, gentilmente cedidos pelas empresas Cargill Agrícola, S.A. (Mairinque, SP), e Maeda S.A. Agroindustrial (Itumbiara, GO).

Os óleos e gorduras foram solicitados aos fornecedores sem a adição de antioxidantes (TBHQ e ácido cítrico) e antiespumantes (metil silicone).

Soja

- Óleo de soja, índice de iodo = 130,3
- Gordura parcialmente hidrogenada de soja, índice de iodo = 110,8
- Gordura parcialmente hidrogenada de soja, índice de iodo = 79,0
- Gordura parcialmente hidrogenada de soja, índice de iodo = 62,5

Algodão

- Óleo de algodão, índice de iodo = 111,1
- Gordura parcialmente hidrogenada de algodão, índice de iodo = 60,6

A partir destes óleos e gorduras (matérias-primas) foram formulados os “blends” com os índices de iodo específicos para o planejamento experimental escolhido.

b) Tocoferóis: α -tocoferol: Vitamin E, 97%, Sigma-Aldrich

δ -tocoferol: (+)- δ -tocoferol, aprox. 90%, Sigma-Aldrich

Padrões cromatográficos: DL- α , e δ -tocoferol, pureza > 99%,
Merck

c) Solventes: Hexano, isopropanol e tetrahidrofurano (THF), grau HPLC

Hexano, éter etílico e ácido acético glacial, p.a.

d) Gases: Hidrogênio, nitrogênio e ar, para cromatografia gasosa (extra puros)

e) Adsorventes: Alumina (Al_2O_3): óxido de alumínio 90, padronizado para análises cromatográficas de adsorção em coluna de acordo com Brockmann, Merck, item nº 1.01097.1000

Sílica gel: sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm) para cromatografia em coluna, Merck

f) Outros materiais: Areia: Sea sand extra pure, Merck

Placas de TLC: TLC plates 20 x 20 cm, Si60 F₂₅₄ Multiformat (prescored to 5 x 10 cm), Merck, item n° 1.05620

Iodo metálico

KOH metanólico (2N)

g) Equipamentos:

Estabilidade: Registrador e bloco Rancimat 679 (Metrohm, Switzerland)

Ácidos graxos:

CG (Cromatografia Gasosa):

1) Cromatógrafo Gasoso com Coluna Empacotada – Perkin Elmer Sigma 3B Dual FID

Coluna Silar 10C (10% cianopropilsiloxano em Chromosorb W), de aço inox, com 4 m de comprimento e 1/8" diâmetro

Integrador Perkin Elmer LCI-100

2) Cromatógrafo Gasoso com Coluna Capilar – Hewlett-Packard – HP 6890 Series – GC System

Coluna Capilar de Sílica Fundida Model N° HP 19091N-133, 260°C max., HP-INNOWax Cross-Linked Polyethylene Glycol, Capillary 30,0 m (comprimento) x 250 µm (diâmetro interno) x 0,25 µm nominal (espessura de capa)

Integrador: programa Chem Station

Dímeros e polímeros:

HPSEC (High Performance Size-Exclusion Chromatography):

Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência

Bomba Waters 510 com volume de injeção de 10 μ L

Duas colunas de 300 mm de comprimento x 7,5 mm de diâmetro interno, empacotadas com copolímero de estireno/divinilbenzeno, com tamanhos de poro de 100 e de 500 Å, conectadas em série

Detector de índice de refração Merck L-7490

Integrador Hewlett-Packard HP 3390A

Tocoferóis:

HPLC (High Performance Liquid Chromatography):

Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência

Bomba Waters 600, model code 60F, com controlador Waters 600, model code 6CE, e volume de injeção de 20 μ L ou Bomba Waters Model M45 Solvent Delivery System

Coluna LiChrosorb SI 60 (250 x 4 mm) empacotada com sílica de tamanho de partícula médio de aproximadamente 5 μ m

Detector de fluorescência programável Hewlett-Packard 1046A
(290 – 330 nm)

Integrador Hewlett-Packard HP 3390A ou Cromato-Integrador
Merck-Hitachi D2500

3.2 Métodos

Os métodos analíticos utilizados foram:

- Índice de Iodo Calculado: Prática Recomendada AOCS Cd 1c-85 (93), onde: $II = (\%C16:1 \times 0,950) + (\%C18:1 \times 0,860) + (\%C18:2 \times 1,732) + (\%C18:3 \times 2,616) + (\%C20:1 \times 0,785) + (\%C22:1 \times 0,723)$.
- Composição em Ácidos Graxos: Método AOCS Ce 1-62 (93).
- Índice de Peróxido: Método AOCS Cd 8b-90 (96).
- Ácidos Graxos Livres e Acidez: Método AOCS Ca 5a-40 (96).
- Teor de Tocoferóis: Método HPLC (High Performance Liquid Chromatography), IUPAC 2.432 (1992). As amostras (aproximadamente 50 mg) foram dissolvidas em 1 mL de hexano. A fase móvel foi hexano:isopropanol (99:1), o volume de injeção de 20 μ L, o fluxo de 1 mL/min e a corrida de 15 min. A identificação foi realizada comparando-se os tempos de retenção com os de tocoferóis puros. A quantificação foi feita por normalização das áreas dos picos e comparação com as áreas obtidas para soluções padrão de tocoferóis com concentrações conhecidas.
- Determinação de Compostos Polares (Quantificação e Distribuição): A quantificação e a distribuição dos compostos polares totais foram determinadas segundo método 2.507 da IUPAC (1992), utilizando colunas abertas com 19 g

de sílica gel 60 hidratada com 1 g de água destilada, e solvente hexano: éter etílico (90:10), para coletar a fração de compostos apolares. A fração de compostos polares foi coletada com solvente éter etílico. Os solventes foram evaporados e as frações polares foram pesadas e analisadas por HPSEC (High Performance Size-Exclusion Chromatography), dissolvidas em 5 mL THF (para atingir uma concentração de 8 – 10 mg/mL compostos polares). A identificação foi feita através dos tempos de retenção e a quantificação, por normalização das áreas dos picos. O resultado foi obtido em porcentagem sobre os compostos polares totais e convertido em porcentagem sobre a amostra total (óleo ou gordura).

- Determinação de Dímeros e Polímeros: A análise de dímeros e polímeros foi realizada por injeção direta de alíquota da amostra no cromatógrafo líquido, segundo método 2.508 da IUPAC (1992), também descrito por BARRERA-ARELLANO et al. (1997). As amostras (aproximadamente 50 mg) foram dissolvidas em 1 mL de hexano. A fase móvel utilizada foi THF, o volume de injeção de 10 μ L, o fluxo de 1 mL/min e corrida de 18 min. A identificação foi feita através dos tempos de retenção e a quantificação, por normalização das áreas dos picos. O resultado foi obtido em porcentagem sobre a amostra total (óleo ou gordura).
- Ponto de Fumaça: Método AOCS Cc 9a-48 (93).
- Determinação da Estabilidade: A estabilidade oxidativa dos óleos e das gorduras foi determinada pelo método AOCS Cd 12b-92 (93), utilizando o Rancimat. A determinação foi realizada a 110°C para todas as amostras, com fluxo de ar de 20 L/h. A quantidade de amostra utilizada foi $2,0 \pm 0,1$ g.

3.3 Procedimento Experimental

- Caracterização da matéria-prima: Os óleos e bases hidrogenadas recebidos da indústria foram caracterizados quanto a sua composição em ácidos graxos, para cálculo do índice de iodo.
- Formulação dos “blends”: Optou-se por trabalhar com uma faixa de índices de iodo, desde as bases mais duras utilizadas pela indústria (I.I. ~ 60) até os óleos (I.I. ~ 130 para soja e I.I. ~ 110 para algodão). Nestas faixas estão incluídas as gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas comercializadas pela indústria para fritura industrial e em restaurantes, e os óleos, utilizados para fritura doméstica.

A partir dos óleos e gorduras fornecidos pela indústria foram preparados os “blends” necessários para o planejamento experimental escolhido (Tabelas 30 e 31).

Tabela 30 – “Blends” de soja preparados

Nome do “blend”	II final	Formulado a partir de
Soja 60	60	100% gordura parcialmente hidrogenada de soja, I.I. 62,5
Soja 75	75	70,85% gordura parcialmente hidrogenada de soja, I.I. 79,0 + 29,15% gordura parcialmente hidrogenada de soja, I.I. 62,5
Soja 95	95	47,97% óleo de soja, I.I. 130,3 + 52,03% gordura parcialmente hidrogenada de soja, I.I. 62,5
Soja 115	115	74,32% gordura parcialmente hidrogenada de soja, I.I. 110,8 + 25,68% óleo de soja, I.I. 130,3
Soja 130	130	100% Óleo de soja, I.I. 130,3

Tabela 31 – “Blends” de algodão preparados

Nome do “blend”	II final	Formulado a partir de
Algodão 60	60	100% gordura parcialmente hidrogenada de algodão, I.I. 60,6
Algodão 70	70	83,02% gordura parcialmente hidrogenada de algodão, I.I. 60,6 + 18,98% óleo de algodão, I.I. 111,1
Algodão 85	85	52,19% gordura parcialmente hidrogenada de algodão, I.I. 60,6 + 47,81% óleo de algodão, I.I. 111,1
Algodão 100	100	22,98% gordura parcialmente hidrogenada de algodão, I.I. 60,6 + 77,02% óleo de algodão, I.I. 111,1
Algodão 110	110	100% óleo de algodão, I.I. 111,1

Foi preparado 1 kg de cada “blend”. As gorduras parcialmente hidrogenadas de soja, I.I. = 78,98 e I.I. = 62,48 e a gordura parcialmente hidrogenada de algodão, I.I. = 60,64, foram pesadas e fundidas em estufa a 40°C durante aproximadamente 14 horas, para obter uma melhor homogeneidade dos “blends”. A gordura parcialmente hidrogenada de soja, I.I. = 110,84, foi pesada e fundida em estufa a 40°C durante aproximadamente 40 minutos. Os óleos não receberam tratamento térmico para o preparo dos “blends”.

- Caracterização dos “blends”: Os “blends” foram caracterizados utilizando-se os seguintes métodos analíticos oficiais (AOCS): índice de iodo, composição em

ácidos graxos, índice de peróxido, acidez, teor e composição de tocoferóis, ponto de fumaça e estabilidade. Além disto, foram determinados os compostos polares totais (quantificação e distribuição), utilizando o método da IUPAC (1982), e os dímeros e polímeros, por injeção direta da amostra de gordura no HPSEC.

- Tratamento com alumina para eliminação dos tocoferóis naturais e outros compostos polares: Os “blends” foram tratados com alumina segundo o método descrito por YOSHIDA et al. (1992a), modificado como segue: A alumina foi ativada em estufa a 180°C durante 2 horas. Pesou-se metade da quantidade do óleo ou gordura a ser tratado (p. ex., para 100g de óleo ou gordura, pesou-se 50g de alumina) e colocou-se em coluna com tampão de algodão para reter a alumina. Passou-se a amostra fundida pela coluna, pouco a pouco. O produto coletado após a primeira passagem foi pesado para repetir-se o tratamento com alumina através de nova coluna. Este produto da segunda passagem foi utilizado para o preparo dos tratamentos (óleos e gorduras tratados com a adição de tocoferóis). Utilizou-se uma bomba de vácuo ColeParmer 7530-65 para facilitar a passagem da amostra pela alumina e, no caso das gorduras mais sólidas, o tratamento foi feito dentro de uma estufa a 50-60°C. O rendimento após a segunda passagem variou de 50 a 60%.
- Caracterização dos “blends” tratados: Foram determinados a estabilidade oxidativa, o teor de tocoferóis e de compostos polares totais (quantificação e distribuição) dos “blends” tratados com alumina, para verificar o efeito do tratamento em alumina.

- Adição de tocoferóis: Adicionou-se a quantidade requerida de α e de δ -tocoferol aos "blends" tratados com alumina, para obter as amostras a serem submetidas à termoxidação. Os tocoferóis foram adicionados na forma de solução 20 mg/mL em hexano. Para uma adição mais precisa, foram utilizadas seringas de 500 μ L e de 1 mL. Foram preparados 11 g de cada tratamento, exceto para os pontos centrais.
- Termoxidação: Amostras dos "blends" com e sem seus tocoferóis naturais, tratados com alumina e com a adição de tocoferóis foram termoxidadas segundo o método descrito por BARRERA-ARELLANO et al. (1997). Amostras de $8 \pm 0,01$ g de cada tratamento foram colocadas em tubos Rancimat de 2,1 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura e submetidas à temperatura de $180 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 10 horas, no bloco de aquecimento Rancimat. A relação superfície/volume ($\pi r^2/(m/d)$) é de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^{-1}$, dentro da faixa encontrada para pequenas fritadeiras domésticas ($0,3 - 0,5 \text{ cm}^{-1}$) (JORGE et al., 1996a). Nos tempos determinados (2, 5, 8 e 10 horas), foram retiradas duas alíquotas de aproximadamente 50 mg de cada amostra, colocadas em tubos de ensaio de 30 x 100 mm com tampa rosqueável e estocadas a -40°C até a realização das determinações necessárias.
- Análise das gorduras termoxidadas: As amostras termoxidadas foram analisadas quanto ao teor e composição de tocoferóis e ao teor de dímeros e polímeros. Além disto, na termoxidação dos tratamentos preparados de acordo com planejamento experimental, guardou-se a amostra restante, com 10 horas de termoxidação, para determinação da composição em ácidos graxos, dos compostos polares totais e da estabilidade oxidativa.

- Ensaio clássico: Até a presente data, todos os estudos sobre termoxição de óleos e gorduras têm sido realizados seguindo uma metodologia que neste trabalho denominamos “clássica”, na qual um grande número de amostras é termoxidado e analisado para tentar elucidar os efeitos das variáveis envolvidas sobre as respostas de interesse. Este tipo de estudo tem limitações óbvias, devidas principalmente ao grande número de ensaios necessários para obter um nível de certeza, o que pode se traduzir em um custo bastante alto (pelo maior consumo de tempo, material, reagentes, equipamentos, etc.).

Foram realizados ensaios da forma “clássica” com o óleo e duas gorduras de algodão (índices de iodo de 110, 85, e 60, para termos os pontos extremos e o central). Também escolheram-se desta forma os níveis de α e de δ -tocoferol a serem utilizados: 0, 500 e 1000 mg/kg. Fazendo-se todas as combinações possíveis destas três variáveis obtém-se 27 ensaios diferentes. Optou-se também por repetir o ponto central (Algodão 85 com 500 mg/kg de α -tocoferol e 500 mg/kg de δ -tocoferol) duas vezes, obtendo um total de 29 ensaios que foram denominados Tratamento 1 a Tratamento 29, conforme pode ser observado na Tabela 32, abaixo. Para os ensaios “clássicos” foram feitas análises de tocoferóis e de dímeros e polímeros nos tempos 0, 2, 5, 8 e 10 horas.

Tabela 32 – Matriz dos ensaios clássicos realizados com os “blends” de algodão

Tratamento	Índice de iodo	α -tocoferol (mg/kg)	δ -tocoferol (mg/kg)
1	60	0	0
2	60	0	500
3	60	0	1000
4	60	500	0
5	60	500	500
6	60	500	1000
7	60	1000	0
8	60	1000	500
9	60	1000	1000
10	85	0	0
11	85	0	500
12	85	0	1000
13	85	500	0
14 (C)	85	500	500
15	85	500	1000
16	85	1000	0
17	85	1000	500
18	85	1000	1000
19	110	0	0
20	110	0	500
21	110	0	1000
22	110	500	0
23	110	500	500
24	110	500	1000
25	110	1000	0
26	110	1000	500
27	110	1000	1000
28 (C)	110	500	500
29 (C)	110	500	500

(C): pontos centrais

- Desenho estatístico:

Usando *planejamentos experimentais* baseados em princípios estatísticos, pode-se extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um mínimo de experimentos.

Neste trabalho, foi feito um planejamento experimental visando definir o comportamento de diferentes óleos e gorduras parcialmente hidrogenadas durante a termo oxidação, determinando:

- O efeito da origem do óleo ou gordura: verificado pela utilização de óleos e gorduras de soja e de algodão.
- O efeito do teor de insaturação: verificado pela utilização de óleos e gorduras com diferentes índices de iodo.
- O efeito da adição de tocoferóis: verificado pela adição de níveis de 0, 200, 500, 800 e 1000 mg/kg de α e de δ -tocoferol ou misturas deles em cada óleo ou gordura.

Foi selecionado um planejamento experimental completo (planejamento experimental fatorial composto central rotacional) para o óleo e as gorduras de soja, com 4 pontos centrais, e outro para o óleo e as gorduras de algodão, com 3 pontos centrais. As variáveis independentes foram: índice de iodo, adição de α -tocoferol e adição de δ -tocoferol. As variáveis dependentes (respostas) foram: estabilidade oxidativa, compostos polares totais e composição em ácidos graxos (em tempo = 0 e 10h), dímeros e polímeros e tocoferóis residuais (em tempo = 0, 2, 5, 8 e 10h).

Nas Tabelas 33 e 34, encontram-se os níveis para cada variável independente nos ensaios com o óleo e gorduras de soja e de algodão, respectivamente, e, nas Tabelas 35 e 36, os ensaios efetuados.

Tabela 33 – Níveis de variação das três variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental – óleo e gorduras de soja

Variável	Nível de Variação				
	-1,68*	-1	0	+1	+1,68*
Independente	-1,68*	-1	0	+1	+1,68*
Índice de iodo (X ₁)	60	74,2	95	115,8	130
α-tocoferol (X ₂)	0	200	500	800	1000
δ-tocoferol (X ₃)	0	200	500	800	1000

* $\pm \alpha = \pm (2^n)^{1/4} = \pm 1,68$ (KHURI & CORNELL, 1987)

X₁: índice de iodo; X₂: α-tocoferol adicionado (mg/kg); X₃: δ-tocoferol adicionado (mg/kg)

Tabela 34 – Níveis de variação das três variáveis independentes utilizadas no planejamento experimental – óleo e gorduras de algodão

Variável	Nível de Variação				
	-1,68*	-1	0	1	1,68*
Independente	-1,68*	-1	0	1	1,68*
Índice de iodo (X ₁)	60	70,1	85	99,9	110
α-tocoferol (X ₂)	0	200	500	800	1000
δ-tocoferol (X ₃)	0	200	500	800	1000

* $\pm \alpha = \pm (2^n)^{1/4} = \pm 1,68$ (KHURI & CORNELL, 1987)

X₁: índice de iodo; X₂: α-tocoferol adicionado (mg/kg); X₃: δ-tocoferol adicionado (mg/kg)

Tabela 35 – Matriz do planejamento experimental (planejamento fatorial completo) aplicado ao óleo e às gorduras de soja – níveis reais e codificados

Ensaio	Variável			Nível Codificado da Variável		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	74,2	200	200	-1	-1	-1
2	115,8	200	200	+1	-1	-1
3	74,2	800	200	-1	+1	-1
4	115,8	800	200	+1	+1	-1
5	74,2	200	800	-1	-1	+1
6	115,8	200	800	+1	-1	+1
7	74,2	800	800	-1	+1	+1
8	115,8	800	800	+1	+1	+1
9	60	500	500	-1,68	0	0
10	130	500	500	+1,68	0	0
11	95	0	500	0	-1,68	0
12	95	1000	500	0	+1,68	0
13	95	500	0	0	0	-1,68
14	95	500	1000	0	0	+1,68
15 (C)	95	500	500	0	0	0
16 (C)	95	500	500	0	0	0
17 (C)	95	500	500	0	0	0
18 (C)	95	500	500	0	0	0

X₁: índice de iodo; X₂: α -tocoferol adicionado (mg/kg); X₃: δ -tocoferol adicionado (mg/kg); (C): pontos centrais

Tabela 36 – Matriz do planejamento experimental (planejamento fatorial completo) aplicado ao óleo e às gorduras de algodão – níveis reais e codificados

Ensaio	Variável			Nível Codificado da Variável		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
1	70,1	200	200	-1	-1	-1
2	99,9	200	200	+1	-1	-1
3	70,1	800	200	-1	+1	-1
4	99,9	800	200	+1	+1	-1
5	70,1	200	800	-1	-1	+1
6	99,9	200	800	+1	-1	+1
7	70,1	800	800	-1	+1	+1
8	99,9	800	800	+1	+1	+1
9	60	500	500	-1,68	0	0
10	110	500	500	+1,68	0	0
11	85	0	500	0	-1,68	0
12	85	1000	500	0	+1,68	0
13	85	500	0	0	0	-1,68
14	85	500	1000	0	0	+1,68
15 (C)	85	500	500	0	0	0
16 (C)	85	500	500	0	0	0
17 (C)	85	500	500	0	0	0

X₁: índice de iodo; X₂: α -tocoferol adicionado (mg/kg); X₃: δ -tocoferol adicionado (mg/kg); (C): pontos centrais

- Análise dos dados:

Com base no planejamento experimental fatorial composto central rotacional, os dados foram analisados por ANOVA e superfície de resposta, utilizando-se o programa Statistica 5.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, U.S.A.).

A análise estatística dos ensaios foi realizada em três passos:

Primeiro, verificou-se a significância estatística e o efeito das variáveis independentes estudadas sobre a resposta Y, usando um planejamento fatorial incompleto (2^n) para a faixa de variação das variáveis independentes de -1 a +1, sem utilização dos pontos axiais (-1,68 e +1,68).

Segundo, verificou-se o ajuste dos resultados experimentais a um modelo de 1ª ou 2ª ordem.

E, terceiro, foi feita a validação teórica do modelo matemático proposto, através da análise de variância (ANOVA).

Utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (ou RSM, *response surface methodology*) para análise dos resultados, através do planejamento fatorial completo, usando um desenho central composto rotacional (ou CCRD, *central composite rotational design*) com as três variáveis independentes ($n = 3$), incluindo 8 pontos fatoriais ($2^n = 2^3 = 8$), 6 pontos axiais ($2 \times n = 2 \times 3 = 6$) e 4 pontos centrais (replicatas).

Foram estabelecidas relações ou efeitos sobre as gorduras devidos à origem, grau de insaturação e adição de tocoferóis na atividade antioxidante, na evolução dos compostos polares, na degradação dos tocoferóis e na estabilidade durante o tratamento térmico (termoxidação).

Foi feita uma comparação dos resultados obtidos nos ensaios com planejamento experimental e nos ensaios realizados da forma "clássica".

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

As matérias-primas (óleos e bases parcialmente hidrogenadas de soja e de algodão) recebidas da indústria para formulação dos “blends” foram analisadas quanto a sua composição em ácidos graxos, para determinação do índice de iodo calculado (Tabelas 37 e 38).

Foram mantidas as denominações originais das bases hidrogenadas recebidas, sendo: S-2, S-5 e S-7 as bases de soja e C-4 a base de algodão.

4.1.1 Caracterização das Matérias-Primas de Soja

Os teores de ácidos graxos encontrados para o óleo de soja (Tabela 37) estiveram de acordo com os dados encontrados na literatura (AOCS, 1996). O óleo de soja é um óleo vegetal rico em ácidos graxos poliinsaturados, especificamente os ácidos linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), com teores encontrados neste trabalho de 53,56% e 6,29%, respectivamente. Os ácidos graxos poliinsaturados são mais instáveis frente a alterações oxidativas e térmicas. Além disto, o ácido linolênico, devido a sua alta reatividade, é responsabilizado pelo fenômeno de reversão de sabor do óleo de soja (GARIBAY M., 1981). A legislação de alguns países, como Bélgica e França, limitam o teor de ácido linolênico em óleos e gorduras para fritura em 2% (FIRESTONE et al., 1991).

Com o aumento do grau de hidrogenação das matérias-primas (óleo de soja → S-2 → S-5 → S-7), decresceram os teores dos ácidos graxos poliinsaturados pela adição de hidrogênio às duplas ligações, transformando o óleo líquido em semi-sólido ou sólido e aumentando sua estabilidade oxidativa e térmica

(INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE OILS, 1994; GUNSTONE, 1998; JOHNSON, 1997). Houve uma redução no teor de ácido linolênico (C18:3) de 6,29% no óleo de soja para 0,37% na base mais hidrogenada (S-7). E o teor de ácido linoléico (C18:2) diminuiu de 53,56% no óleo de soja para 3,16% na base mais hidrogenada (S-7).

Tabela 37 – Composição em ácidos graxos (%) e índice de iodo calculado das matérias-primas de soja

Ácidos graxos	Matérias-primas			
	S-7	S-5	S-2	Óleo de soja
C 14:0	0,14	0,09	0,09	0,08
C 16:0	11,97	10,79	10,97	11,13
C 18:0	17,77	10,32	6,07	3,76
C 18:1	65,17	63,72	38,88	24,48
C 18:2	3,16	12,34	38,27	53,56
C 18:3	0,37	1,07	4,25	6,29
C 20:0	0,60	0,68	0,60	-
C 20:1	0,13	0,29	-	-
C 22:0	0,49	0,52	0,65	0,50
C 22:1	0,02	-	-	-
C 24:0	0,18	0,18	0,21	0,20
I.I. calculado	62,48	78,98	110,84	130,27

S-2, S-5 e S-7: gorduras parcialmente hidrogenadas de soja

As bases utilizadas neste trabalho foram parcialmente hidrogenadas e observou-se um aumento nos teores de ácido oléico (C18:1) e esteárico (C18:0) à medida que diminuíram os teores dos ácidos graxos poliinsaturados (C18:2 e C18:3). Assim, o ácido oléico (C18:1) aumentou de 24,48% no óleo de soja para 65,17% na base mais hidrogenada (S-7) e o ácido esteárico (C18:0) aumentou de 3,76% no óleo de soja para 17,77% na base mais hidrogenada (S-7). As alterações nos teores dos ácidos graxos provocaram uma diminuição no índice de iodo de 130 para 60, aproximadamente.

A composição em ácidos graxos das matérias-primas foi determinada utilizando-se cromatógrafo gasoso com coluna empacotada, apenas com o fim de calcular o índice de iodo para a formulação dos "blends" com índices de iodo desejados para o desenvolvimento do trabalho.

4.1.2 Caracterização das Matérias-Primas de Algodão

Assim como ocorreu com o óleo de soja, os resultados da composição em ácidos graxos do óleo de algodão (Tabela 38) também estiveram de acordo com os dados encontrados na literatura (AOCS, 1996). As maiores diferenças com o óleo de soja foram: o maior teor de ácido palmítico (C16:0), que lhe confere um ponto de fusão um pouco mais alto, e o menor teor de ácido linolênico (C18:3), que pode ser vantajoso do ponto de vista de estabilidade e formação de odores.

O óleo de algodão também é rico em ácido linoléico (C18:2). Com a hidrogenação, os teores encontrados no óleo de algodão (53,83%) foram reduzidos até 4,86%. Como já foi observado, esta redução do ácido linoléico é interessante para aumentar a estabilidade oxidativa e térmica do óleo e proporcionar uma gordura de textura mais sólida (INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE OILS, 1994; GUNSTONE, 1998; JOHNSON, 1997) para aplicações específicas, porém, do ponto de vista nutricional, está se reduzindo o nível de um ácido graxo essencial.

Tabela 38 – Composição em ácidos graxos (%) e índice de iodo calculado das matérias-primas de algodão

Ácidos graxos	Matérias-primas	
	C-4	Óleo de algodão
C 14:0	0,76	0,76
C 16:0	22,45	22,98
C 16:1	0,55	-
C 18:0	10,10	3,14
C 18:1	60,58	18,34
C 18:2	4,86	53,83
C 18:3	0,05	0,79
C 20:0	0,30	-
C 20:1	0,14	-
C 22:0	0,11	0,07
C 24:0	0,10	0,08
I.I. calculado	60,64	111,08

C-4: gordura parcialmente hidrogenada de algodão

No óleo de algodão, os teores de ácido linolênico (C18:3) já encontravam-se baixos (0,79%) e com a hidrogenação foram reduzidos a praticamente zero (0,05%). Quando comparam-se óleos não hidrogenados, preferem-se os de algodão, amendoim ou milho ao óleo de soja para uso em fritura. O óleo de soja desenvolve odor desagradável a peixe quando submetido à fritura (WEISS, 1983).

Com a hidrogenação, observou-se um aumento no teor de ácido oléico (C18:1) de 18,34% no óleo de algodão para 60,58% na base hidrogenada (C-4).

Já o teor de ácido esteárico (C18:0), saturado, aumentou em menor proporção, de 3,14% no óleo de algodão para 10,10% na base hidrogenada (C-4). Este é um indício de que a hidrogenação foi bastante seletiva, pois a reação de hidrogenação visa a redução preferencial de ácidos graxos mais insaturados, com pouca ou nenhuma formação de ácidos graxos saturados. Uma seletividade elevada da reação depende principalmente das condições do processo e do tipo de catalisador (ALLEN, 1981).

As diferenças nos teores dos ácidos graxos no óleo de algodão e na base hidrogenada provocaram a diferença nos seus índices de iodo: aproximadamente 110 no óleo e aproximadamente 60 na base hidrogenada. Foi com estes valores que foram feitos os cálculos para a formulação dos "blends".

4.2 Caracterização dos “Blends”

Os “blends” de soja e de algodão formulados segundo descrito no item 3.3 de Material e Métodos, foram caracterizados, obtendo-se os resultados apresentados nas Tabelas 39 a 46.

4.2.1 Caracterização dos “Blends” de Soja

A seguir, encontram-se os resultados das análises realizadas para caracterizar os “blends” de soja: composição em ácidos graxos, índice de iodo, estabilidade oxidativa, ácidos graxos livres, índice de acidez, índice de peróxido, ponto de fumaça, tocoferóis e compostos polares.

4.2.1.1 Composição em Ácidos Graxos

A composição em ácidos graxos dos “blends” de soja (Tabela 39) foi determinada utilizando-se coluna capilar, capaz de separar alguns dos isômeros dos ácidos graxos insaturados formados com a hidrogenação das matérias-primas utilizadas em sua formulação. Observou-se uma maior quantidade de isômeros, tanto de posição quanto geométricos, para os “blends” com maiores quantidades de matérias-primas mais hidrogenadas.

Embora tenha sido possível visualizar o maior teor de isômeros dos “blends” mais hidrogenados, não foi possível quantificar seu teor total ou o teor total de ácidos graxos *trans* apenas com esta análise, pois não foi possível separar o *trans*-octadecenoato (C18:1*t*) ou ácido elaídico. Para uma melhor quantificação dos ácidos graxos *trans* recomenda-se o uso do método AOCS Cd 14b-93 (95), que combina cromatografia gasosa com espectrofotometria infravermelha (IR), sempre que o teor de *trans* seja superior a 5%.

Tabela 39 – Composição em ácidos graxos (%) dos “blends” de soja*

Ácidos graxos	“Blends”				
	Soja 60	Soja 75	Soja 95	Soja 115	Soja 130
C 16:0	12,84	12,44	12,98	12,30	11,87
C 18:0	17,56	12,60	11,00	5,45	3,52
C 18:1	41,51	42,45	31,66	27,65	22,46
C18:1i	8,71	11,34	8,16	4,45	1,72
C18:1i	4,08	8,02	4,48	2,63	-
C18:1i	8,06	0,83	0,61	-	-
C18:1i	0,99	0,42	-	-	-
C18:1i	0,46	-	-	-	-
C18:2t	0,62	0,63	-	-	-
C18:2t	1,68	2,70	0,87	1,32	-
C 18:2	1,47	4,58	27,45	35,84	53,83
C18:2i	0,33	1,47	-	2,54	-
C18:2i	0,30	1,27	-	3,00	-
C18:2i	0,25	0,47	-	-	-
C18:2i	0,24	-	-	-	-
C18:3t	-	-	-	0,37	-
C 18:3	-	-	2,78	2,80	5,70
C18:3i	-	-	-	0,51	-
C 20:0	0,36	0,35	-	0,34	0,36
C 20:1	-	-	-	0,30	-
C 22:0	0,53	0,41	-	0,47	0,55
Saturados	31,29	25,80	23,98	18,56	16,30
Insaturados	68,70	74,18	76,01	81,41	83,71
C 18:2 total	4,89	11,12	28,32	42,70	53,83

*Determinação realizada com coluna capilar.

i = isômero; t = forma *trans*

Nos "blends" formulados, notou-se a mesma tendência já observada na "Caracterização das Matérias-Primas". Com a maior proporção de matérias-primas mais hidrogenadas nos "blends": a) os teores de ácido linolênico (C18:3) decresceram até sua inexistência nos "blends" mais hidrogenados (Soja 60 e Soja 75); b) os teores de ácido linoléico (C18:2) também decresceram (e houve uma maior formação de isômeros); c) os teores de ácido oléico (C18:1) aumentaram (e houve uma maior formação de isômeros) e d) os teores de ácido esteárico (C18:0) também aumentaram. Estas diferenças nas composições em ácidos graxos foram responsáveis pelas diferenças nos índices de iodo dos "blends" e também pelas diferenças nas estabilidades oxidativas (desde que os componentes minoritários que também afetam esta medida, como tocoferóis, estivessem em teores semelhantes nas amostras).

Ao comparar os teores totais de ácidos graxos insaturados nos "blends" observou-se uma queda de 83,71% no óleo de soja (Soja 130) para 68,70% no "blend" mais hidrogenado (Soja 60). Os responsáveis por estes resultados foram as quedas de ácido linolênico (C18:3) e ácido linoléico (C18:2) e o aumento de ácido oléico (C18:1).

O aumento dos ácidos graxos saturados de 16,30% no óleo de soja (Soja 130) para 31,29% no "blend" mais hidrogenado (Soja 60), foi devido ao aumento do ácido esteárico (C18:0) de 3,52% para 17,56%.

4.2.1.2 Índice de Iodo, Estabilidade Oxidativa, Ácidos Graxos Livres, Índice de Acidez, Índice de Peróxido e Ponto de Fumaça

Tabela 40 - Índice de iodo, estabilidade oxidativa, ácidos graxos livres, índice de acidez, índice de peróxido e ponto de fumaça dos “blends” de soja

	Soja 60	Soja 75	Soja 95	Soja 115	Soja 130
I.I. esperado* (mg I/ 100 mg)	60	74,17	95	115,83	130
I.I. calculado (mg I/ 100 mg)	63,35	73,49	94,94	113,69	128,94
Estabilidade oxidativa (h)	192,10	56,50	20,40	13,00	14,00
AGL (% ácido oléico)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Índice de acidez (mg/g)	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10
Índice de peróxido (meq/kg)	0,47	0,43	0,77	0,51	1,19
Ponto de fumaça (°C)	216	213	210	210	210

*I.I. esperado: determinado pelo planejamento experimental escolhido

AGL: ácidos graxos livres

a) Índice de iodo

Como pode ser observado na Tabela 40, todos os “blends” de soja apresentaram índices de iodo muito próximos àqueles almejados para atender ao planejamento experimental proposto, indicando que eles foram corretamente formulados.

b) Estabilidade oxidativa (Rancimat)

Como a autooxidação é um processo natural que ocorre entre o oxigênio molecular e ácidos graxos insaturados (SHAHIDI & WANASUNDARA, 1997), era de se esperar que a estabilidade oxidativa do óleo de soja e dos “blends” mais insaturados fosse inferior à dos “blends” mais saturados. Observou-se o aumento da estabilidade oxidativa nos “blends” mais hidrogenados (Tabela 40). Apenas o “blend” Soja 115, com índice de iodo igual a 115, não apresentou melhoria na estabilidade oxidativa, quando comparado ao óleo de soja (Soja 130). Este fato poderia ser explicado pela presença ainda elevada de ácidos graxos poliinsaturados (linolênico e linoléico) em Soja 115.

Como o teor de tocoferóis naturais dos “blends” de soja foi praticamente o mesmo, o efeito sobre a estabilidade oxidativa pode ser atribuído totalmente ao índice de iodo, grau de saturação ou grau de hidrogenação.

c) Ácidos graxos livres, índice de acidez e índice de peróxido

Os resultados, apresentados na Tabela 40, encontravam-se dentro de limites aceitáveis para realizar o trabalho, quando comparados às especificações para gorduras de soja para fritura (CARGILL, 1998; MAEDA, 1998).

d) Ponto de fumaça

Este método determina a temperatura em que fumaça começa a sair da amostra (AOCS, 1993). A formação excessiva de fumaça é um dos parâmetros utilizados para o descarte de óleos e gorduras de fritura. Na legislação de alguns países, o ponto de fumaça abaixo de 170°C indica o ponto de descarte de óleos e gorduras usados em fritura (FIRESTONE et al., 1991). Uma mudança no ponto de fumaça é uma medida na mudança nos teores de ácidos graxos livres e de monoglicerídios, assim a determinação do ponto de fumaça pode também fornecer

uma quantificação aproximada dos ácidos graxos livres presentes no óleo (PAUL & MITTAL, 1997). Entretanto, para WU & NAWAR (1986), a medida do ponto de fumaça apresentou baixa reprodutibilidade.

Geralmente na prática, a cor do óleo de fritura torna-se inaceitável antes que o ponto de fumaça atinja valores inferiores a 170°C (PAUL & MITTAL, 1997).

Embora esta análise seja um pouco subjetiva, forneceu uma idéia da estabilidade do óleo ou gordura no processo de fritura. Quanto maior o valor (°C), mais estável é o óleo ou gordura a altas temperaturas. Os resultados obtidos para soja (Tabela 40) foram coerentes, sendo mais baixos para as amostras mais insaturadas e mais altos para as mais saturadas (210°C para o óleo de soja (Soja 130) e 216°C para o “blend” mais hidrogenado (Soja 60)).

4.2.1.3 Tocoferóis

A Tabela 41 apresenta os resultados para teor e composição de tocoferóis dos “blends” de soja.

Tabela 41 – Teor (mg/kg) e composição de tocoferóis dos “blends” de soja

	Soja 60	Soja 75	Soja 95	Soja 115	Soja 130
Tocoferóis totais	1245	1325	1260	1237	1351
α -tocoferol	218	221	207	200	207
β -tocoferol	29	32	31	32	34
γ -tocoferol	841	903	856	842	931
δ -tocoferol	157	169	166	163	179

O teor e composição de tocoferóis do óleo de soja (Soja 130) encontram-se dentro das faixas descritas na literatura (GUNSTONE et al., 1994; SONNTAG, 1979a), encontrando-se o teor de tocoferóis totais acima de 1200 mg/kg.

O gama-tocoferol é o isômero predominante no óleo de soja, com níveis próximos a 900 mg/kg, seguido pelo alfa-tocoferol, com níveis próximos a 200 mg/kg. Atribui-se ao alfa-tocoferol uma atividade antioxidante superior *in vivo*, quando comparado aos demais tocoferóis, mas para a atividade antioxidante em óleos e gorduras *in vitro*, encontrou-se uma ordem inversa ($\delta > \gamma \approx \beta > \alpha$). O teor de tocoferóis dos alimentos é importante para proteger seus lipídios contra a autoxidação e assim, aumentar seu tempo de vida útil e seu valor (KAMAL-ELDIN & APPELQVIST, 1996).

A hidrogenação geralmente não produz perdas de tocoferóis (SONNTAG, 1979a). Os resultados de tocoferóis obtidos confirmaram esta afirmação, pois para os "blends" hidrogenados foram encontrados valores similares aos do óleo de soja.

4.2.1.4 Compostos Polares

Óleos e gorduras são misturas de triglicerídios. Aproximadamente 96 a 99% do óleo novo (sem degradação) é constituído de triglicerídios (PERKINS, 1988).

A fração apolar de óleos e gorduras deterioradas consiste basicamente de todos os triglicerídios inalterados. Todos os produtos de degradação, excetuando a fração apolar, são denominados coletivamente fração polar, ou compostos polares totais (PAUL & MITTAL, 1997).

Observou-se, entre os "blends" de soja, valores similares para os teores de compostos polares (Tabela 42), com o teor total variando de 3,6 a 4,6%, indicando que a hidrogenação não alterou muito estes níveis. Estes resultados estiveram de acordo com aqueles encontrados por LUMLEY (1988), em um estudo de óleos e

gorduras de fritura na Inglaterra, onde em 50 amostras de óleo sem uso, o conteúdo médio de compostos polares foi 3,8%, com uma faixa de variação típica de 0,4 – 6,4%.

Tabela 42 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de soja

	Soja 60	Soja 75	Soja 95	Soja 115	Soja 130
<i>CP (%)</i>	4,5	4,3	4,6	3,6	3,8
<i>Distribuição de Compostos Polares:</i>					
<i>PTG</i>	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4
<i>TGox</i>	2,0	1,9	2,0	1,5	1,7
<i>DG</i>	1,6	1,4	1,5	1,4	1,3
<i>MG</i>	-	0,1	0,1	-	0,1
<i>AG</i>	0,6	0,5	0,6	0,4	0,3

CP = compostos polares totais, PTG = polímeros de triglicerídios, TGox = triglicerídios oxidados, DG = diglicerídios, MG = monoglicerídios, AG = ácidos graxos

Na distribuição de compostos polares (Tabela 42) observou-se que nas amostras ainda não submetidas à termoxidação, os compostos polares predominantes foram os triglicerídios oxidados (monômeros oxidados) e os diglicerídios.

4.2.2 Caracterização dos “Blends” de Algodão

A seguir, encontram-se os resultados das análises realizadas para caracterizar os “blends” de algodão: composição em ácidos graxos, índice de iodo, estabilidade oxidativa, ácidos graxos livres, índice de acidez, índice de peróxido, ponto de fumaça, tocoferóis e compostos polares.

4.2.2.1 Composição em Ácidos Graxos

A composição em ácidos graxos dos “blends” de algodão (Tabela 43) foi determinada utilizando-se coluna capilar, capaz de separar alguns dos isômeros dos ácidos graxos insaturados formados durante a hidrogenação das matérias-primas utilizadas em sua formulação. Observou-se uma maior quantidade de isômeros, tanto de posição quanto geométricos, nos “blends” com maiores quantidades de matérias-primas mais hidrogenadas.

Nos “blends” formulados notou-se a mesma tendência já observada na “Caracterização das Matérias-Primas”. Com a maior proporção de matérias-primas mais hidrogenadas nos “blends”: a) os teores de ácido linoléico (C18:2) decresceram (e houve uma maior presença de isômeros); b) os teores de ácido oléico (C18:1) aumentaram (e houve uma maior presença de isômeros) e c) os teores de ácido esteárico (C18:0) também aumentaram. Estas diferenças de composição em ácidos graxos foram responsáveis pelas diferenças nos índices de iodo dos “blends”.

Tabela 43 – Composição em ácidos graxos (%) dos “blends” de algodão*

Ácidos graxos	“Blends”				
	Algodão 60	Algodão 70	Algodão 85	Algodão 100	Algodão 110
C 14:0	0,85	0,82	0,79	0,78	0,80
C 16:0	23,80	23,27	23,03	23,13	23,28
C 16:1	0,47	0,48	0,55	0,57	0,52
C 18:0	9,78	8,62	6,49	4,46	2,98
C 18:1	39,54	44,04	28,25	21,22	16,06
C 18:1i	10,23	6,82	6,35	3,43	1,27
C 18:1i	8,27	0,63	4,68	2,38	0,32
C 18:1i	0,73	0,40	0,52	0,29	0,06
C 18:1i	0,50	-	-	-	-
C 18:2t	0,44	0,38	-	-	-
C 18:2t	1,52	1,25	1,04	0,42	-
C 18:2	1,51	10,77	26,11	40,85	52,15
C 18:2i	0,72	0,61	0,93	1,18	1,15
C 18:2i	0,52	0,65	0,12	0,09	-
C 18:2i	0,08	0,08	-	-	-
C 18:3	0,42	0,42	0,38	0,36	0,34
C 20:0	0,26	0,28	0,27	0,27	0,28
C 20:1	0,17	0,18	0,20	0,22	0,25
C 22:0	0,18	0,14	0,15	0,14	0,18
C 22:1(n9)	-	0,11	0,06	0,12	0,18
C 22:1(n11)	-	0,06	0,06	0,09	0,18
Saturados	34,87	33,13	30,73	28,78	27,52
Insaturados	65,12	66,88	69,25	71,22	72,48
C 18:2 total	4,79	13,74	28,20	42,54	53,30

*Determinação realizada com coluna capilar.

i = isômero; t = forma *trans*

A hidrogenação do óleo de algodão visa a obtenção de gorduras com diferentes plasticidades, ideais para diferentes aplicações, e o aumento da estabilidade oxidativa e térmica, reduzindo o teor de ácido linoléico (C18:2) – de 53,30% no óleo (Algodão 110) para 4,79% na gordura mais hidrogenada utilizada neste trabalho (Algodão 60). Destes 4,79% de ácido linoléico (C18:2) em Algodão 60, uma boa parte (3,28%) eram isômeros. Quando se hidrogena um óleo, é importante levar em conta a plasticidade e estabilidade desejadas e também o valor nutricional do produto final em questão. Além da redução do nível de ácidos graxos essenciais, há também o aumento de ácidos graxos saturados e a formação de ácidos graxos *trans*, dois outros componentes de gorduras que se relacionam a efeitos negativos sobre a saúde.

Ao se compararem os teores totais de ácidos graxos insaturados dos “blends” observou-se uma queda de 72,48% no óleo de algodão (Algodão 110) para 65,12% no “blend” mais hidrogenado (Algodão 60). Os responsáveis por estes resultados foram a queda de ácido linoléico (C18:2) e o aumento de ácido oléico (C18:1).

Já o aumento dos ácidos graxos saturados de 27,52% no óleo de algodão (Algodão 110) para 34,87% no “blend” mais hidrogenado (Algodão 60), foi devido ao aumento do ácido esteárico (C18:0) de 2,98% para 9,78%.

O óleo de algodão apresentou teores mais baixos de ácidos graxos insaturados que o óleo de soja. Esta diferença foi devida aos maiores teores de ácido linolênico (C18:3) e ácido oléico (C18:1) no óleo de soja, pois os teores de ácido linoléico (C18:2) foram semelhantes nos dois óleos.

O óleo de algodão apresentou teores mais elevados de ácidos graxos saturados que o óleo de soja, principalmente por ter maior teor de ácido palmítico (C16:0).

4.2.2.2 *Índice de Iodo, Estabilidade Oxidativa, Ácidos Graxos Livres, Índice de Acidez, Índice de Peróxido e Ponto de Fumaça*

Tabela 44 - Índice de iodo, estabilidade oxidativa, ácidos graxos livres, índice de acidez, índice de peróxido e ponto de fumaça dos “blends” de algodão

	Algodão 60	Algodão 70	Algodão 85	Algodão 100	Algodão 110
I.I. esperado* (mg I/ 100 mg)	60	70,12	85	99,88	110
I.I. calculado (mg I/ 100 mg)	60,95	70,24	84,83	98,98	109,39
Estabilidade oxidativa (h)	89,20	23,50	10,60	5,03	2,27
AGL (% ácido oléico)	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04
Índice de acidez (mg/ g)	0,08	0,06	0,08	0,08	0,08
Índice de peróxido (meq/kg)	0,31	0,60	0,57	0,97	1,08
Ponto de fumaça (°C)	217	226	224	219	220

*I.I. esperado: determinado pelo planejamento experimental escolhido

AGL: ácidos graxos livres

a) *Índice de iodo*

Como pode ser observado na Tabela 44, todos os “blends” de algodão apresentaram índices de iodo muito próximos àqueles almejados para atender ao planejamento experimental proposto, indicando que eles foram corretamente formulados.

b) Estabilidade oxidativa (Rancimat)

A estabilidade oxidativa dos “blends” de algodão aumentou para os “blends” mais saturados, com maiores teores de gordura mais hidrogenada em sua formulação (Tabela 44).

Diferente do que ocorreu com os “blends” de soja, neste caso houve a influência de dois fatores sobre a estabilidade oxidativa:

- O grau de saturação ou de hidrogenação, ou índice de iodo: o menor teor de ácidos graxos insaturados (principalmente os poliinsaturados) aumentou a estabilidade dos “blends”.
- O teor de tocoferóis: os “blends” de algodão mais saturados apresentaram maiores teores de tocoferóis (por algum motivo, o óleo de algodão utilizado para preparar os “blends” possuía teores reduzidos de tocoferóis), favorecendo mais ainda a estabilidade oxidativa dos “blends” mais saturados.

Comparando-se a estabilidade oxidativa dos “blends” de algodão com a dos de soja, observaram-se valores próximos à metade nos “blends” de algodão com índices de iodo similares. Por exemplo: Soja 60 possuía uma estabilidade oxidativa Rancimat (110°C) de 192,10 h, enquanto que Algodão 60 possuía uma estabilidade oxidativa Rancimat (110°C) de 89,20 h. Um dos motivos para esta diferença poderia ser a diferença nos teores e na composição de tocoferóis (1245 mg/kg tocoferóis totais em Soja 60 e 905 mg/kg tocoferóis totais em Algodão 60, sendo que o “blend” de soja continha mais γ e δ -tocopheróis, aos quais se atribui maior poder antioxidante *in vitro* (KAMAL-ELDIN & APPELQVIST, 1996).

A remoção de tocoferóis durante o processamento, juntamente com a remoção de gossipol e compostos fenólicos relacionados com a atividade antioxidante, é provavelmente um dos motivos para a estabilidade oxidativa relativamente baixa do óleo de algodão (GUNSTONE et al., 1994).

Embora o óleo de algodão refinado possua aproximadamente 300 mg/kg α -tocoferol, este óleo não é especialmente estável à oxidação, sendo que amostras normais têm valores de AOM (97°C) de aproximadamente 3 horas (BERGER et al., 1970, citados por SONNTAG, 1979b).

c) Ácidos graxos livres, índice de acidez e índice de peróxido

Os resultados, apresentados na Tabela 44, encontravam-se dentro de limites aceitáveis para realizar o trabalho, quando comparados às especificações para gorduras de algodão para fritura (CARGILL, 1998; MAEDA, 1998).

d) Ponto de fumaça

O ponto de fumaça dos “blends” de algodão (Tabela 44) encontrava-se dentro do esperado, pois especificações de óleo de algodão citavam 220°C como valor típico (NCPA, 2001b).

O ponto de fumaça dos “blends” de algodão apresentou-se em geral aproximadamente 10°C superior ao dos “blends” de soja. Os “blends” de algodão também apresentaram menor quantidade de ácidos graxos livres que os “blends” de soja.

4.2.2.3 Tocoferóis

A Tabela 45 apresenta os resultados para teor e composição de tocoferóis dos “blends” de algodão.

Tabela 45 – Teor (mg/kg) e composição de tocoferóis dos “blends” de algodão

	Algodão 60	Algodão 70	Algodão 85	Algodão 100	Algodão 110
Tocoferóis totais	905	782	502	282	85
α -tocoferol	423	367	244	146	55
β -tocoferol	0	0	0	0	0
γ -tocoferol	476	413	258	136	30
δ -tocoferol	6	2	0	0	0

O teor de tocoferóis do óleo de algodão (Algodão 110) utilizado neste trabalho encontrou-se baixo (85 mg/kg de tocoferóis totais), mas dentro da faixa descrita por GUNSTONE et al. (1994), que afirmaram que os tocoferóis no óleo bruto de algodão eram parcialmente removidos durante o refino, mas óleos de algodão refinados ainda possuíam 74 – 94 mg/kg de tocoferóis. Já outros autores, como SLOVER et al. (1969) e BERGER et al. (1970), citados por SONNTAG (1979b), encontraram 320 mg/kg α -tocoferol e 313 mg/kg γ -tocoferol, e aproximadamente 300 mg/kg α -tocoferol, respectivamente, em amostras de óleo de algodão refinado. Supõe-se que as diferenças encontradas estejam relacionadas às condições de processamento.

A NCPA (2001c) afirma que alguns fabricantes preferem óleo de algodão, pois este pode ser desodorizado em temperaturas mais baixas, o que resulta em maior retenção dos tocoferóis (antioxidantes naturais).

Já o teor e composição de tocoferóis do “blend” mais hidrogenado (Algodão 60) encontraram-se próximos ao reportado na literatura para o óleo bruto de algodão: 402 mg/kg α -tocoferol e 572 mg/kg γ -tocoferol (GUNSTONE et al., 1994).

Como os “blends” com índices de iodo intermediários (70, 85 e 100) foram formulados a partir dos dois extremos (Algodão 60 e Algodão 110), seus teores de tocoferóis foram proporcionais a cada componente do “blend”.

O óleo de algodão e a gordura hidrogenada utilizados na formulação dos “blends” foram fornecidos por empresas diferentes, e a gordura não foi produzida a partir da hidrogenação do óleo utilizado neste trabalho. A origem diferente pode ser a causa da diferença nos teores de tocoferóis. É possível que o óleo de algodão utilizado tenha sido submetido a condições de processamento que retiraram ou destruíram mais tocoferóis que as condições usadas para processar o(s) óleo(s) que originou/originaram as gorduras (bases) hidrogenadas.

4.2.2.4 Compostos Polares

Diferente do que ocorreu com os “blends” de soja, foram encontradas diferenças entre os níveis de compostos polares dos “blends” de algodão (Tabela 46). Os “blends” que apresentaram menores teores de tocoferóis, apresentaram os maiores teores de compostos polares.

Os compostos polares totais, que representam os compostos de degradação no óleo ou gordura, representaram 10,2% do óleo de algodão (Algodão 110) e 6,1% do “blend” mais saturado (Algodão 60). Os “blends” com índices de iodo intermediários apresentaram valores intermediários de compostos polares. LUMLEY (1988) determinou o teor de compostos polares de cinquenta óleos sem uso em fritura, encontrando uma faixa típica de 0,4 – 6,4%. Quatro dos óleos analisados apresentaram teor de compostos polares acima de 7,5%, mas estes valores foram encontrados excepcionalmente elevados. Em nosso caso, todos os “blends” de algodão, exceto o mais saturado (Algodão 60), apresentaram teores de compostos polares iniciais superiores a 7,5%.

Tabela 46 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de algodão

	Algodão 60	Algodão 70	Algodão 85	Algodão 100	Algodão 110
<i>CP (%)</i>	6,1	7,8	8,2	9,3	10,2
<i>Distribuição de Compostos Polares:</i>					
<i>PTG</i>	0,8	1,6	2,4	3,3	4,0
<i>Tgox</i>	2,7	3,3	3,3	3,7	4,0
<i>DG</i>	1,9	2,2	2,0	2,0	2,0
<i>MG</i>	0,1	0,1	-	-	-
<i>AG</i>	0,6	0,6	0,5	0,3	0,2

CP = compostos polares totais, PTG = polímeros de triglicerídios, TGoX = triglicerídios oxidados, DG = diglicerídios, MG = monoglicerídios, AG = ácidos graxos

Alguns fatores que podem ser responsabilizados pelo maior teor de compostos polares do óleo de algodão, quando comparado à gordura mais hidrogenada são:

- Origem diferente;
- Maior proporção de ácidos graxos insaturados;
- Menor teor de tocoferóis.

Na distribuição de compostos polares observou-se que no “blend” Algodão 60 (com os menores teores de compostos polares totais) os compostos polares predominantes foram os triglicerídios oxidados (monômeros oxidados) e os diglicerídios, os mesmos observados nos “blends” de soja. À medida que aumentou a insaturação dos “blends” (e também o seu teor de compostos polares

totais, no caso das amostras de algodão), aumentaram os níveis de triglicerídios oxidados, de 2,7% em Algodão 60 para 4,0% em Algodão 110, e também os níveis de polímeros de triglicerídios, de 0,8% em Algodão 60 para 4,0% em Algodão 110. No óleo de algodão (Algodão 110), os compostos polares predominantes foram os triglicerídios oxidados e os polímeros de triglicerídios. Isto poderia indicar que o óleo sofreu alterações oxidativas e térmicas (cujos produtos são, entre outros, triglicerídios oxidados e polímeros de triglicerídios (GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES, 1988; LUMLEY, 1988; STEVENSON et al., 1984)) e não hidrolíticas (cujos produtos são diglicerídios, monoglicerídios e ácidos graxos (DOBARGANES et al., 1986)).

4.3 Efeitos do Tratamento com Alumina

Os “blends” de soja e de algodão caracterizados no item 4.2, foram tratados com alumina, conforme descrito em Material e Métodos, item 3.3. Os “blends” tratados com alumina foram analisados quanto a sua estabilidade oxidativa, teor de tocoferóis e compostos polares (quantificação e distribuição). Desta maneira, foi possível observar alguns efeitos do tratamento com alumina.

4.3.1 Tocoferóis

Não foram encontrados tocoferóis nas amostras de soja e de algodão tratadas com alumina, o que demonstrou a eficácia do tratamento com alumina para a retirada dos tocoferóis.

Neste trabalho, o interesse no tratamento com alumina foi devido à sua eficácia na retirada dos tocoferóis naturais dos “blends”. Assim, visou-se observar, nos ensaios de termoxidação, apenas a influência do índice de iodo e dos tocoferóis adicionados sobre a formação de compostos de degradação do óleo ou gordura e sobre a degradação dos tocoferóis.

Observou-se que o procedimento descrito por YOSHIDA et al. (1992a), utilizado neste trabalho, foi capaz de retirar os tocoferóis dos “blends” de soja e de algodão.

BARRERA-ARELLANO et al. (1997) utilizaram o mesmo procedimento, também com o objetivo de determinar a influência dos tocoferóis sobre a alteração do substrato lipídico sem a influência de compostos minoritários não-controlados normalmente presentes nos óleos, com possíveis efeitos antioxidantes ou pró-oxidantes. Os autores não detectaram α -tocoferol em amostras de óleo de girassol convencional e óleo de girassol alto-oléico tratadas com alumina.

4.3.2 Compostos Polares

Os compostos polares totais, como pode ser observado nas Tabelas 47 e 48, não foram completamente eliminados, mas houve uma redução até níveis de 31 – 53% dos teores iniciais. Em geral, os níveis residuais foram maiores para os níveis iniciais mais elevados.

Tabela 47 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de soja, com e sem tratamento com alumina

“Blend”	Distribuição de Compostos Polares											
	CP (%)		PTG		TGox		DG		MG		AG	
	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT
Soja 60	4,5	1,4	0,3	0,2	2,0	0,7	1,6	0,3	-	-	0,6	0,2
Soja 75	4,3	1,4	0,2	0,2	1,9	0,8	1,4	0,2	0,1	-	0,5	0,2
Soja 95	4,6	2,0	0,2	0,3	2,0	1,2	1,5	0,2	0,1	-	0,6	0,3
Soja 115	3,6	1,5	0,3	0,4	1,5	0,7	1,4	0,2	-	-	0,4	0,2
Soja 130	3,8	2,0	0,4	0,4	1,7	1,0	1,3	0,4	0,1	-	0,3	0,2

ST = sem tratamento, CT = com tratamento; CP = compostos polares totais, PTG = polímeros de triglicerídios, TGox = triglicerídios oxidados, DG = diglicerídios, MG = monoglicerídios, AG = ácidos graxos

Tabela 48 – Compostos polares totais (%) e sua distribuição nos “blends” de algodão, com e sem tratamento com alumina

<i>Distribuição de Compostos Polares</i>												
<i>“Blend”</i>	<i>CP (%)</i>		<i>PTG</i>		<i>TGox</i>		<i>DG</i>		<i>MG</i>		<i>AG</i>	
	<i>ST</i>	<i>CT</i>	<i>ST</i>	<i>CT</i>	<i>ST</i>	<i>CT</i>	<i>ST</i>	<i>CT</i>	<i>ST</i>	<i>CT</i>	<i>ST</i>	<i>CT</i>
Algodão 60	6,1	2,8	0,8	0,6	2,7	1,5	1,9	0,3	0,1	-	0,6	0,4
Algodão 70	7,8	2,4	1,6	0,6	3,3	1,3	2,2	0,2	0,1	-	0,6	0,3
Algodão 85	8,2	3,5	2,4	1,8	3,3	1,3	2,0	0,2	-	-	0,5	0,2
Algodão 100	9,3	4,1	3,3	2,6	3,7	1,2	2,0	0,1	-	-	0,3	0,2
Algodão 110	10,2	4,9	4,0	3,5	4,0	1,1	2,0	0,2	-	-	0,2	0,1

ST = sem tratamento, CT = com tratamento; CP = compostos polares totais, PTG = polímeros de triglicerídios, TGox = triglicerídios oxidados, DG = diglicerídios, MG = monoglicerídios, AG = ácidos graxos

Na distribuição dos compostos polares observou-se que os ácidos graxos livres tiveram seus níveis reduzidos a 33 – 67% dos teores iniciais; os monoglicerídios já eram praticamente inexistentes nas amostras iniciais; os diglicerídios foram substancialmente reduzidos (até 5 – 31% dos teores iniciais); os triglicerídios oxidados tiveram seus níveis reduzidos a 28 – 67% dos teores iniciais e os polímeros de triglicerídios a níveis de 38 – 100% dos teores iniciais. Poderia dizer-se que houve uma menor retenção dos polímeros pela alumina.

As porcentagens de compostos polares totais das amostras tratadas com alumina variaram de 1,4 – 2,0% para os “blends” de soja, e de 2,4 – 4,9% para os “blends” de algodão. Todos estes valores encontram-se dentro da faixa encontrada por LUMLEY (1988) para óleos sem uso: 0,4 – 6,4%.

4.3.3 Estabilidade Oxidativa

Nas Tabelas 49 e 50, e nas Figuras 9 e 10, pode observar-se o efeito da retirada dos tocoferóis naturais dos “blends” sobre sua estabilidade oxidativa. Embora ainda tenha sido observada a mesma tendência de maior estabilidade oxidativa para os “blends” mais saturados, houve uma redução drástica de 59 – 92% na estabilidade oxidativa quando retirou-se a proteção dos tocoferóis naturais.

Tabela 49 – Estabilidade oxidativa em horas (Rancimat, 110°C) dos “blends” de soja, com e sem tratamento com alumina

“Blend”	Sem tratamento	Com tratamento	% decréscimo
Soja 60	192,10	29,20	85
Soja 75	56,50	7,40	87
Soja 95	20,40	1,80	91
Soja 115	13,00	1,10	92
Soja 130	14,00	1,07	92

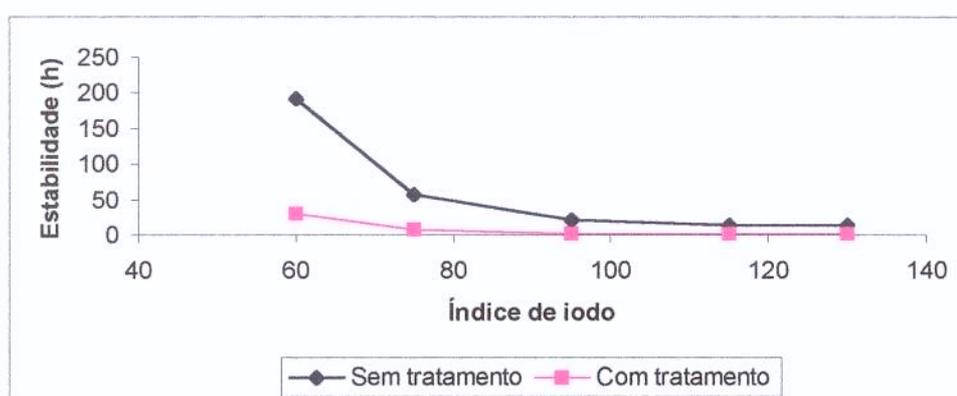


Figura 9 – Índice de iodo x estabilidade (h) para os “blends” de soja

Tabela 50 – Estabilidade oxidativa em horas (Rancimat, 110°C) dos “blends” de algodão, com e sem tratamento com alumina

“Blend”	Sem tratamento	Com tratamento	% decréscimo
Algodão 60	89,20	16,90	81
Algodão 70	23,50	5,07	78
Algodão 85	10,60	1,90	82
Algodão 100	5,03	1,18	77
Algodão 110	2,27	0,93	59

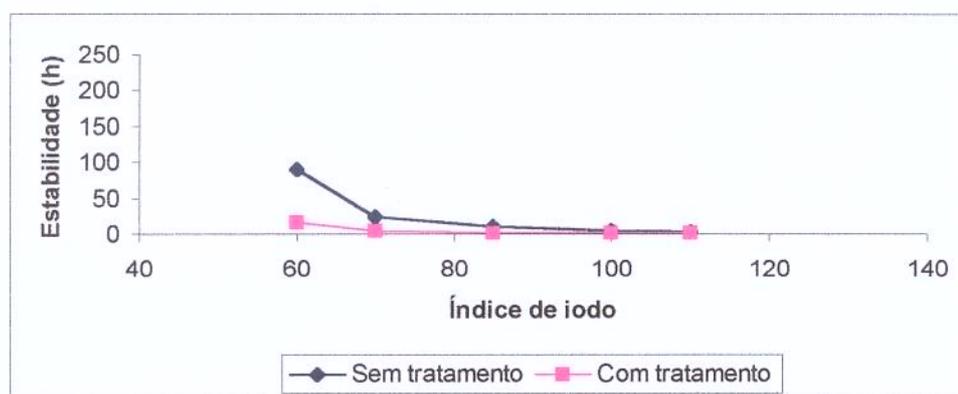


Figura 10 – Índice de iodo x estabilidade (h) para os “blends” de algodão

BOKI et al. (1991) também observaram que a redução de 50% dos teores de tocoferóis no óleo de soja, com carvão ativo, reduziu a estabilidade oxidativa, a baixas temperaturas (neste caso, medida através dos índices de peróxido, ácido tiobarbitúrico e carbonila), de óleo de soja submetido a autoxidação por aquecimento a 60°C.

YOSHIDA et al. (1991, 1992b, 1993) utilizaram o tratamento com alumina em diversos trabalhos com óleos vegetais e tocoferóis adicionados, submetidos a

aquecimento em microondas. O tratamento foi realizado para obter-se o óleo “purificado”, sem tocoferóis naturais, ácidos graxos livres, fosfolipídios e clorofila, e valores baixos para índices de peróxido, carbonila e anisidina. Desta forma, foi possível investigar a estabilidade oxidativa dos tocoferóis individuais (YOSHIDA et al., 1991, 1992b) e também sua atividade antioxidante (YOSHIDA et al., 1993) durante aquecimento em microondas.

WILKE DE SOUZA (2001) também utilizou o tratamento com alumina para retirar produtos de oxidação (peróxidos, compostos polares), ácidos graxos livres, pigmentos, tocoferóis, entre outros compostos presentes inicialmente em amostras de gorduras animais (banha e sebo) e oleína de palma. Foram estudados os efeitos da termoxidação sobre gorduras animais e oleína de palma, com a adição de 300 mg/kg de α -tocoferol, δ -tocoferol ou de uma mistura 1:1 de α -tocoferol + δ -tocoferol.

BARRERA-ARELLANO et al. (1997) avaliaram o efeito dos tocoferóis naturais de óleo de girassol convencional (SO) e alto oléico (HOSO) na formação de polímeros quando os óleos eram submetidos a termoxidação (180°C) durante 10 h. Os óleos foram tratados com alumina para retirar os tocoferóis.

4.4 Termoxidação dos “Blends”

Foi realizada a termoxidação dos “blends”, com e sem seus tocoferóis naturais.

Foram retiradas alíquotas nos tempos 2, 5, 8 e 10 horas, que foram analisadas quanto à porcentagem de dímeros e polímeros e ao teor de tocoferóis, obtendo-se os resultados mostrados nas Tabelas 51 a 54, e nas Figuras 11 e 12.

4.4.1 Termoxidação dos “Blends” de Soja

Tabela 51 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação dos “blends” de soja, sem e com tratamento com alumina

Tempo (h)	Soja 60		Soja 75		Soja 95		Soja 115		Soja 130	
	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT
0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4	0,3
2	0,8	2,4	1,5	2,9	3,2	2,6	4,1	3,5	4,3	4,1
5	3,4	6,3	3,6	6,7	6,1	6,6	8,0	8,3	9,1	9,6
8	5,5	9,8	5,5	10,4	9,4	10,2	11,8	12,9	13,1	14,3
10	8,0	11,6	6,9	12,5	11,1	12,5	14,0	15,5	15,5	17,2

ST = sem tratamento, CT = com tratamento

Os resultados da evolução de dímeros e polímeros nos “blends” de soja, sem e com tratamento com alumina, submetidos a termoxidação, mostraram:

1º - o efeito do tratamento com alumina (que retirou os tocoferóis naturais dos “blends”) sobre a formação destes compostos de degradação.

- Para os cinco “blends”, em todos os tempos analisados, a formação de dímeros e polímeros foi maior na amostra tratada, sem a proteção dos tocoferóis naturais.
- A diferença entre a porcentagem de dímeros e polímeros formados nas amostras sem tratamento e com tratamento foi maior nos “blends” mais saturados (como mostra a Tabela 51). Sendo o teor de tocoferóis iniciais similar nos cinco “blends”, uma explicação para isto é que a degradação dos “blends” mais insaturados foi elevada e os tocoferóis não contribuíram muito para diminuí-la. Nos “blends” Soja 95, Soja 115 e Soja 130, a diferença no teor de dímeros e polímeros formados após 10 h de termoxidação entre os “blends” com e sem tratamento foi apenas de 11 – 13%, enquanto que para Soja 60 e Soja 75 foi maior que 40%.

A primeira constatação acima está de acordo com BARRERA-ARELLANO et al. (1997), que encontraram diferenças altamente significativas na formação de dímeros e polímeros em óleos de girassol convencional (SO) e alto oléico (HOSO) originais e tratados com alumina, sugerindo neste caso que a ação antioxidante do α -tocoferol a altas temperaturas não pode ser subestimada. Os óleos originais, HOSO e SO, possuíam teores de 650 e 603 mg/kg α -tocoferol, respectivamente, retirados com o tratamento com alumina. O conteúdo de dímeros e polímeros formados após 10 h de termoxidação foi de 8,3, 11,2, 12,3 e 16,8% no HOSO original, HOSO tratado, SO original e SO tratado, respectivamente. O óleo de girassol convencional apresentou porcentagens de dímeros e polímeros similares ao óleo de soja neste trabalho (Soja 130), enquanto que o óleo de girassol alto oléico (HOSO) apresentou porcentagens similares ao “blend” mais saturado (Soja 60).

Com relação à segunda constatação, as diferenças entre os dímeros e polímeros formados nas amostras com e sem tratamento com alumina foram similares para SO e HOSO, 35 e 37%, respectivamente (BARRERA-ARELLANO et al., 1997). Estes resultados foram diferentes dos encontrados neste trabalho e poderiam estar relacionados à composição em tocoferóis (mais α -tocoferol nos óleos de girassol) ou à composição em ácidos graxos (SO tem índice de iodo de 118 a 145 (AOCS, 1996), teores mais elevados de ácido linoléico (C18:2) que o óleo de soja, mas não contém ácido linolênico (C18:3); HOSO tem índice de iodo de 75 a 90 (AOCS, 1996), teores mais baixos de ácido linoléico (C18:2) e mais elevados de ácido oléico (C18:1) que o óleo de soja)). Os principais ácidos graxos envolvidos nas alterações termoxidativas são os mais insaturados (JORGE et al., 1997).

Já no trabalho de WILKE DE SOUZA (2001), em que avaliou-se também a formação de dímeros e polímeros em oleína de palma com e sem seus tocoferóis e tocotrienóis naturais, obtiveram-se resultados de 1,88 e 5,57%, respectivamente, após 10 h de termoxidação, uma diferença de 196%, como esperado para uma gordura mais saturada. A oleína de palma sem tratamento possuía 98,7 mg/kg α -tocoferol, 133,6 mg/kg α -tocotrienol, 141,5 mg/kg γ -tocotrienol e 9,1 mg/kg δ -tocotrienol. O tratamento com alumina não retirou completamente estes compostos, mas reduziu-os drasticamente. O índice de iodo da oleína utilizada era próximo a 60, como em Soja 60. Os teores de dímeros e polímeros alcançados foram bastante inferiores para a oleína. Esta diferença pode ser atribuída à maior proporção de ácidos graxos saturados na oleína de palma e à presença dos tocotrienóis.

2º - o efeito do grau de insaturação dos “blends” sobre a formação de dímeros e polímeros.

- De uma forma geral, a formação de dímeros e polímeros foi maior nos “blends” mais insaturados, embora nos “blends” sem tratamento com

alumina, a evolução tenha sido muito similar em Soja 60 e Soja 75, os dois “blends” mais saturados. Quando retirados os tocoferóis naturais, a formação de dímeros e polímeros nestes dois “blends” aumentou, atingindo os mesmos níveis que Soja 95, como pode ser observado na Tabela 51.

- Após 10 h de termoxidação, foram atingidos níveis de dímeros e polímeros superiores a 10% (considerado o valor limite na legislação da Bélgica, por exemplo (FIRESTONE, 1991)) nos “blends” Soja 95, Soja 115 e Soja 130, sem tratamento com alumina, e em todos os “blends” com tratamento.

BARRERA-ARELLANO et al. (1999), trabalhando com sistemas modelo (triglicerídios puros com diferentes graus de insaturação), observaram que há maior tendência à polimerização com o aumento do grau de insaturação do substrato, encontrando após 10 h de termoxidação, conteúdos de dímeros e polímeros de 17,2, 20,4 e 25,3% em trioleína (OOO), uma mistura 1:1 de trioleína e trilinoleína (OOO:LLL) e trilinoleína (LLL), respectivamente.

BARRERA-ARELLANO et al. (1997) também observaram maior formação de dímeros e polímeros após 10 h de termoxidação em SO (13,8%) quando comparado a HOSO (9,7%).

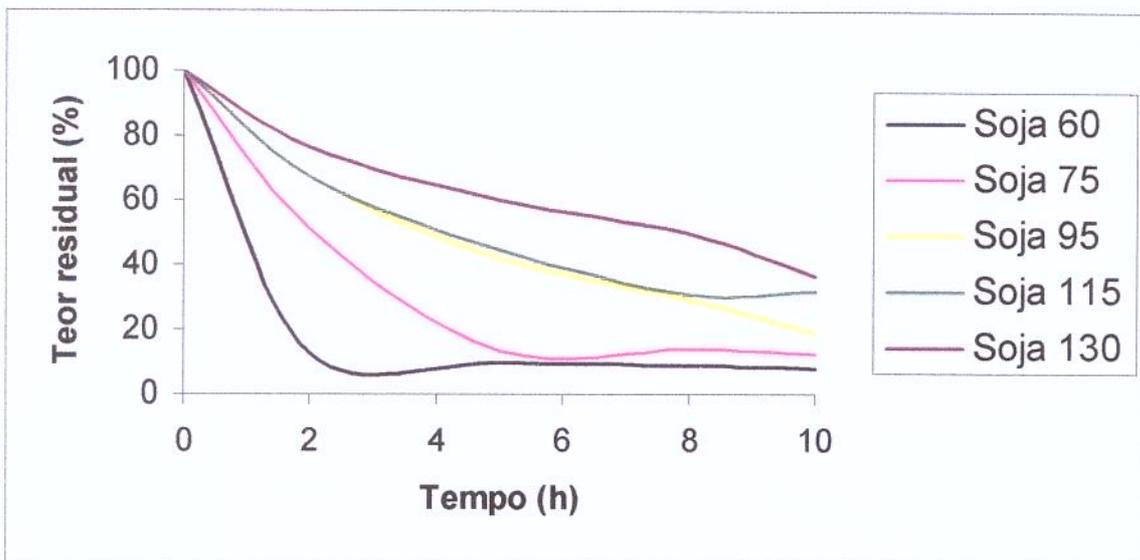
Comparando-se os resultados àqueles obtidos por WILKE DE SOUZA (2001), da porcentagem de dímeros e polímeros formados em sebo ($II \approx 30$), banha ($II \approx 60$) e oleína de palma ($II \approx 60$) tratadas, sem adição de tocoferóis, após 10 h de termoxidação (5,31, 5,88 e 5,57%, respectivamente), observou-se que os valores obtidos, mesmo para o “blend” mais saturado (Soja 60), foram bastante superiores neste trabalho (11,6% dímeros e polímeros para Soja 60 tratada, após 10 h de termoxidação). Isto indica que a análise não pode ser feita apenas com base no índice de iodo, mas sim na composição em ácidos graxos da amostra. Enquanto a amostra de banha, por exemplo, no trabalho de WILKE DE SOUZA (2001), apresentou teores de 11,75% linoléico (C18:2), 44,89% oléico (C18:1),

13,30% esteárico (C18:2) e 24,55% palmítico (C16:0), Soja 60 apresentou teores de 4,89% linoléico (C18:2), 63,81% oléico (C18:1), 17,56% esteárico (C18:2) e 12,84% palmítico (C16:0), com uma maior proporção de insaturados/saturados ($68,70/31,29 = 2,20$) quando comparada à banha (1,44).

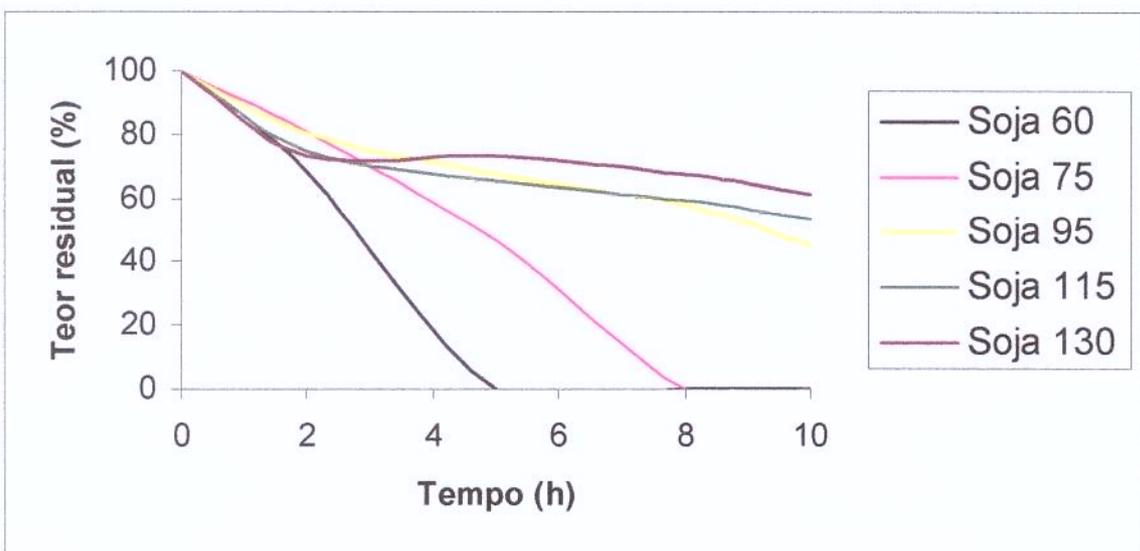
Em trabalho comparando a formação de polímeros, durante 10 h de termoxidação, em óleos com diferentes graus de insaturação: soja, canola, girassol convencional, girassol alto-oléico, palma e oliva, DOBARGANES (2000b) notou evoluções diferentes para cada óleo quando possuíam seus tocoferóis naturais, sendo que a velocidade de formação de dímeros e polímeros apresentou-se nesta ordem: girassol convencional > canola > soja > palma > girassol alto oléico > oliva, e os níveis finais de polímeros encontrados foram de aproximadamente: 12,5, 11,5, 10,0, 8,5, 7,5 e 6,0%, respectivamente. Já quando os óleos eram tratados para a retirada de seus tocoferóis, notou-se uma nítida divisão em dois grupos com evoluções similares: o dos óleos mais insaturados (soja, canola e girassol), que atingiram níveis entre 16 e 18% polímeros após 10 h de termoxidação, e o dos óleos menos insaturados (girassol alto-oléico, palma e oliva), que atingiram níveis entre 9 e 11% polímeros após 10 h de termoxidação.

Tabela 52 – Evolução de tocoferóis (mg/kg) na termoidação dos “blends” de soja originais

Tempo (h)	Soja 60				Soja 75				Soja 95				Soja 115				Soja 130			
	α	β	γ	δ																
0	218	29	841	157	221	32	903	169	207	31	856	166	200	32	842	163	207	34	931	179
2	28	20	397	131	113	26	587	147	139	25	597	144	134	24	580	140	158	25	670	155
5	21	0	0	54	29	15	134	98	87	21	354	125	89	21	365	123	124	25	479	137
8	19	0	0	15	31	0	26	66	60	18	177	107	62	19	211	106	103	23	341	125
10	17	0	0	10	27	0	0	42	39	14	101	91	64	17	140	95	75	21	254	115

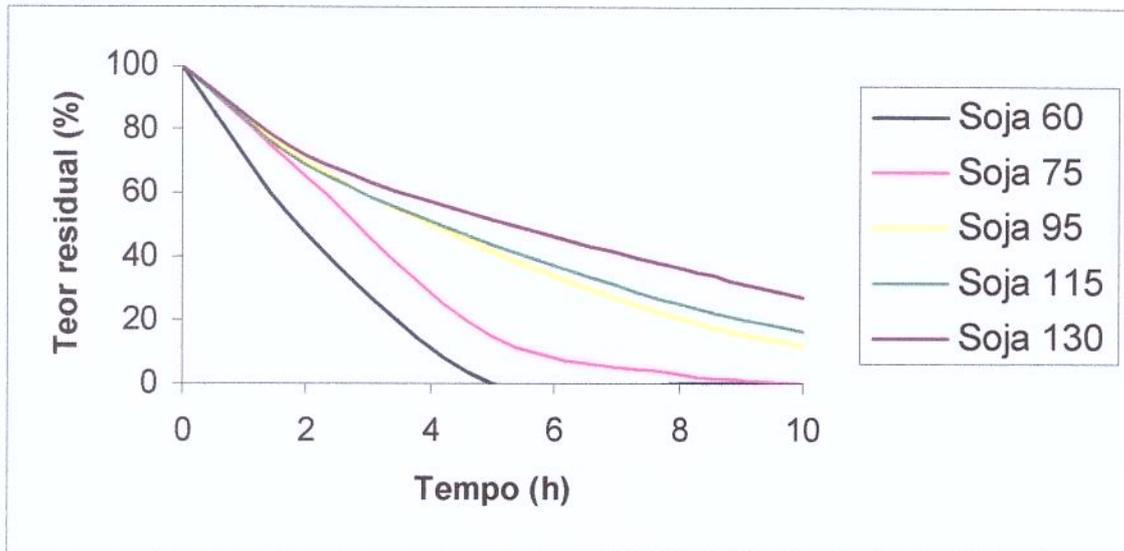


a) alfa-tocoferol

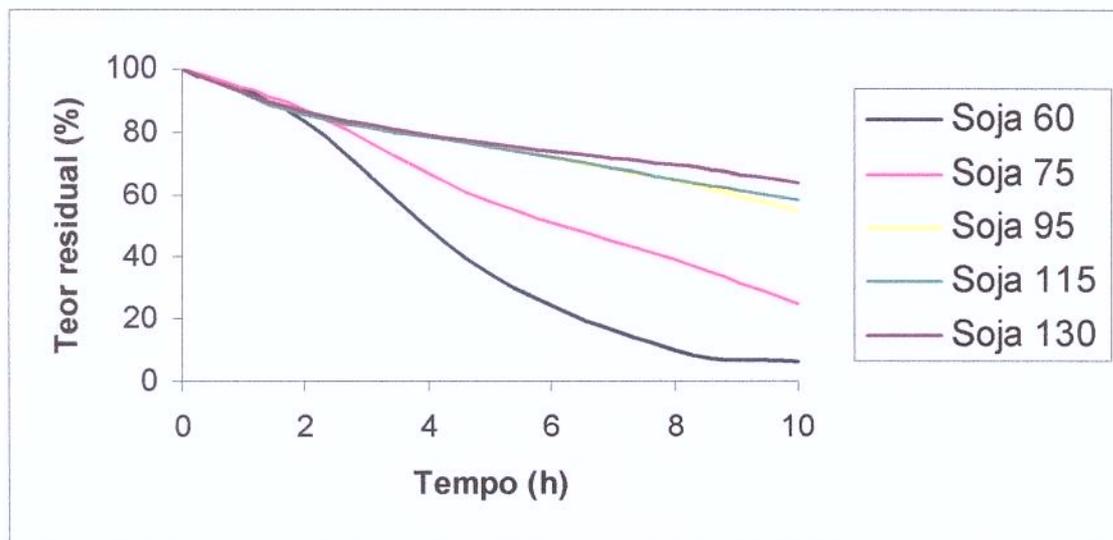


b) beta-tocoferol

Figura 11 – Evolução de tocoferóis (% residual) na termoxidação dos “blends” de soja originais



c) gama-tocoferol



d) delta-tocoferol

Figura 11 – Evolução de tocoferóis (% residual) na termoxidação dos “blends” de soja originais (cont.)

Quanto à evolução dos tocoferóis naturais dos “blends” de soja sem tratamento com alumina, quando submetidos à termoxidação, pode-se observar (Tabela 52 e Figura 11):

- A destruição mais veloz de α - e γ -tocoferóis, quando comparados a β - e δ -tocoferóis.
- A destruição mais veloz dos tocoferóis nos “blends” mais saturados, principalmente em Soja 60 e Soja 75.

Estas observações foram similares às de YOSHIDA et al. (1991), embora o trabalho deles tenha sido realizado em óleos tratados com alumina com tocoferóis adicionados e aquecimento em microondas. Utilizaram ésteres etílicos de ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia e graus de insaturação e óleos e gorduras de coco (91,4% saturados; 8,6% insaturados), de palma (55,5% saturados; 44,5% insaturados) e de cártamo (8,5% saturados; 91,5% insaturados) tratados e adicionados de misturas equimolares de α -, β -, γ - e δ -tocoferóis ($2,5 \times 10^{-7}$ mol/g éster etílico de ácido graxo, óleo ou gordura) e observaram que, durante o aquecimento em microondas, a estabilidade dos tocoferóis decresceu na ordem $\delta > \beta > \gamma > \alpha$, independentemente do substrato lipídico. Também observaram que quanto menor o comprimento de cadeia e o grau de insaturação do substrato lipídico, maior foi a redução do teor dos tocoferóis individuais.

Os resultados foram diferentes dos encontrados por BARRERA-ARELLANO et al. (1999), em trabalho com sistemas modelo (OOO, OOO:LLL e LLL) e tocoferóis adicionados (500 mg/kg α - ou δ -tocopherol ou uma mistura de 200-250 mg/kg cada de α -, β -, γ - e δ -tocopherol), em que a perda de δ -tocopherol foi menor no substrato mais saturado.

WILKE DE SOUZA (2001), em trabalho sobre a termoxidação de gorduras animais (sebo, II \approx 30; banha II \approx 60), comparando-as com oleína de palma (II \approx 60), observou, em amostras tratadas com alumina e adicionadas de 300 mg/kg α - ou δ -tocopherol, uma decomposição rápida de α -tocopherol e uma decomposição

mais lenta de δ -tocoferol, independentemente do substrato. Observou também que a degradação dos tocoferóis adicionados a gorduras animais ocorreu a maior velocidade na gordura mais saturada (sebo bovino).

Segundo YOSHIDA et al. (1991), os hidroperóxidos formados em óleos altamente insaturados durante o aquecimento em microondas, decompõem-se rapidamente, antes de reagir com os tocoferóis.

Os tocoferóis foram reduzidos substancialmente em óleos de oliva e palma (mais saturados), enquanto que em óleos de milho e soja (mais insaturados), 90% do teor original de tocoferóis permaneceu após aquecimento (YOSHIDA et al., 1990, citados por YOSHIDA et al., 1991).

4.4.2 Termoxidação dos “Blends” de Algodão

Tabela 53 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação dos “blends” de algodão, sem e com tratamento com alumina

Tempo (h)	Algodão 60		Algodão 70		Algodão 85		Algodão 100		Algodão 110	
	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT	ST	CT
0	0,9	0,5	1,2	0,6	2,5	1,4	3,5	2,3	3,9	3,7
2	1,6	2,3	2,0	2,7	3,6	5,0	5,9	6,1	6,6	7,1
5	3,6	5,4	3,0	5,3	6,6	9,3	9,2	11,2	10,3	12,1
8	6,0	9,1	4,0	7,7	9,8	12,2	12,0	15,0	14,5	16,8
10	8,2	10,7	4,6	9,2	12,3	14,3	14,5	17,5	16,8	19,5

ST = sem tratamento, CT = com tratamento

Assim como observado para os “blends” de soja, houve uma maior formação de dímeros e polímeros nos “blends” de algodão tratados com alumina, nos quais eliminaram-se os tocoferóis naturais (Tabela 53).

A diferença entre os dímeros e polímeros formados após 10 h de termoxidação nos “blends”, sem e com tratamento com alumina, ficou entre 16,1 e 20,7%, para os “blends” mais insaturados (Algodão 85, 100 e 110), e 30,5 e 100% para os mais saturados (Algodão 60 e 70).

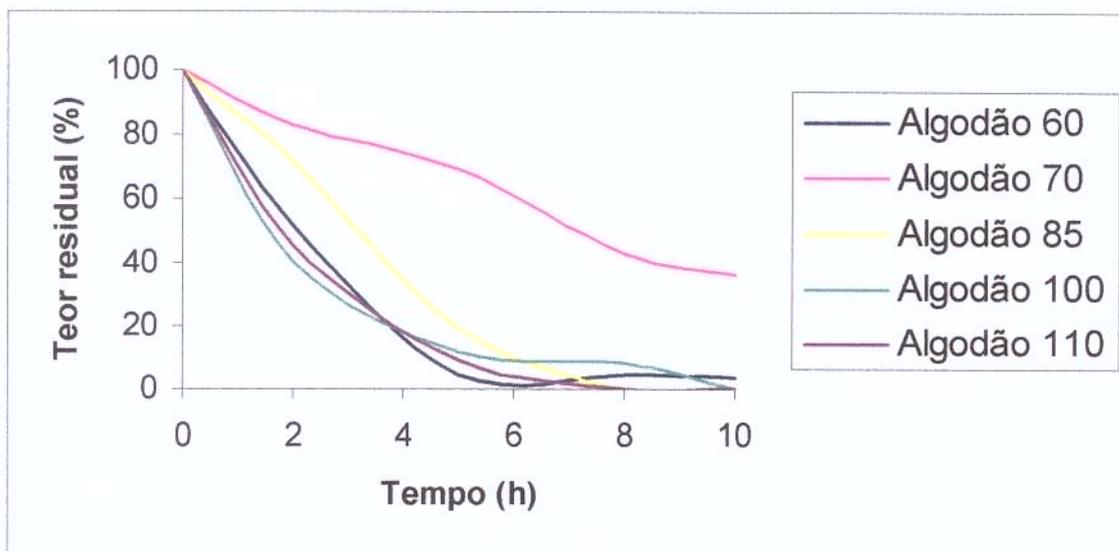
Observou-se um aumento na formação de dímeros e polímeros com o aumento do índice de iodo dos “blends”, exceto para o “blend” Algodão 70 que, surpreendentemente, apresentou-se mais estável à termoxidação que Algodão 60. (Entre os “blends” de soja, Soja 75 e Soja 60, observou-se fato semelhante).

É importante lembrar que, no caso dos “blends” de algodão, o teor de tocoferóis inicial não era semelhante entre eles, como ocorreu com os “blends” de soja, sendo decrescente de Algodão 60 para Algodão 110. Portanto, nos “blends” sem tratamento com alumina, deve-se levar em conta, além da influência do índice de iodo, a influência do teor de tocoferóis. O óleo de algodão (Algodão 110), além de ser o “blend” mais insaturado, era o que tinha menos tocoferóis.

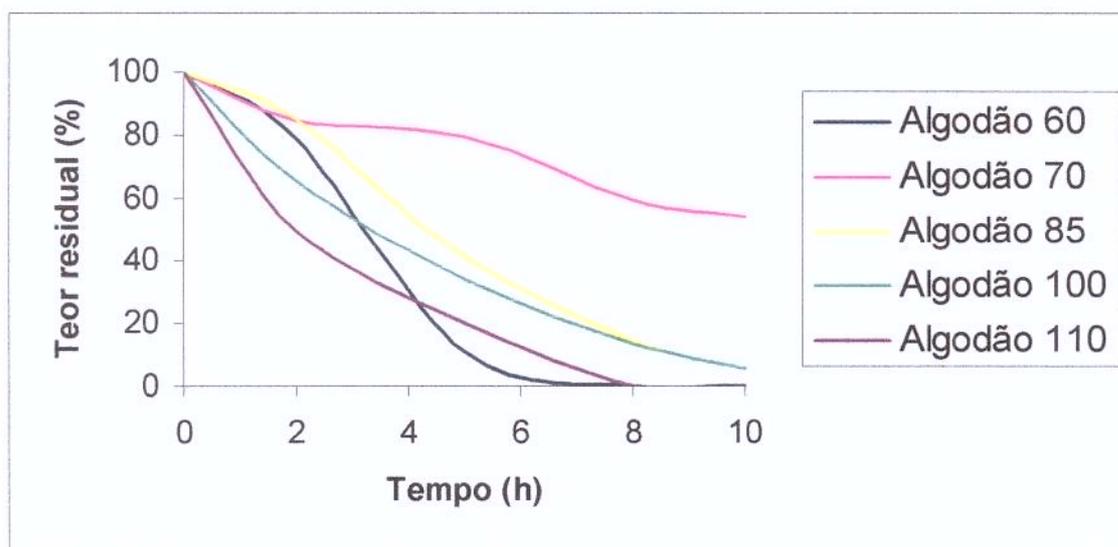
Outra diferença entre os “blends” de algodão e os de soja foi o teor inicial de dímeros e polímeros: ele é maior para os “blends” de algodão. Considerando-se linear a evolução de dímeros e polímeros durante as 10 h de termoxidação, pode-se constatar que, a taxa de formação de dímeros e polímeros nos “blends” de algodão foi menor que nos “blends” de soja.

Tabela 54 – Evolução de tocoferóis (mg/kg) na termoxição dos “blends” de algodão originais

Tempo (h)	Algodão 60				Algodão 70				Algodão 85				Algodão 100				Algodão 110			
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
0	432	0	476	6	367	0	413	2	244	0	258	0	146	0	136	0	55	0	30	0
2	223	0	375	0	304	0	350	0	175	0	219	0	59	0	89	0	25	0	15	10
5	20	0	51	0	255	0	328	0	47	0	106	0	17	0	46	0	5	0	6	9
8	19	0	0	0	158	0	245	0	0	0	37	0	12	0	18	0	75	0	0	24
10	16	0	0	0	133	0	225	0	0	0	15	0	0	0	8	0	7	0	0	8



a) alfa-tocoferol



b) gama-tocoferol

Figura 12 – Evolução de tocoferóis (% residual) na termoxidação dos “blends” de algodão originais

Nos “blends” de algodão, encontraram-se teores representativos de α e γ -tocoferóis, os dois tocoferóis que nos “blends” de soja apresentaram degradação mais rápida. Efetivamente, em todos os “blends” de algodão, excetuando Algodão 70, não foram detectados teores residuais destes tocoferóis, após 10 h de termoxidação (Tabela 54 e Figura 12).

Entretanto, a degradação de α -tocoferol foi mais rápida que a de γ -tocoferol (fato já observado por YOSHIDA et al. (1991) em microondas, e por BARRERA-ARELLANO et al. (1999) trabalhando com sistemas modelo de triglicerídios). Na Figura 12, observou-se que, após 6 h de termoxidação, os teores residuais de α -tocoferol já estavam próximos a zero para todos os “blends”, exceto Algodão 70.

Não encontrou-se explicação para uma degradação mais lenta de α e γ -tocoferóis em Algodão 70, com teores residuais destes tocoferóis de 36 e 54%, respectivamente, após 10 h de termoxidação. Esperava-se uma degradação rápida, similar à encontrada em Algodão 60. Algodão 70 foi também o “blend” em que houve menor formação de dímeros e polímeros, fato que pode ser explicado também pela maior quantidade residual de tocoferóis.

4.5 Termoxidação – Amostras de Soja com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Estatístico

4.5.1 Análise das Amostras Iniciais

As amostras preparadas adicionando-se α e δ -tocoferol aos “blends” de soja tratados com alumina foram analisadas quanto aos seus teores de tocoferóis e de dímeros e polímeros, e determinou-se sua estabilidade oxidativa. Os resultados encontram-se nas Tabelas 55 a 57, do item seguinte, junto aos resultados obtidos nas análises das amostras termoxidadas.

4.5.2 Análise das Amostras Termoxidadas

As diversas respostas (Y) para cada ensaio de termoxidação realizado seguindo o delineamento experimental do planejamento fatorial completo para o óleo e as gorduras de soja encontram-se nas Tabelas 55 a 57.

Tabela 55 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação das amostras de soja (modelo estatístico)

	<i>(II-alfa-delta)</i>	<i>D+P</i>	<i>D+P</i>	<i>D+P</i>	<i>D+P</i>	<i>D+P</i>
		<i>(0h)</i>	<i>(2h)</i>	<i>(5h)</i>	<i>(8h)</i>	<i>(10h)</i>
S1	(75-200-200)	0,1	0,9	2,9	6,2	8,3
S2	(115-200-200)	0,3	1,8	4,6	8,3	10,8
S3	(75-800-200)	0,1	0,7	1,3	1,9	3,0
S4	(115-800-200)	0,3	1,4	3,5	6,2	7,9
S5	(75-200-800)	0,1	0,6	1,3	1,7	2,3
S6	(115-200-800)	0,3	1,6	3,9	6,3	8,3
S7	(75-800-800)	0,1	0,7	1,5	2,4	2,8
S8	(115-800-800)	0,3	1,6	3,9	5,7	7,2
S9	(60-500-500)	0,1	0,6	1,2	1,7	2,1
S10	(130-500-500)	0,3	2,0	4,6	8,0	10,1
S11	(95-0-500)	0,1	1,3	3,1	5,4	5,7
S12	(95-1000-500)	0,1	1,2	2,5	4,2	5,2
S13	(95-500-0)	0,1	1,4	2,8	5,2	6,7
S14	(95-500-1000)	0,1	1,2	2,7	3,9	4,7
S15	(95-500-500)	0,1	1,1	2,6	4,0	4,8
S16	(95-500-500)	0,1	1,1	2,4	3,9	5,4
S17	(95-500-500)	0,1	1,3	2,9	4,1	5,6
S18	(95-500-500)	0,1	1,2	2,6	3,8	5,2

D+P = dímeros + polímeros

Tabela 56 – Evolução de alfa e de delta-tocoferol (mg/kg) na termo oxidação das amostras de soja (modelo estatístico)

	(II-alfa-delta)	ALFA										DELTA				
		(0h)	(2h)	(5h)	(8h)	(10h)	(0h)	(2h)	(5h)	(8h)	(10h)	(0h)	(2h)	(5h)	(8h)	(10h)
S1	(75-200-200)	168	29	25	6	11	195	167	52	16	3					
S2	(115-200-200)	186	123	37	13	12	186	177	136	95	60					
S3	(75-800-200)	752	727	560	459	373	177	192	166	170	159					
S4	(115-800-200)	725	654	465	231	122	184	194	177	156	137					
S5	(75-200-800)	189	155	94	45	37	753	776	733	640	575					
S6	(115-200-800)	187	121	62	28	25	733	712	635	453	331					
S7	(75-800-800)	810	798	718	513	420	820	822	782	720	679					
S8	(115-800-800)	672	600	371	203	133	761	806	742	656	596					
S9	(60-500-500)	464	420	190	116	68	501	513	477	415	351					
S10	(130-500-500)	495	317	157	52	28	501	453	418	312	226					
S11	(95-0-500)	0	0	0	0	0	451	417	307	218	164					
S12	(95-1000-500)	921	848	672	483	347	446	452	453	432	382					
S13	(95-500-0)	439	351	206	83	34	0	0	0	0	0					
S14	(95-500-1000)	443	361	225	134	83	972	936	908	838	755					
S15	(95-500-500)	452	399	260	136	81	507	513	501	434	380					
S16	(95-500-500)	479	366	215	92	50	500	490	458	391	342					
S17	(95-500-500)	550	362	261	121	60	540	514	490	429	331					
S18	(95-500-500)	550	407	272	151	82	540	523	505	345	298					

Tabela 57 – Estabilidade oxidativa (h), compostos polares totais (%) e teor de ácido linoléico (C18:2, %) das amostras de soja (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação

	<i>(II-alfa-delta)</i>	<i>EST</i>	<i>EST</i>	<i>%CP</i>	<i>%CP</i>	<i>%C18:2</i>	<i>%C18:2</i>
		<i>(0h)</i>	<i>(10h)</i>	<i>(0h)</i>	<i>(10h)</i>	<i>(0h)</i>	<i>(10h)</i>
S1	(75-200-200)	33,70	1,68	1,4	16,54	11,12	9,70
S2	(115-200-200)	4,25	1,10	1,5	17,48	42,70	41,46
S3	(75-800-200)	29,40	23,80	1,4	6,29	11,12	10,32
S4	(115-800-200)	5,18	3,20	1,5	12,20	42,70	41,95
S5	(75-200-800)	47,10	37,80	1,4	5,54	11,12	10,78
S6	(115-200-800)	6,52	3,78	1,5	13,65	42,70	41,89
S7	(75-800-800)	44,30	35,40	1,4	5,90	11,12	11,70
S8	(115-800-800)	6,37	5,42	1,5	11,21	42,70	42,15
S9	(60-500-500)	118,10	49,60	1,4	5,31	4,89	5,24
S10	(130-500-500)	4,40	2,05	2,0	16,75	53,83	52,35
S11	(95-0-500)	7,58	3,85	2,0	11,53	28,32	27,01
S12	(95-1000-500)	8,88	7,80	2,0	9,23	28,32	27,32
S13	(95-500-0)	6,02	1,78	2,0	12,05	28,32	27,07
S14	(95-500-1000)	9,70	9,35	2,0	8,83	28,32	27,40
S15	(95-500-500)	8,20	6,97	2,0	9,47	28,32	27,47
S16	(95-500-500)	7,88	6,48	2,0	9,31	28,32	27,32
S17	(95-500-500)	8,75	6,02	2,0	9,50	28,32	24,80
S18	(95-500-500)	8,64	6,11	2,0	9,70	28,32	24,50

EST = estabilidade oxidativa; CP = compostos polares totais

Nas Figuras 13 a 15, encontram-se as curvas das reações de formação de dímeros e polímeros, de degradação de alfa-tocoferol e de degradação de delta-tocoferol, utilizando os resultados obtidos para os tempos 0, 2, 5, 8 e 10 horas de termoxidação.

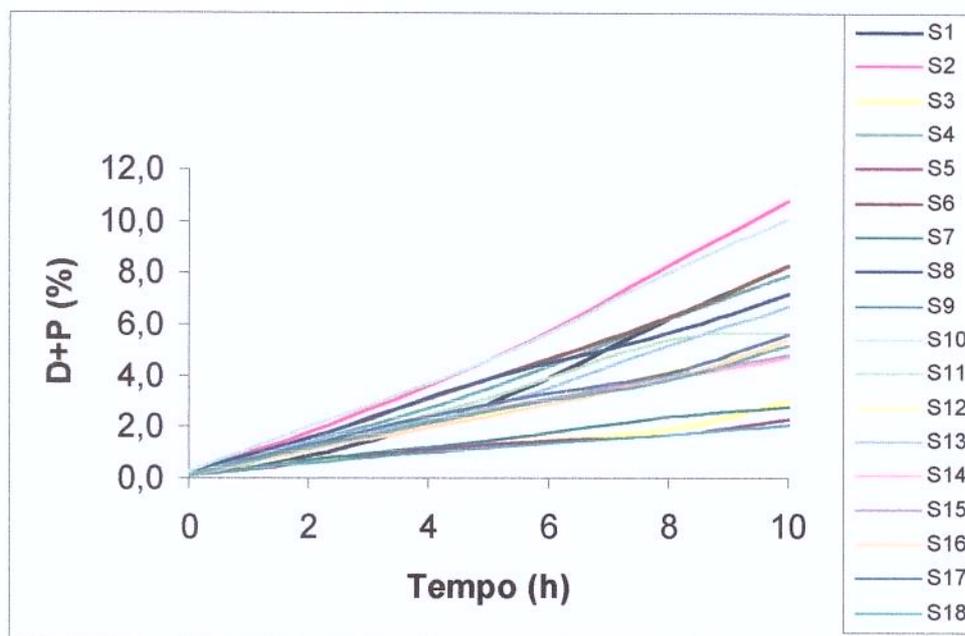


Figura 13 – Formação de dímeros e polímeros nos ensaios realizados com as amostras de soja seguindo o delineamento experimental

Observando-se as curvas e os dados tabelados, verificou-se uma divisão em 4 grupos:

1º) Amostras com menor formação de dímeros e polímeros ($D+P \leq 3,0$), após 10 h de termoxidação: S3 (75-800-200), S5 (75-200-800), S7 (75-800-800) e S9 (60-500-500). Estas eram amostras com menores índices de iodo e maiores teores de tocoferóis adicionados, e podem ser consideradas as de maior estabilidade frente à termoxidação.

2º) Um grupo intermediário que inclui as amostras com dímeros e polímeros entre 4,7 e 6,7%, após 10 h de termoxidação. Neste grupo encontravam-se todas as

amostras preparadas com o “blend” Soja 95, com índice de iodo intermediário (no ponto central): S11 a S18.

3º) Outro grupo intermediário, incluindo as amostras com dímeros e polímeros entre 7,2 e 8,3%, após 10 h de termoxidação: S1 (75-200-200), S4 (115-800-200), S6 (115-200-800) e S8 (115-800-800). Estas eram amostras preparadas com o “blend” com índice de iodo de 75 e menores teores de tocoferóis adicionados ou com o “blend” com índice de iodo de 115 e maiores teores de tocoferóis adicionados. Aparentemente, 200 mg/kg de α -tocoferol + 200 mg/kg de δ -tocoferol não foram suficientes para retardar a formação de dímeros e polímeros até os níveis obtidos com outras combinações, nas amostras preparadas com Soja 75.

4º) Um grupo de menor estabilidade termoxidativa, com maior formação de dímeros e polímeros ($D+P > 10\%$), após 10 h de termoxidação: S2 (115-200-200) e S10 (130-500-500). Estas eram amostras com maiores índices de iodo e menores teores de tocoferóis adicionados. Comparando-se S10 ao óleo de soja original e tratado com alumina termoxidados (ver item 4.4 - Termoxidação dos Blends), observou-se que a combinação de 500 mg/kg de α -tocoferol + 500 mg/kg de δ -tocoferol retardou a formação de dímeros e polímeros, dentro das condições utilizadas.

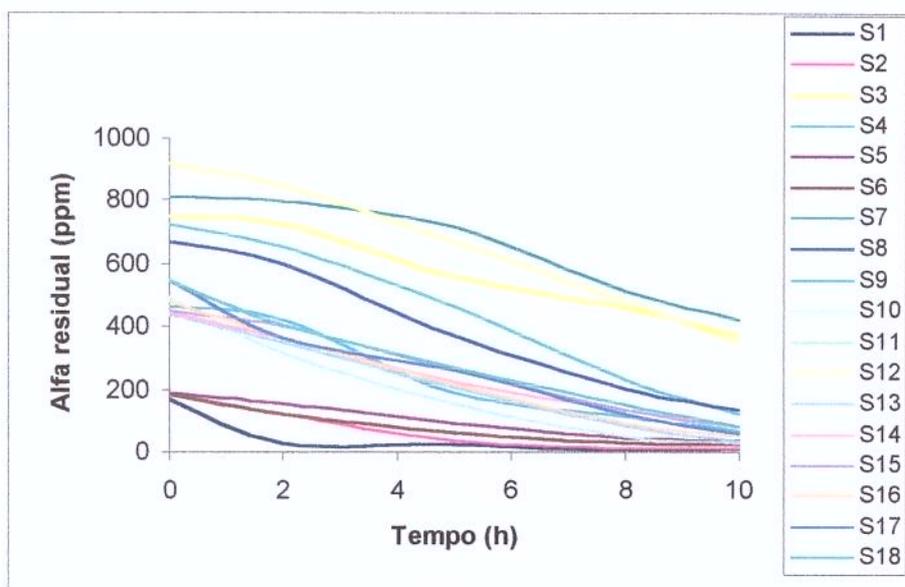


Figura 14 – Degradação de alfa-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de soja seguindo o delineamento experimental

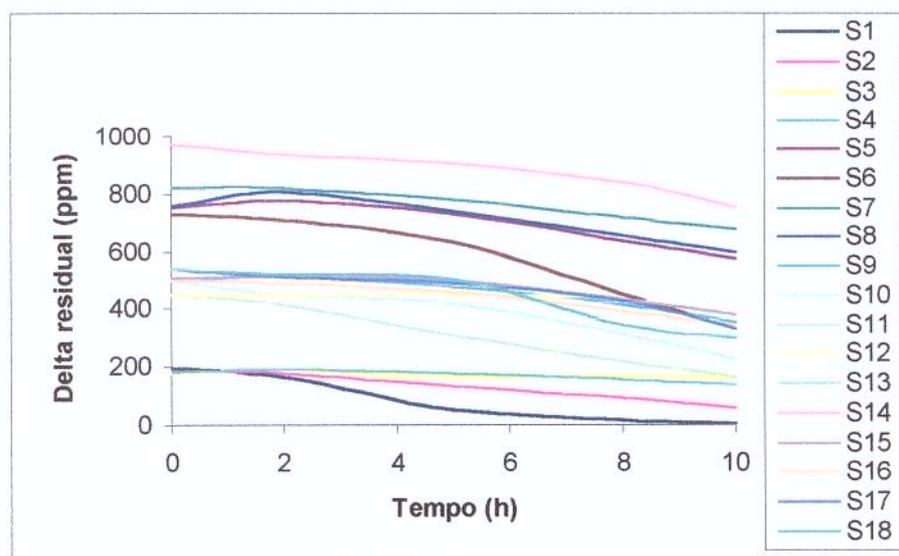


Figura 15 – Degradação de delta-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de soja seguindo o delineamento experimental

Nas curvas de degradação de α e de δ -tocoferol observou-se, já pela inclinação das curvas, a degradação mais rápida de α que de δ -tocoferol.

A degradação mais rápida dos tocoferóis naturais nos “blends” mais saturados, observada no item 4.4 - Termoxidação dos Blends, não foi observada aqui. Por exemplo, comparando-se a degradação de α -tocoferol nas amostras S9 e S10 (a mais e a menos saturada, respectivamente, ambas com teores iniciais de 500 mg/kg de α -tocoferol e 500 mg/kg de δ -tocoferol), verificou-se um menor teor residual de α e de δ -tocoferol, após 10 h de termoxidação, na amostra menos saturada (S10).

4.5.2.1 Análise Estatística

Para a análise estatística, foram utilizadas as respostas: estabilidade oxidativa, porcentagem de dímeros e polímeros, teor de alfa-tocoferol em mg/kg, teor de delta-tocoferol em mg/kg e porcentagem de compostos polares totais, nas amostras após 10 horas de termoxidação. Não foram utilizados os resultados de porcentagem de ácido linoléico, pois observou-se pequena variação em seu nível após 10 horas de termoxidação, quando comparado à amostra inicial.

4.5.2.1.1 Estabilidade Oxidativa (10 horas)

Na Tabela 58, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (estabilidade oxidativa).

Tabela 58 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	11,79	0,10	0,000001
(1) Índice de iodo (L)	-24,18	0,23	0,000002
(2) Alfa-tocoferol (L)	4,41	0,23	0,000325
(3) Delta-tocoferol (L)	9,57	0,23	0,000032
1L com 2L	-4,00	0,30	0,000965
1L com 3L	-10,70	0,30	0,000051
2L com 3L	-6,24	0,30	0,000256

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 75,4\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 58, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(estabilidade oxidativa, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 75 para 115 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve uma redução (efeito negativo) na estabilidade oxidativa de 24,18 horas. Isto é, a gordura mais insaturada foi mais suscetível à oxidação. Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em aumentos (efeitos positivos) na estabilidade oxidativa de 4,41 h e de 9,57 h, respectivamente, indicando uma maior eficácia da adição de delta-tocoferol para aumentar a estabilidade oxidativa.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 75,4%, significando que 24,6% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,87, indicando que 87% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem. O resultado não é ruim, mas testamos também o ajuste a um modelo de 2ª ordem.

Verificou-se o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 59, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (estabilidade oxidativa), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 59 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	6,38	0,14	0,000021	6,38
(1) Índice de iodo (L)	-24,18	0,12	0,000002	-12,09
Índice de iodo (Q)	14,26	0,12	0,000010	7,13
(2) Alfa-tocoferol (L)	4,41	0,12	0,000325	2,20
Alfa-tocoferol (Q)	-	-	-	-
(3) Delta-tocoferol (L)	9,57	0,12	0,000032	4,78
Delta-tocoferol (Q)	-	-	-	-
1L com 2L	-4,00	0,15	0,000965	-2,00
1L com 3L	-10,70	0,15	0,000051	-5,35
2L com 3L	-6,24	0,15	0,000256	-3,12

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 94,7\%$; L = linear, Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os dois termos não significativos ($p > 0,05$), os efeitos quadráticos das adições de alfa e de delta-tocoferol. Como consequência, a variação explicada em torno da média sofreu uma redução mínima, imperceptível na 1ª casa decimal (de 94,706% para 94,704%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 59), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 6,38 - 12,09X_1 + 7,13X_1^2 + 2,20X_2 + 4,78X_3 - 2,00X_1X_2 - 5,35X_1X_3 - 3,12X_2X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre $-1,68$ e $+1,68$)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 60).

Tabela 60 – Análise de variância (ANOVA) da resposta estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	3.409,135	7	487,02	25,55
Resíduos	190,635	10	19,06	0,70
Falta de ajuste	190,075	7	27,15	
Erro puro	0,560	3		
TOTAL	3.599,770	17		

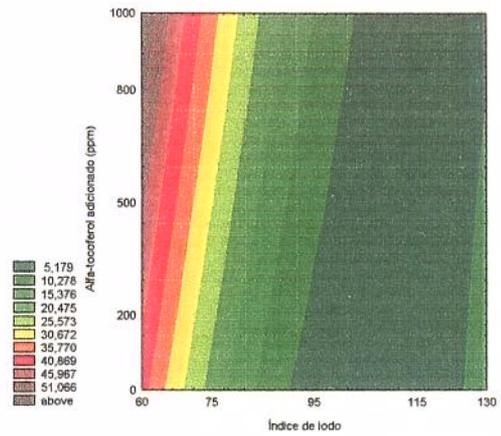
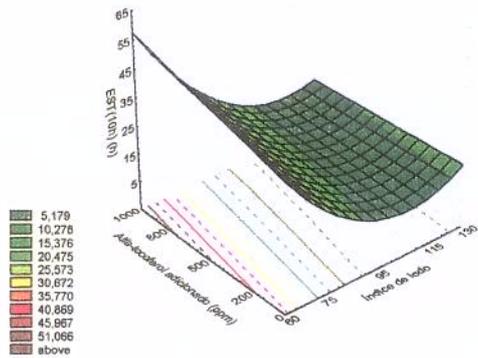
(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 94,7\%$

Na Tabela 60, observou-se uma excelente reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) foi muito baixo (0,560), representando aproximadamente 0,016% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 94,7\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,97 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

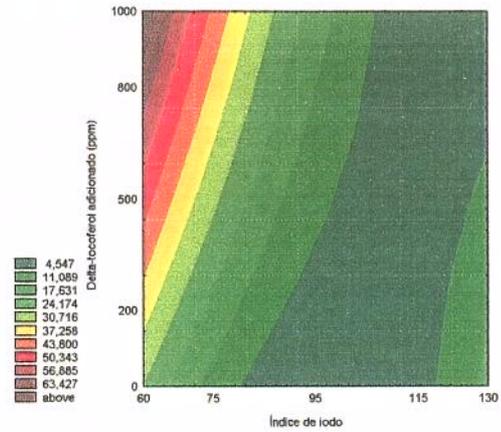
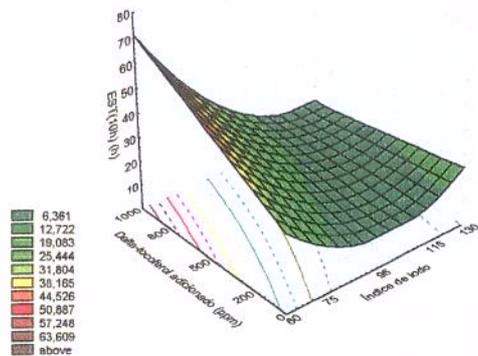
A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 25,55$) era 8 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 7; 10} = 3,14$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre a estabilidade oxidativa, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 16. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

a)



b)



c)

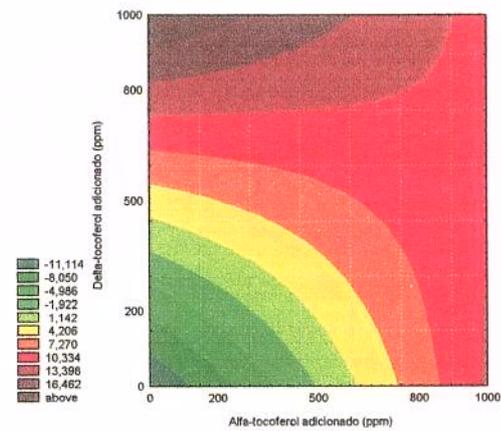
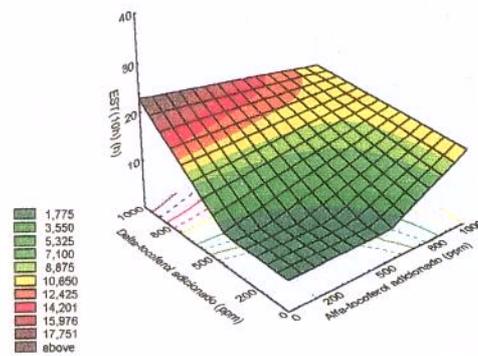


Figura 16 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre a estabilidade oxidativa das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação

É importante avaliar a estabilidade oxidativa das amostras após 10 h de termoxidação pensando no alimento que é frito em gordura com semelhante nível de alteração. Sendo que determinada porcentagem de gordura é absorvida pelo alimento, e passa a fazer parte deste, a estabilidade oxidativa desta gordura está relacionada à vida útil do alimento e ao tempo em que desenvolverá rancidez oxidativa. Naturalmente, gorduras com maiores estabilidades oxidativas são mais interessantes neste sentido.

a) A estabilidade oxidativa (10h) foi maior para a gordura mais saturada (II = 60) com maiores quantidades iniciais de α -tocoferol, quando δ -tocoferol inicial foi fixado em 500 mg/kg.

b) A estabilidade oxidativa (10h) foi maior para a gordura mais saturada (II = 60) com maiores quantidades iniciais de δ -tocoferol, quando α -tocoferol inicial foi fixado em 500 mg/kg. Houve uma inclinação maior nesta superfície, quando comparada à superfície (a), que mostrou que a adição de δ -tocoferol foi mais eficaz que a de α -tocoferol para aumentar a estabilidade oxidativa.

c) A estabilidade oxidativa (10h) da gordura selecionada para esta superfície e curvas de contorno, com índice de iodo igual a 95, foi menor quando não houve adição de tocoferóis (nem α , nem δ), aumentando com o aumento dos níveis de tocoferóis adicionados (seja de ambos ou de apenas um deles). O valor máximo nas faixas utilizadas foi obtido com 0 – 600 mg/kg de α -tocoferol e 800 – 1000 mg/kg de δ -tocoferol adicionados. Isto sugeriu uma leve ação pró-oxidante do α -tocoferol quando utilizado em quantidades elevadas. LABUZA (1972) e NAUDET (1972), citados por YOSHIDA et al. (1993), afirmaram que em concentração elevada, o α -tocoferol pode causar efeito pró-oxidante *in vitro*, aumentando conseqüentemente a taxa de autoxidação dos ácidos graxos.

4.5.2.1.2 Dímeros e Polímeros (10 horas)

Na Tabela 61, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (dímeros e polímeros).

Tabela 61 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	5,89	0,08	0,000006
(1) Índice de iodo (L)	4,58	0,18	0,000144
(2) Alfa-tocoferol (L)	-1,41	0,18	0,004660
(3) Delta-tocoferol (L)	-1,87	0,18	0,002060
1L com 2L	0,20	0,24	0,468351
1L com 3L	0,75	0,24	0,053076
2L com 3L	1,90	0,24	0,004279

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 90,6\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 61, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 75 para 115 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve um aumento no nível de dímeros e polímeros de 4,58%. Isto é, na gordura mais insaturada houve maior formação destes compostos de degradação. Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em reduções nos níveis de dímeros e polímeros de 1,41% e de 1,87%, respectivamente, indicando uma maior eficácia da adição de delta-tocoferol para reduzir a formação de dímeros e polímeros.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 90,6%, significando que 9,4% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,95, indicando que 95% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 62, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (dímeros e polímeros), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 62 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de soja com 10 horas de termostoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	5,64	0,11	0,000015	5,64
(1) Índice de iodo (L)	4,58	0,09	0,000144	2,29
Índice de iodo (Q)	0,68	0,09	0,035431	0,34
(2) Alfa-tocoferol (L)	-1,41	0,09	0,004660	-0,70
Alfa-tocoferol (Q)	-	-	-	-
(3) Delta-tocoferol (L)	-1,87	0,09	0,002060	-0,93
Delta-tocoferol (Q)	-	-	-	-
1L com 2L	-	-	-	-
1L com 3L	-	-	-	-
2L com 3L	1,90	0,12	0,004279	0,95

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 90,9\%$; L = linear; Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os quatro termos não significativos ($p > 0,05$), os efeitos quadráticos das adições de alfa e de delta-tocoferol e duas interações. Como consequência, a variação explicada em torno da média sofreu uma redução de 2,2% (de 93,1% para 90,9%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 62), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 5,64 + 2,29X_1 + 0,34X_1^2 - 0,70X_2 - 0,93X_3 + 0,95X_2X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre -1,68 e +1,68)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 63).

Tabela 63 – Análise de variância (ANOVA) da resposta dímeros e polímeros (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	99,038	5	19,81	24,03
Resíduos	9,8914	12	0,82	0,78
Falta de ajuste	9,5414	9	1,06	
Erro puro	0,3500	3		
TOTAL	108,9294	17		

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 90,9\%$

Na Tabela 63, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) foi baixo (0,35), representando aproximadamente 0,32% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 90,9\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,95 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 24,03$) era 7,7 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 5; 12} = 3,11$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre a porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 17. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

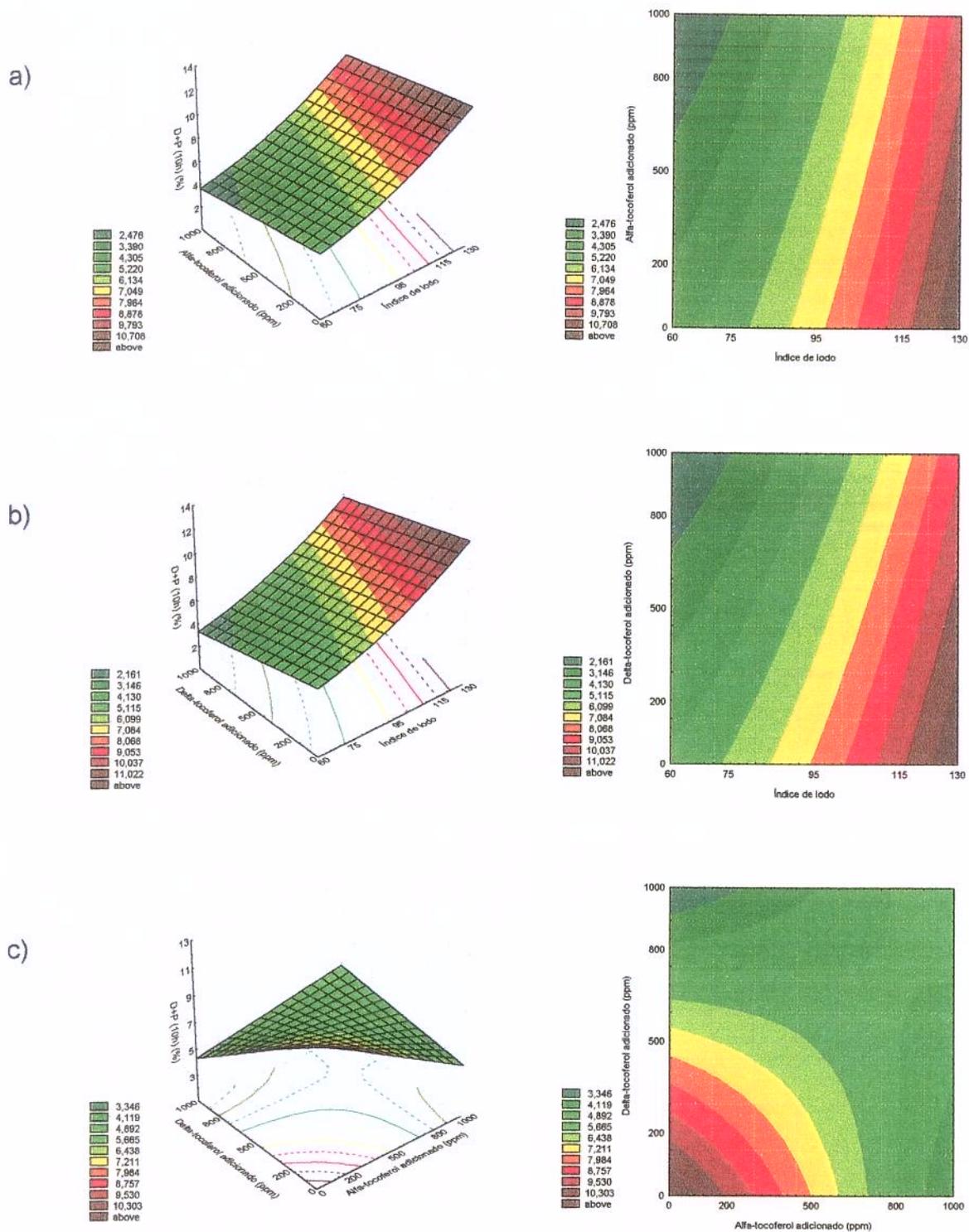


Figura 17 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre a porcentagem de dímeros e polímeros das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação

a) A porcentagem de dímeros e polímeros foi maior, após 10 h de termoxidação, para o óleo de soja (II = 130) e para as gorduras parcialmente hidrogenadas com índice de iodo acima de 125, com níveis baixos de α -tocoferol adicionado (0 – 300 mg/kg), quando δ -tocoferol adicionado foi fixado em 500 mg/kg. A porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, aumentou com o índice de iodo e com os menores níveis de α -tocoferol adicionado.

b) A superfície e curvas de contorno da porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, quando α -tocoferol adicionado foi fixado em 500 mg/kg, foi similar à de cima, mostrando um aumento na formação destes compostos à medida que aumentam as insaturações e diminui a quantidade de δ -tocoferol adicionado. Os melhores resultados (menor formação de dímeros e polímeros) foram obtidos para as gorduras mais saturadas (II = 60 – 75) com os teores mais elevados de δ -tocoferol adicionado (700 – 1000 mg/kg), quando α -tocoferol adicionado era igual a 500 mg/kg.

c) Quando manteve-se fixo o índice de iodo (II = 95), observou-se que a maior porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, foi formada com as menores quantidades de tocoferóis adicionados. Os melhores resultados (3,3% D+P) foram obtidos para as maiores quantidades de δ -tocoferol adicionado (900 – 1000 mg/kg) com as menores quantidades de α -tocoferol adicionado (0 – 250 mg/kg), indicando que a combinação de ambos tocoferóis em quantidades elevadas não é necessariamente a melhor opção. Também obtiveram-se bons resultados (4,1% D+P) com 900 – 1000 mg/kg de α -tocoferol adicionado e 0 – 300 mg/kg de δ -tocoferol adicionado.

4.5.2.1.3 Alfa-tocoferol Residual (10 horas)

Na Tabela 64, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (alfa-tocoferol residual).

Tabela 64 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	109,22	3,73	0,000088
(1) Índice de iodo (L)	-90,25	8,57	0,001830
(2) Alfa-tocoferol (L)	226,49	8,57	0,000119
(3) Delta-tocoferol (L)	26,27	8,57	0,054786
1L com 2L	-131,75	11,20	0,001321
1L com 3L	-12,25	11,20	0,354054
2L com 3L	4,75	11,20	0,700082

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 83,2\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 64, verificou-se que, das variáveis escolhidas, apenas o índice de iodo e o nível de alfa-tocoferol adicionado foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y (alfa-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 75 para 115 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve uma redução no nível de alfa-tocoferol residual de 90,25 mg/kg. Isto é, na gordura mais insaturada, a degradação térmica do alfa-tocoferol adicionado foi maior (diferente do que ocorreu nos “blends” com seus tocoferóis originais). O aumento do nível de alfa-tocoferol adicionado de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultou em um aumento no nível de alfa-tocoferol residual de 226,49 mg/kg.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 83,2%, significando que 16,8% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,91, indicando que 91% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 65, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (alfa-tocoferol residual), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 65 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	74,57	4,95	0,000636	74,57
(1) Índice de iodo (L)	-90,25	4,29	0,001830	-45,12
Índice de iodo (Q)	-	-	-	-
(2) Alfa-tocoferol (L)	226,49	4,29	0,000119	113,24
Alfa-tocoferol (Q)	91,34	4,29	0,001771	45,67
(3) Delta-tocoferol (L)	-	-	-	-
Delta-tocoferol (Q)	-	-	-	-
1L com 2L	-131,75	5,60	0,001321	-65,88
1L com 3L	-	-	-	-
2L com 3L	-	-	-	-

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 92,1\%$; L = linear, Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os cinco termos não significativos ($p > 0,05$), o efeito quadrático do índice de iodo, os efeitos linear e quadrático da adição de delta-tocoferol e duas interações. Como consequência, a variação explicada em torno da média sofreu uma redução de 1,14% (de 93,26% para 92,12%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 65), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 74,57 - 45,12X_1 + 113,24X_2 + 45,67X_2^2 - 65,88X_1X_2$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre $-1,68$ e $+1,68$)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 66).

Tabela 66 – Análise de variância (ANOVA) da resposta alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	266.112,9	4	66.528,22	37,99
Resíduos	22.764,2	13	1.751,09	0,80
Falta de ajuste	22.011,4	10	2.201,14	
Erro puro	752,8	3		
TOTAL	288.877,1	17		

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 92,1\%$

Na Tabela 66, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) representou aproximadamente 0,26% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 92,1\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,96 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 37,99$) era 12 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 4; 13} = 3,18$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre o nível de alfa-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 18. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

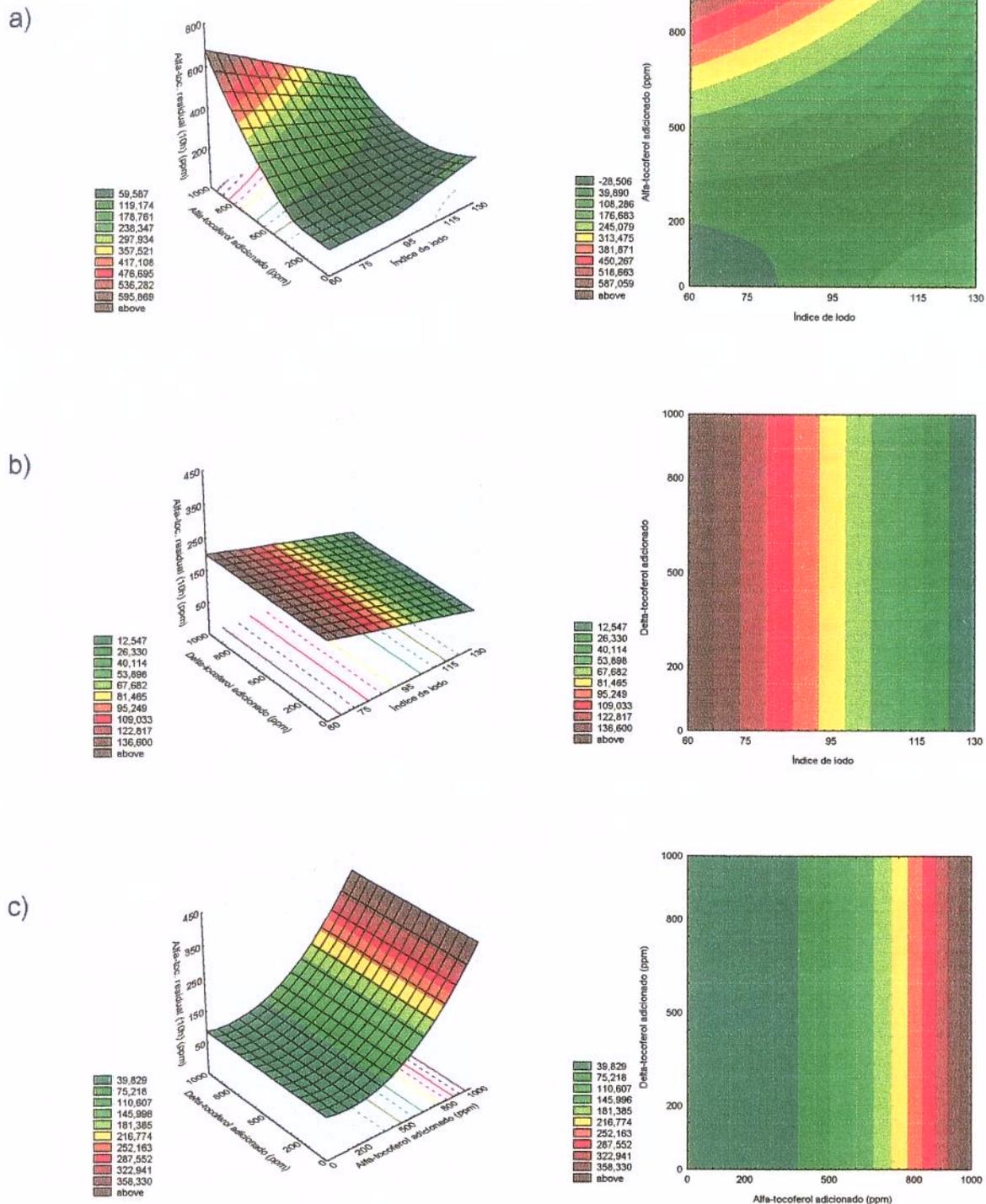


Figura 18 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre o nível de alfa-tocoferol residual das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação

a) Mantendo-se δ -tocoferol adicionado igual a 500 mg/kg, os maiores níveis de α -tocoferol residual (mg/kg) foram encontrados, como era de se esperar, nas amostras com maiores teores de α -tocoferol inicial.

Diferente do que ocorreu com os tocoferóis originais na termoxidação dos “blends” (item 4.4), e em estudos realizados por YOSHIDA et al. (1991), BARRERA-ARELLANO et al. (1999) e WILKE DE SOUZA (2001), a degradação de α -tocoferol foi maior nas gorduras mais *insaturadas*. Uma exceção foi a região com menores teores de α -tocoferol adicionado (0 – 200 mg/kg), onde se observou maior degradação de α -tocoferol nas gorduras mais saturadas (II = 60 – 80), confirmando a tendência verificada nos estudos anteriores.

b) Mantendo-se α -tocoferol inicial igual a 500 mg/kg, aparentemente não houve influência da adição de δ -tocoferol de 0 a 1000 mg/kg sobre os níveis residuais de α -tocoferol, após 10 h de termoxidação. A única influência foi do índice de iodo, sendo que para as gorduras mais saturadas, o nível de α -tocoferol residual foi maior que para as mais insaturadas. Estes resultados, como já citado acima, foram diferentes dos encontrados na literatura e na termoxidação dos “blends” com seus tocoferóis originais.

Considerou-se a possibilidade da diferença de comportamento estar relacionada ao fato dos tocoferóis serem adicionados e não os naturais dos óleos e gorduras, porém YOSHIDA et al. (1991), BARRERA-ARELLANO et al. (1999) e WILKE DE SOUZA (2001) trabalharam com tocoferóis adicionados. Uma diferença pode estar nos teores de tocoferóis adicionados.

c) Quando selecionou-se a gordura com índice de iodo igual a 95, para análise dos efeitos de α e δ -tocoferóis adicionados, também verificou-se que apenas os teores de α -tocoferol adicionados inicialmente influíram sobre seu teor residual, após 10 h de termoxidação, não havendo influência do teor de δ -tocoferol adicionado inicialmente.

4.5.2.1.4 Delta-tocoferol Residual (10 horas)

Na Tabela 67, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (delta-tocoferol residual).

Tabela 67 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	320,50	7,97	0,000034
(1) Índice de iodo (L)	-73,55	18,30	0,027647
(2) Alfa-tocoferol (L)	141,85	18,30	0,004463
(3) Delta-tocoferol (L)	452,78	18,30	0,000145
1L com 2L	20,50	23,90	0,454186
1L com 3L	-90,50	23,90	0,032316
2L com 3L	34,00	23,90	0,250089

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 97,0\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 67, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(delta-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 75 para 115 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve uma redução no nível de delta-tocoferol residual de 73,55 mg/kg. Isto é, na gordura mais insaturada, a destruição do alfa-tocoferol adicionado foi maior (diferente do que ocorreu nos “blends” com seus tocoferóis originais). Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em aumentos nos níveis de delta-tocoferol residual de 141,85 mg/kg e de 452,78 mg/kg, respectivamente.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 97,0%, significando que apenas 3,0% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,98, indicando que 98% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 68, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (delta-tocoferol residual), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 68 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	320,50	7,97	0,000034	320,50
(1) Índice de iodo (L)	-73,55	9,15	0,027647	-36,77
Índice de iodo (Q)	-	-	-	-
(2) Alfa-tocoferol (L)	141,85	9,15	0,004463	70,93
Alfa-tocoferol (Q)	-	-	-	-
(3) Delta-tocoferol (L)	452,78	9,15	0,000145	226,39
Delta-tocoferol (Q)	-	-	-	-
1L com 2L	-	-	-	-
1L com 3L	-90,50	11,95	0,032316	-45,25
2L com 3L	-	-	-	-

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 96,6\%$; L = linear, Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os cinco termos não significativos ($p > 0,05$), todos os efeitos quadráticos e duas interações, deixando um modelo linear ou de 1ª ordem. Houve uma redução na variação explicada em torno da média de 2,1% (de 98,7% para 96,6%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 68), chegou-se à equação polinomial de primeira ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 320,50 - 36,77X_1 + 70,93X_2 + 226,39X_3 - 45,25X_1X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre $-1,68$ e $+1,68$)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 69).

Tabela 69 – Análise de variância (ANOVA) da resposta delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	803.488,1	4	200.872,02	91,62
Resíduos	28.500,4	13	2.192,34	0,87
Falta de ajuste	25.071,6	10	2.507,16	
Erro puro	3.428,8	3		
TOTAL	831.988,5	17		

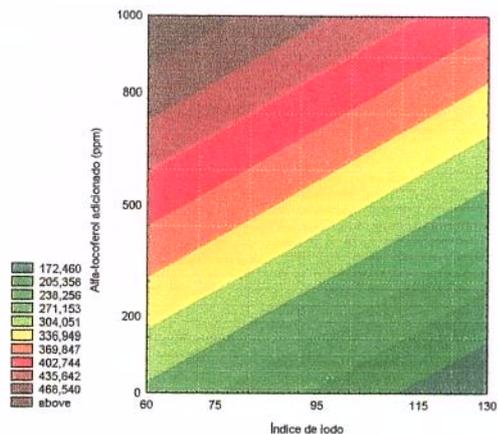
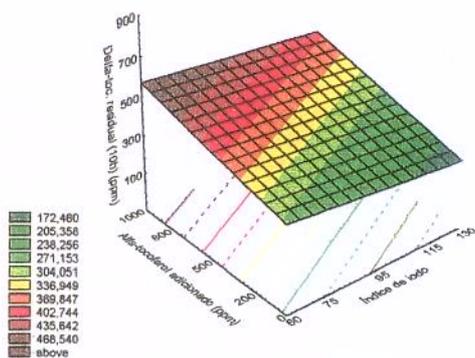
(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 96,6\%$

Na Tabela 69, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) representou aproximadamente 0,41% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 96,6\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,98 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 1ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

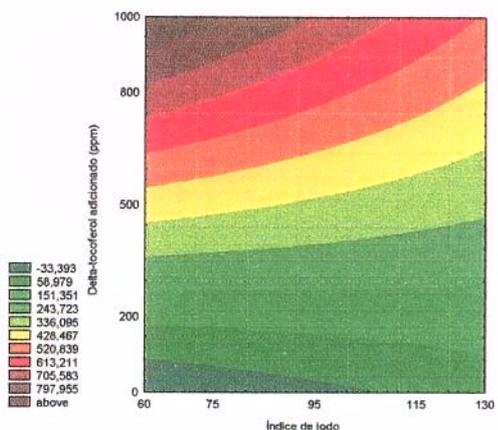
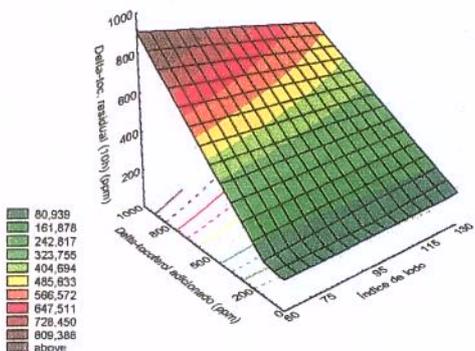
A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 91,62$) era 28,8 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 4; 13} = 3,18$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre o nível de delta-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 19. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

a)



b)



c)

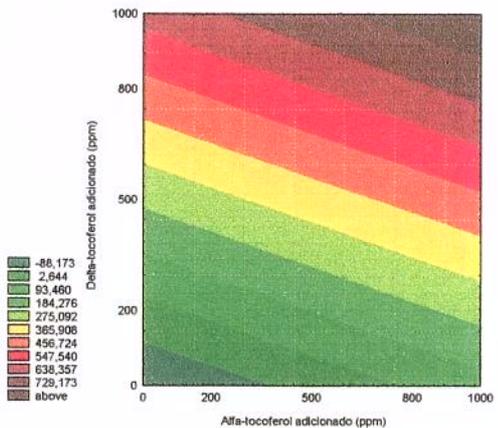
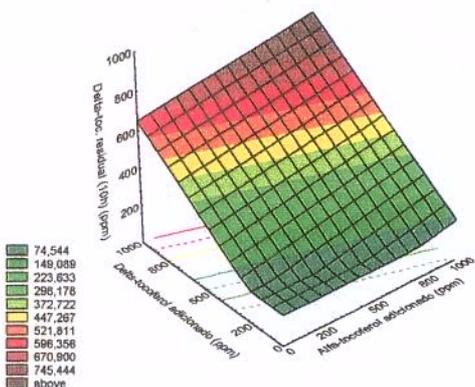


Figura 19 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre o nível de delta-tocoferol residual das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação

a) Mantendo-se δ -tocoferol adicionado em 500 mg/kg, as maiores quantidades residuais deste tocoferol foram obtidas para as gorduras mais saturadas (II = 60 – 75) – diferente do que ocorreu na termoxidação dos “blends” com seus tocoferóis originais, mas semelhante ao observado por BARRERA-ARELLANO et al. (1999), no caso de δ -tocoferol –, com níveis mais elevados de α -tocoferol adicionado (900 – 1000 mg/kg), sugerindo uma possível ação protetora de α -tocoferol sobre δ -tocoferol.

b) Quando α -tocoferol inicial foi fixado em 500 mg/kg, os maiores teores residuais de δ -tocoferol foram encontrados nas gorduras mais saturadas, com maiores teores de δ -tocoferol adicionado inicialmente.

Houve uma região, para níveis baixos de δ -tocoferol adicionado (0 – 200 mg/kg), onde a degradação de δ -tocoferol foi maior para as gorduras mais saturadas.

c) Quando se manteve o índice de iodo constante (II = 95), observou-se, como já foi observado anteriormente, que os maiores teores de δ -tocoferol residual, após 10 h de termoxidação, encontravam-se para os maiores teores de α e de δ -tocoferol adicionados.

4.5.2.1.5 Compostos Polares Totais (10 horas)

Na Tabela 70, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (compostos polares totais).

Tabela 70 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	10,58	0,04	0,000000
(1) Índice de iodo (L)	5,79	0,09	0,000007
(2) Alfa-tocoferol (L)	-3,14	0,09	0,000046
(3) Delta-tocoferol (L)	-3,17	0,09	0,000045
1L com 2L	0,54	0,11	0,017287
1L com 3L	1,64	0,11	0,000710
2L com 3L	3,36	0,11	0,000084

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,10$, $R^2 = 87,9\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 70, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(porcentagem de compostos polares totais, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 75 para 115 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve um aumento no nível de compostos polares totais de 5,79%. Isto é, na gordura mais insaturada, houve maior formação destes compostos de degradação. Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em reduções nos níveis de compostos polares totais de 3,14% e 3,17%, respectivamente, mostrando a eficácia dos dois antioxidantes em retardar a formação destes compostos.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 87,9%, significando que 12,1% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,94, indicando que 94% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 71, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (compostos polares totais), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 71 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	9,47	0,08	0,000001	9,47
(1) Índice de iodo (L)	5,79	0,04	0,000007	2,89
Índice de iodo (Q)	1,26	0,04	0,000779	0,63
(2) Alfa-tocoferol (L)	-3,14	0,04	0,000046	-1,57
Alfa-tocoferol (Q)	0,81	0,04	0,002939	0,40
(3) Delta-tocoferol (L)	-3,17	0,04	0,000045	-1,58
Delta-tocoferol (Q)	0,85	0,04	0,002531	0,42
1L com 2L	0,54	0,06	0,017287	0,27
1L com 3L	1,64	0,06	0,000710	0,82
2L com 3L	3,36	0,06	0,000084	1,68

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,10$, $R^2 = 90,8\%$; L = linear, Q = quadrático

Neste caso, não foi excluído nenhum termo da análise, pois todos foram significativos, dentro de um intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$).

O intervalo de confiança foi reduzido de 95 para 90%, pois dentro de um intervalo de confiança de 95% obtinha-se um modelo não significativo e não preditivo (no “Teste F”, a razão F calculado / F tabelado < 3).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 71), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 9,47 + 2,89X_1 + 0,63X_1^2 - 1,57X_2 + 0,40X_2^2 - 1,58X_3 + 0,42X_3^2 + 0,27X_1X_2 + 0,82X_1X_3 + 1,68X_2X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre $-1,68$ e $+1,68$)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 72).

Tabela 72 – Análise de variância (ANOVA) da resposta compostos polares totais (%) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	217,7749	9	24,20	8,76
Resíduos	22,0869	8	2,76	0,63
Falta de ajuste	22,0100	5	4,40	
Erro puro	0,0769	3		
TOTAL	239,8618	17		

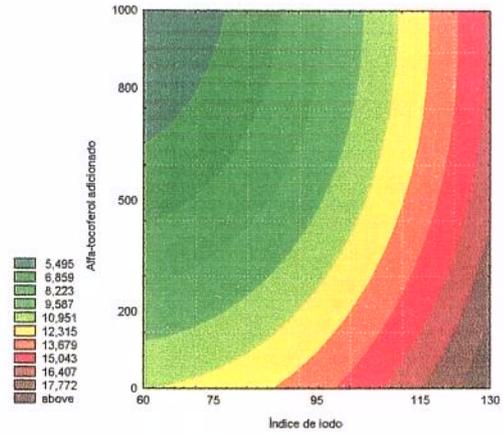
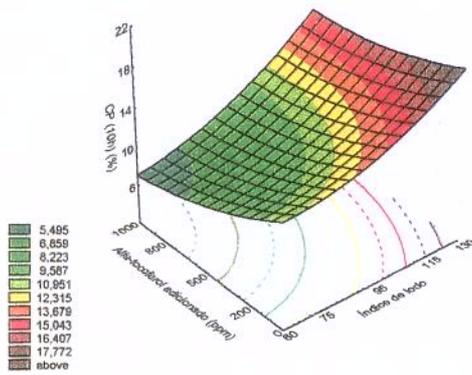
(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,10$, $R^2 = 90,8\%$

Na Tabela 72, observou-se uma excelente reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) foi muito baixo (0,0769), representando aproximadamente 0,03% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 90,8\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,95 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 90% ($p < 0,10$).

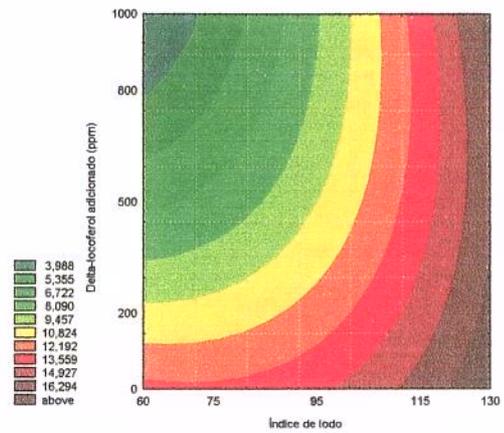
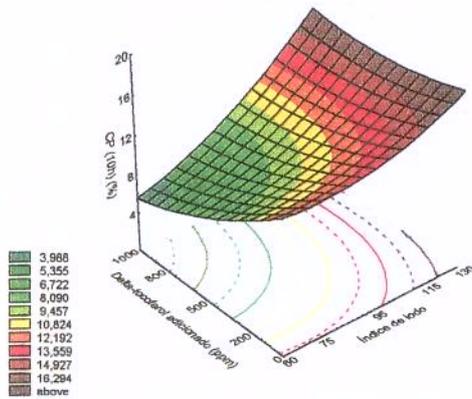
A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 8,76$) era 3,4 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,90; 9; 8} = 2,56$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre a porcentagem de compostos polares totais, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 20. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

a)



b)



c)

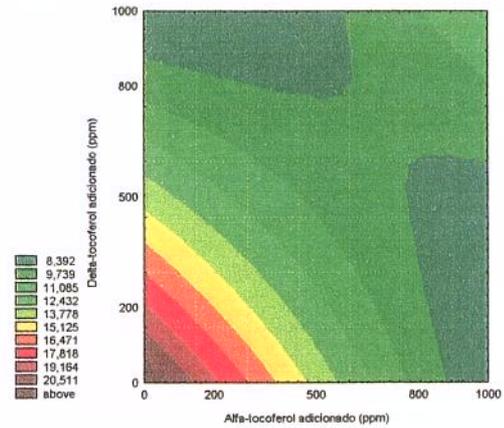
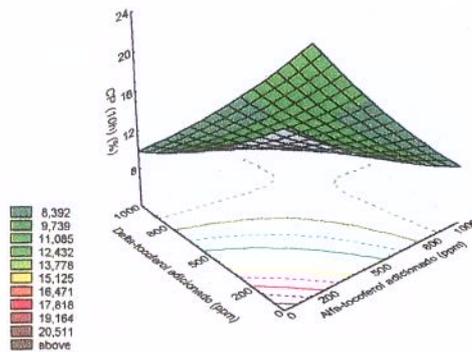


Figura 20 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 95, sobre a porcentagem de compostos polares totais das amostras de soja, após 10 horas de termoxidação

Existiu uma semelhança entre estas superfícies e curvas de contorno e aquelas construídas para a análise de dímeros e polímeros, como era de se esperar, pois os compostos poliméricos são o grupo mais representativo de compostos formados a altas temperaturas.

a) A porcentagem de compostos polares formados, após 10 h de termoxidação, foi maior para o óleo e gorduras mais insaturadas, com menor teor de α -tocoferol adicionado, quando δ -tocoferol foi mantido em 500 mg/kg. Obtiveram-se níveis acima de 17,8% compostos polares, após 10 h de termoxidação, para uma pequena faixa de amostras. Recomenda-se, na legislação de diversos países, que os compostos polares não ultrapassem 25% (FIRESTONE et al., 1991).

b) A porcentagem de compostos polares, após 10 h de termoxidação, quando se manteve o nível de α -tocoferol adicionado inicialmente em 500 mg/kg, foi maior para o óleo e gorduras mais insaturadas e também para as gorduras sem a adição de δ -tocoferol. Os melhores resultados (menor formação de compostos polares após 10 h de termoxidação) foram obtidos para as gorduras mais saturadas (II = 60 – 70), com níveis elevados de δ -tocoferol adicionado inicialmente (800 – 1000 mg/kg).

c) Mantendo a gordura constante (II = 95), observou-se maior formação de compostos polares quando não houve adição de tocoferóis. Os melhores resultados foram obtidos dentro de uma faixa de 800 – 1000 mg/kg δ -tocoferol + 0 – 500 mg/kg α -tocoferol ou 0 – 600 mg/kg δ -tocoferol + 800 – 1000 mg/kg α -tocoferol. Neste caso, como ocorreu também com a formação de dímeros e polímeros, quantidades muito elevadas dos dois tocoferóis não apresentaram o melhor efeito.

4.5.2.1.6 Desvios

Na Tabela 73, encontram-se tabelados, para cada resultado, os valores experimentais, aqueles preditos pelo modelo e o desvio, sendo:

$$\text{Desvio} = \frac{\text{Resultado Experimental} - \text{Resultado Previsto}}{\text{Resultado Experimental}} \times 100$$

Modelo para cada uma das respostas (valores codificados, de -1,68 a +1,68 das variáveis independentes):

Estabilidade oxidativa (10h):

$$Y = 6,38 - 12,09X_1 + 7,13X_1^2 + 2,20X_2 + 4,78X_3 - 2,00X_1X_2 - 5,35X_1X_3 - 3,12X_2X_3$$

Dímeros + polímeros (10h):

$$Y = 5,64 + 2,29X_1 + 0,34X_1^2 - 0,70X_2 - 0,93X_3 + 0,95X_2X_3$$

Alfa-tocoferol residual (10h):

$$Y = 74,57 - 45,12X_1 + 113,24X_2 + 45,67X_2^2 - 65,88X_1X_2$$

Delta-tocoferol residual (10h):

$$Y = 320,50 - 36,77X_1 + 70,93X_2 + 226,39X_3 - 45,25X_1X_3$$

Compostos polares totais (10h):

$$Y = 9,47 + 2,89X_1 + 0,63X_1^2 - 1,57X_2 + 0,40X_2^2 - 1,58X_3 + 0,42X_3^2 + 0,27X_1X_2 + 0,82X_1X_3 + 1,68X_2X_3$$

Tabela 73 – Valores experimentais, valores previstos pelo modelo e desvios (%) das respostas analisadas para as amostras de soja após 10 horas de termoxidação

	(l-alfa-delta)	Estabilidade oxidativa			Dimeros + polimeros			Alfa-tocoferol residual			Delta-tocoferol residual			Compostos polares		
		Experim. (h)	Previsto (h)	Desvio (%)	Experim. (%)	Previsto (%)	Desvio (%)	Experim. (mg/kg)	Previsto (mg/kg)	Desvio (%)	Experim. (mg/kg)	Previsto (mg/kg)	Desvio (%)	Experim. (%)	Previsto (%)	Desvio (%)
S1	(75-200-200)	1,68	8,15	-385	8,3	6,3	24	11	-14	225	3	15	-390	16,54	13,95	16
S2	(115-200-200)	1,10	-1,33	221	10,8	10,9	0	12	28	-131	60	32	47	17,48	17,55	0
S3	(75-800-200)	23,80	22,79	4	3,0	3,0	1	373	344	8	159	157	2	6,29	6,91	-10
S4	(115-800-200)	3,20	5,31	-66	7,9	7,6	4	122	122	0	137	174	-27	12,20	11,59	5
S5	(75-200-800)	37,80	34,65	8	2,3	2,5	-9	37	-14	137	575	558	3	5,54	5,79	-5
S6	(115-200-800)	3,78	3,77	0	8,3	7,1	15	25	28	-11	331	394	-19	13,65	12,67	7
S7	(75-800-800)	35,40	36,81	-4	2,8	3,0	-7	420	344	18	679	700	-3	5,90	5,47	7
S8	(115-800-800)	5,42	-2,07	138	7,2	7,6	-5	133	122	8	596	536	10	11,21	13,43	-20
S9	(60-500-500)	49,60	46,88	5	2,1	2,8	-31	68	150	-121	351	382	-9	5,31	6,39	-20
S10	(130-500-500)	2,05	6,21	-203	10,1	10,5	-3	28	-1	105	226	259	-14	16,75	16,11	4
S11	(95-0-500)	3,85	2,68	30	5,7	6,8	-20	0	13	-	164	201	-23	11,53	13,24	-15
S12	(95-1000-500)	7,80	10,08	-29	5,2	4,5	14	347	394	-14	382	440	-15	9,23	7,96	14
S13	(95-500-0)	1,78	-1,66	193	6,7	7,2	-8	34	75	-119	0	-60	-	12,05	13,32	-10
S14	(95-500-1000)	9,35	14,42	-54	4,7	4,1	13	83	75	10	755	701	7	8,83	8,00	9
S15	(95-500-500)	6,97	6,38	8	4,8	5,6	-18	81	75	8	380	321	16	9,47	9,47	0
S16	(95-500-500)	6,48	6,38	2	5,4	5,6	-4	50	75	-49	342	321	6	9,31	9,47	-2
S17	(95-500-500)	6,02	6,38	-6	5,6	5,6	-1	60	75	-24	331	321	3	9,50	9,47	0
S18	(95-500-500)	6,11	6,38	-4	5,2	5,6	-8	82	75	9	298	321	-8	9,70	9,47	2

O cálculo dos desvios entre os valores experimentais e aqueles previstos pelo modelo também permitiu visualizar se o ajuste ao modelo foi adequado.

Para dímeros e polímeros e compostos polares totais, os desvios em geral foram baixos e os valores previstos pelo modelo foram bastante semelhantes aos experimentais.

Para estabilidade oxidativa e teores de alfa e delta-tocoferol residuais, foram encontrados alguns desvios grandes, superiores a 100%, mas normalmente para resultados numéricos mais baixos. Deve-se lembrar que para estabilidade oxidativa foi utilizado um intervalo de confiança menor (90%) que para as demais respostas (95%).

A partir destes resultados, pode-se concluir que os modelos matemáticos determinados para calcular cada uma das variáveis, e também para fazer-se a análise por superfície de resposta, podem não fornecer resultados numéricos exatos para as variáveis, mas servem para orientar o pesquisador.

4.5.2.2 Teor de Ácido Linoléico (10h)

Os ácidos graxos poliinsaturados, como o ácido linoléico, são os principais envolvidos nas reações de termoxidação. A destruição de ácidos graxos poliinsaturados, incluindo os essenciais (ácido linoléico e linolênico) é um dos efeitos nutricionais negativos da termoxidação.

Neste trabalho, observou-se pequena variação no teor de ácido linoléico das amostras de soja, após 10 h de termoxidação (Tabela 57), pois os níveis de compostos polares (CP) atingidos dentro das condições utilizadas não ultrapassaram 20%. Sabe-se que uma molécula de triglicerídeo alterada (quantificada como CP) pode ter de 1 a 3 ácidos graxos alterados, sendo portanto a porcentagem de ácidos graxos alterados menor que a porcentagem de compostos polares. Quando a porcentagem de compostos polares não é muito elevada, a porcentagem de ácidos graxos polares também é baixa e próxima ao erro do método de determinação de ácidos graxos.

Diversos trabalhos (ROJO & PERKINS, 1987; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1988; JORGE et al., 1997) demonstraram a perda de ácido linoléico em gorduras submetidas à fritura ou termoxidação, porém os tempos ou a relação superfície/volume utilizados foram superiores aos utilizados neste trabalho e permitiram atingir-se um nível de alteração que possibilitou a quantificação da variação.

ROJO & PERKINS (1987) verificaram uma perda de 37,0 para 29,6% de C18:2 em óleo de soja parcialmente hidrogenado (índice de iodo inicial = 108,9), após 80 h de fritura simulada a 195°C. O índice de iodo também caiu para 101,3.

DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO (1988) descreveram diversas maneiras de determinar corretamente a composição em ácidos graxos de gorduras alteradas. Encontraram, para óleo de soja, submetido à termoxidação em fritadeira doméstica, durante 10 períodos de 10 h, a temperatura entre 189 e 200°C, perdas

de 54,2% para 47,3% de C18:2, após 20 h, e perdas de 54,2% para 21,0%, após 100 h.

JORGE et al. (1997) encontraram uma redução de 66,7% de C18:2 em óleo de girassol convencional (SO) para 47,3% e 35,3% de C18:2 em óleo de girassol convencional (SO), aquecido durante 10 h a 170°C, em estufa ou placas, respectivamente. A relação superfície/volume era de 1 cm⁻¹. O nível de compostos polares atingido nas duas amostras foi de 46,4% e 59,9%, respectivamente, para o óleo aquecido em estufa e em placas. Observaram também que 2 mg/kg de dimetilpolisiloxano (DMPS) foi capaz de diminuir esta perda, obtendo-se 57,7% de C18:2 no óleo de girassol convencional aquecido em placas.

4.5.2.3 Distribuição dos Compostos Polares (10h)

Enquanto que diglicerídios, monoglicerídios e ácidos graxos se originam, no trato digestivo, no estágio prévio à absorção dos óleos e gorduras, e não causam preocupações do ponto de vista nutricional, os produtos não-voláteis formados por reações oxidativas e térmicas modificam as propriedades nutricionais dos óleos e gorduras. Desta forma, a avaliação da mistura complexa de compostos não-voláteis, ingerida como parte do alimento frito, e o entendimento de sua dependência das principais variáveis do processo de fritura, são assunto de grande interesse não só para processadores e tecnólogos de alimentos, mas também para nutricionistas e consumidores (DOBARGANES, 2000a).

Observando-se a distribuição dos compostos polares na Tabela 74, verificou-se que os principais compostos não-voláteis formados durante a termoxidação das gorduras utilizadas foram os triglicerídios oxidados (monômeros oxidados) e os polímeros de triglicerídios (incluindo dímeros).

A extensão das alterações foi maior nas gorduras mais insaturadas, com maior índice de iodo, em que os principais compostos formados foram os polímeros. Nas gorduras com índice de iodo de 115 e 130, com diferentes combinações de tocoferóis, os polímeros compreenderam 57,1 – 59,8% dos compostos polares. Nas gorduras com índice de iodo de 60 e 75, os polímeros compreenderam 39,5 – 49,6% dos compostos polares.

Nas gorduras mais saturadas, com menor índice de iodo, houve maior proporção de triglicerídios oxidados: de 49,6 – 58,4% dos compostos polares para as gorduras com índice de iodo de 60 e 75, com diferentes combinações de tocoferóis.

O aumento das quantidades de α e δ -tocoferóis adicionados retardou a formação de compostos polares (tanto de polímeros de triglicerídios quanto de monômeros de triglicerídios oxidados), principalmente na gordura com índice de iodo mais baixo (75), quando comparada à de II = 115.

Tabela 74 – Compostos polares totais (%) e distribuição de compostos polares (%) das amostras de soja (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação

	(II-alfa-delta)	CP (%)		Distribuição de compostos polares									
				PTG		TGox		DG		MG		AG	
				(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)
S1	(75-200-200)	1,4	16,5	0,2	8,2	0,8	8,2	0,2	0,0	-	0,1	0,2	0,0
S2	(115-200-200)	1,5	17,5	0,4	10,1	0,7	7,3	0,2	0,0	-	0,0	0,2	0,1
S3	(75-800-200)	1,4	6,3	0,2	2,9	0,8	3,2	0,2	0,0	-	0,1	0,2	0,0
S4	(115-800-200)	1,5	12,2	0,4	7,3	0,7	4,8	0,2	0,0	-	0,0	0,2	0,0
S5	(75-200-800)	1,4	5,5	0,2	2,6	0,8	2,8	0,2	0,1	-	0,1	0,2	0,0
S6	(115-200-800)	1,5	13,6	0,4	7,8	0,7	5,8	0,2	0,0	-	0,0	0,2	0,0
S7	(75-800-800)	1,4	5,9	0,2	2,7	0,8	3,0	0,2	0,1	-	0,0	0,2	0,1
S8	(115-800-800)	1,5	11,2	0,4	6,6	0,7	4,4	0,2	0,1	-	0,0	0,2	0,0
S9	(60-500-500)	1,4	5,3	0,2	2,1	0,7	3,1	0,3	0,1	-	0,1	0,2	0,0
S10	(130-500-500)	2,0	16,8	0,4	9,8	1,0	6,9	0,4	0,0	-	0,0	0,2	0,0
S11	(95-0-500)	2,0	11,5	0,3	6,0	1,2	5,5	0,2	0,0	-	0,0	0,3	0,0
S12	(95-1000-500)	2,0	9,2	0,3	4,7	1,2	4,3	0,2	0,1	-	0,1	0,3	0,1
S13	(95-500-0)	2,0	12,0	0,3	6,5	1,2	5,5	0,2	0,0	-	0,0	0,3	0,0
S14	(95-500-1000)	2,0	8,8	0,3	4,3	1,2	4,3	0,2	0,1	-	0,0	0,3	0,0
S15	(95-500-500)	2,0	9,5	0,3	4,9	1,2	4,4	0,2	0,1	-	0,0	0,3	0,0
S16	(95-500-500)	2,0	9,3	0,3	4,8	1,2	4,4	0,2	0,1	-	0,1	0,3	0,0
S17	(95-500-500)	2,0	9,5	0,3	5,4	1,2	3,9	0,2	0,0	-	0,0	0,3	0,2
S18	(95-500-500)	2,0	9,7	0,3	5,5	1,2	4,1	0,2	0,0	-	0,0	0,3	0,1

CP = compostos polares totais, PTG = polímeros de triglicerídios, TGox = triglicerídios oxidados, DG = diglicerídios, MG = monoglicerídios, AG = ácidos graxos

JORGE et al. (1997) também observaram a influência do grau de insaturação de óleos sobre a distribuição de compostos polares. Amostras de óleo de girassol alto-oléico (HOSO) apresentaram maiores porcentagens de triglicerídios oxidados (entre 35,4 e 38,6%) que amostras de óleo de girassol convencional (SO) (entre 26,4 e 30,1%). Este fato demonstrou, como esperado, uma menor tendência à polimerização nas amostras de HOSO, menos insaturadas, independente do nível de compostos polares totais.

BARRERA-ARELLANO et al. (1999), em estudo com sistemas modelo de triglicerídios, também encontraram uma maior tendência à polimerização com o aumento do grau de insaturação e observaram este fato claramente comparando os níveis de polímeros de triglicerídios e monômeros de triglicerídios oxidados. Para o mesmo nível de monômeros de triglicerídios oxidados, uma quantidade elevada de polímeros de triglicerídios foi encontrada no substrato mais insaturado. Por exemplo, na ausência de tocoferóis, os níveis de monômeros de triglicerídios oxidados eram praticamente os mesmos para OOO e LLL (12,9 e 12,7%, respectivamente), enquanto que a porcentagem de polímeros de triglicerídios era bem diferente (17,2 e 25,3%, respectivamente).

Em amostras de banha (II ~ 60) e sebo (II ~ 30), com a adição de α e δ -tocoferóis, submetidas à termoxidação durante 25 h, WILKE DE SOUZA (2001) encontrou níveis de compostos polares totais de 27,6 e 14,3% para banha e sebo, respectivamente. Destes compostos polares, 58,0% eram polímeros e 40,6% triglicerídios oxidados na banha, e 51,7% eram polímeros e 46,2% triglicerídios oxidados no sebo.

Quanto ao efeito de tocoferóis adicionados, no trabalho de BARRERA-ARELLANO et al. (1999) observou-se como a adição de 500 mg/kg α -tocoferol ou 500 mg/kg δ -tocoferol ou de uma mistura de α -, β -, γ -, e δ -tocoferóis (200 – 250 mg/kg cada) a triglicerídios puros (OOO ou LLL) reduziu a formação de compostos polares, principalmente no substrato lipídico mais saturado (OOO). Para LLL, onde o grau de alteração não mudou muito, não se observou grande diferença entre a

proporção de polímeros e triglicerídios oxidados. Já para OOO, onde os compostos polares foram reduzidos de 29,5% na amostra sem tocoferóis para 4,7% na amostra com a mistura de tocoferóis, a proporção entre os compostos de alteração mudou, havendo uma maior proporção de triglicerídios oxidados e menor proporção de polímeros na amostra menos alterada.

4.6 Termoxidação – Amostras de Algodão com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Clássico

4.6.1 Análise das Amostras Iniciais

As amostras preparadas adicionando-se α e δ -tocoferol aos “blends” de algodão tratados foram analisadas quanto a seus teores de tocoferóis e de dímeros e polímeros. Os resultados encontram-se na Tabela 75, no item seguinte, junto aos resultados obtidos nas análises das amostras termoxidadas.

4.6.2 Análise das Amostras Termoxidadas

Nos ensaios “clássicos”, foram retiradas alíquotas das amostras submetidas à termoxidação nos tempos 2, 5, 8 e 10 h. Estas alíquotas foram utilizadas para determinar os teores de dímeros e polímeros e de tocoferóis residuais, como pode ser visto na Tabela 75.

Tabela 75 – Termoxidação das amostras de algodão, ensaios “clássicos”

Tratamento	Tempo (h)	D + P (%)	α -toc. (mg/kg)	δ -toc. (mg/kg)
1 (60-0-0)	0	0,5	14	23
	2	2,3	28	0
	5	5,4	24	7
	8	9,1	24	8
	10	10,7	24 (-)*	0 (-)
2 (60-0-500)	0	0,5	15	504
	2	1,0	24	453
	5	1,7	17	363
	8	2,3	17	283
	10	2,7	13 (-)	231 (45,8%)
3 (60-0-1000)	0	0,5	18	970
	2	1,0	24	874
	5	1,9	17	764
	8	2,1	23	661
	10	2,5	28 (-)	548 (56,5%)
4 (60-500-0)	0	0,5	505	22
	2	1,1	363	22
	5	1,7	246	8
	8	2,5	123	7
	10	3,2	59 (11,7%)	0 (-)
5 (60-500-500)	0	0,5	483	511
	2	1,1	411	495
	5	1,7	290	464
	8	2,7	211	441
	10	2,8	139 (28,8%)	385 (75,3%)
6 (60-500-1000)	0	0,5	398	805
	2	1,7	311	757
	5	1,9	228	735
	8	2,5	167	633
	10	2,8	127 (31,9%)	585 (72,7%)
7 (60-1000-0)	0	0,5	921	23
	2	1,3	778	41
	5	2,5	407	10
	8	3,7	82	6
	10	4,9	11 (1,2%)	0 (-)
8 (60-1000-500)	0	0,5	936	450
	2	1,1	870	466
	5	1,9	728	464
	8	2,4	587	444
	10	3,0	486 (51,9%)	414 (92%)
9 (60-1000-1000)	0	0,5	955	1006
	2	1,0	835	1009
	5	1,6	623	940
	8	2,2	397	863
	10	2,6	286 (29,9%)	776 (77,1%)

*valores entre parênteses nos resultados de tocoferóis são % residual após 10 h

<i>Tratamento</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>D + P (%)</i>	<i>α-toc. (mg/kg)</i>	<i>δ-toc. (mg/kg)</i>
10 (85-0-0)	0	1,4	17	0
	2	5,0	20	0
	5	9,3	23	7
	8	12,2	25	0
	10	14,3	24 (-)*	6 (-)
11 (85-0-500)	0	1,4	8	455
	2	3,2	37	385
	5	5,0	34	358
	8	6,5	33	281
	10	7,9	30 (-)	213 (46,8%)
12 (85-0-1000)	0	1,4	20	925
	2	3,3	36	848
	5	5,0	41	736
	8	6,5	44	653
	10	7,4	37 (-)	556 (60,1%)
13 (85-500-0)	0	1,4	478	0
	2	3,2	369	64
	5	4,8	223	53
	8	6,5	118	58
	10	7,8	70 (14,6%)	38 (-)
14 (85-500-500)	0	1,4	461	499
	2	3,8	395	468
	5	5,5	260	394
	8	7,3	138	324
	10	8,2	52 (11,3%)	282 (56,5%)
15 (85-500-1000)	0	1,4	477	836
	2	3,4	453	904
	5	4,6	369	868
	8	6,1	221	777
	10	7,1	149 (31,2%)	697 (83,4%)
16 (85-1000-0)	0	1,4	915	0
	2	3,3	812	66
	5	5,2	609	64
	8	6,6	464	62
	10	7,2	333 (36,4%)	50 (-)
17 (85-1000-500)	0	1,4	951	431
	2	3,2	840	481
	5	4,6	663	468
	8	6,4	508	445
	10	7,2	354 (37,2%)	344 (79,8%)
18 (85-1000-1000)	0	1,4	1026	1010
	2	3,9	930	989
	5	6,4	712	973
	8	8,5	517	901
	10	10,9	352 (34,3%)	838 (83,0%)

*valores entre parênteses nos resultados de tocoferóis são % residual após 10 h

<i>Tratamento</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>D + P (%)</i>	<i>α-toc. (mg/kg)</i>	<i>δ-toc. (mg/kg)</i>
19 (110-0-0)	0	3,7	0	0
	2	7,1	41	12
	5	12,1	27	7
	8	16,8	28	1
	10	19,5	22 (-)*	3 (-)
20 (110-0-500)	0	3,7	0	424
	2	5,6	15	359
	5	9,0	17	265
	8	12,6	17	171
	10	14,8	21 (-)	120 (28,3%)
21 (110-0-1000)	0	3,7	0	838
	2	5,7	14	617
	5	9,0	15	567
	8	12,0	25	527
	10	14,2	27 (-)	431 (51,4%)
22 (110-500-0)	0	3,7	443	0
	2	5,5	340	3
	5	8,6	136	5
	8	13,2	35	0
	10	16,2	20 (4,5%)	5 (-)
23 (110-500-500)	0	3,7	447	394
	2	5,3	336	417
	5	8,1	171	356
	8	11,6	79	277
	10	14,0	36 (8,0%)	200 (50,8%)
24 (110-500-1000)	0	3,7	461	834
	2	5,2	380	865
	5	7,4	226	791
	8	9,9	122	681
	10	11,3	81 (17,6%)	599 (71,8%)
25 (110-1000-0)	0	3,7	922	14
	2	6,2	787	6
	5	9,6	539	12
	8	13,5	339	11
	10	15,8	213 (23,1%)	5 (-)
26 (110-1000-500)	0	3,7	935	416
	2	5,3	831	438
	5	7,8	520	404
	8	10,2	261	346
	10	12,0	174 (18,6%)	294 (70,7%)
27 (110-1000-1000)	0	3,7	878	795
	2	5,7	872	836
	5	8,3	565	768
	8	10,6	393	712
	10	12,3	248 (28,2%)	633 (79,6%)

*valores entre parênteses nos resultados de tocoferóis são % residual após 10 h

<i>Tratamento</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>D + P (%)</i>	<i>α-toc. (mg/kg)</i>	<i>δ-toc. (mg/kg)</i>
28	0	1,4	461	499
(85-500-500)	2	4,0	363	444
	5	6,3	188	313
	8	8,1	78	270
	10	9,3	12 (2,6%)*	216 (43,3%)
29	0	1,4	461	499
(85-500-500)	2	3,9	360	454
	5	6,4	217	395
	8	7,8	118	317
	10	9,1	41 (8,9%)	229 (45,9%)

*valores entre parênteses nos resultados de tocoferóis são % residual após 10 h

D + P = dímeros + polímeros

Os valores entre parênteses embaixo do número do tratamento são: (índice de iodo - α-tocoferol - δ-tocoferol) desejados para aquele tratamento.

4.6.2.1 Dímeros e Polímeros

Na Tabela 75 e na Figura 21, observou-se:

A eficácia da adição de tocoferóis para retardar a formação de dímeros e polímeros: para todas as gorduras (II = 60, 85 e 110), houve uma diferença nítida entre a evolução de dímeros e polímeros na amostra sem tocoferóis e naquelas com a adição de tocoferóis, para qualquer combinação utilizada.

Após 10 h de termoxidação, todas as amostras sem tocoferóis (Tratamentos 1, 10 e 19) ultrapassaram o limite de 10% de dímeros e polímeros estabelecido na legislação da Bélgica, p. ex. (FIRESTONE et al., 1991): os níveis atingidos foram de 10,7, 14,3 e 19,5% para os Tratamentos 1 (60-0-0), 10 (85-0-0) e 19 (110-0-0), respectivamente. Aqui também foi percebida a maior tendência à formação de dímeros e polímeros das gorduras mais insaturadas.

A adição de tocoferóis foi mais eficaz para reduzir o nível de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, nas amostras mais saturadas: a redução no nível de dímeros e polímeros variou de 54,2 – 76,6% para Algodão 60, 23,8 – 50,4% para Algodão 85 e 16,9 – 42,1% para Algodão 110.

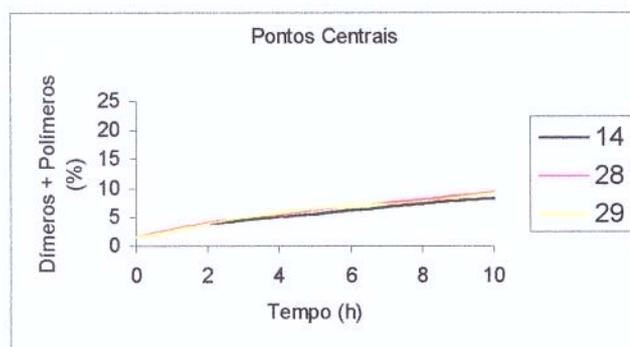
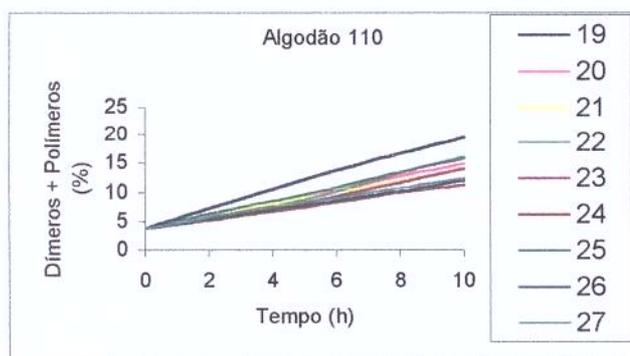
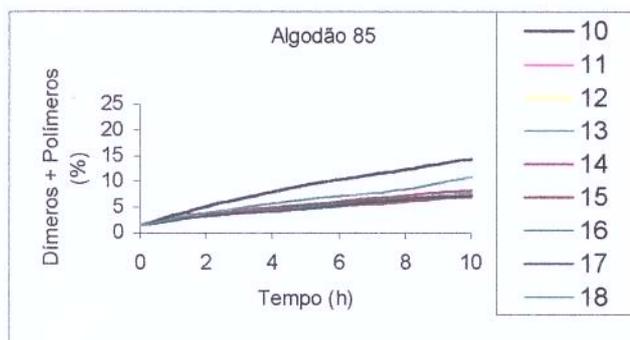
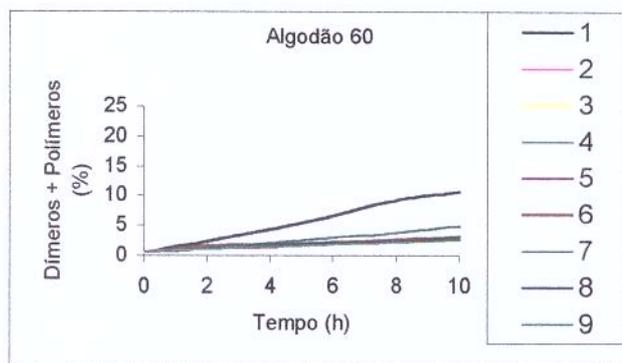


Figura 21 – Evolução de dímeros e polímeros (%) na termoxidação dos tratamentos de algodão – ensaios clássicos

Não foi possível estabelecer a melhor combinação de tocoferóis, entre os teores utilizados, para retardar a formação de dímeros e polímeros. Para cada gordura uma combinação diferente de tocoferóis forneceu melhores resultados. Algumas observações que poderiam ser feitas são:

- Para a gordura Algodão 60: δ -tocoferol apresentou-se mais eficaz que α -tocoferol na redução da formação de dímeros e polímeros;
- Para Algodão 85: a combinação de 500 mg/kg α -tocoferol + 1000 mg/kg δ -tocoferol foi a que forneceu melhores resultados, e a combinação com os teores mais elevados de ambos tocoferóis (1000 mg/kg α -tocoferol + 1000 mg/kg δ -tocoferol) foi a que forneceu piores resultados, com a formação de 10,9% dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação;
- Para Algodão 110: a combinação de 500 mg/kg α -tocoferol + 1000 mg/kg δ -tocoferol também foi a que forneceu melhores resultados, e δ -tocoferol apresentou-se mais eficaz que α -tocoferol na redução da formação de dímeros e polímeros, embora nenhuma das combinações utilizadas reduziu o nível de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, a valores abaixo de 10%.

O último gráfico da série, mostrando a evolução de dímeros e polímeros nos pontos centrais (Tratamentos 14, 28 e 29), preparados com Algodão 85, com a adição de 500 mg/kg α -tocoferol e 500 mg/kg δ -tocoferol, permitiu observar a boa repetibilidade dos testes realizados.

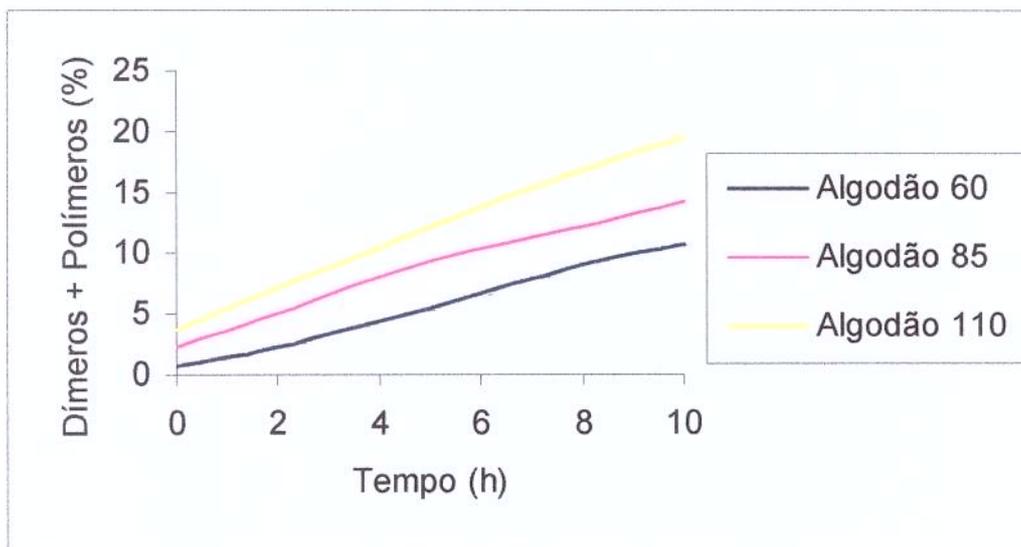


Figura 22 – Evolução de dímeros e polímeros (%) nas gorduras vegetais hidrogenadas e no óleo de algodão (índices de iodo de 60, 85 e 110) sem a adição de tocoferóis

Na Figura 22, acima, pode-se observar a diferença na evolução de dímeros e polímeros entre as três amostras sem a adição de tocoferóis: Algodão 60, Algodão 85 e Algodão 110. Em todos os tempos avaliados, os teores de dímeros e polímeros são maiores para a amostra menos saturada, isto é, para o óleo de algodão (Algodão 110), decrescendo com o aumento do grau de saturação (ou de hidrogenação). O conteúdo inicial de dímeros e polímeros é diferente para cada amostra, e deve-se levar isto em conta numa análise mais profunda da velocidade de formação dos compostos.

4.6.2.2 Tocoferóis

Na Tabela 75 e na Figura 23, pode-se observar e comparar a destruição dos tocoferóis adicionados às amostras nos ensaios “clássicos”. Destacaram-se:

Menores porcentagens residuais de α -tocoferol que de δ -tocoferol, após 10 h de termoxidação, indicando uma destruição mais rápida de α -tocoferol, quando comparado a δ -tocoferol;

Maiores porcentagens residuais de δ -tocoferol, após 10 h de termoxidação, quando houve maiores teores de α -tocoferol adicionado, indicando uma ação protetora de α sobre δ -tocoferol. O mesmo efeito não foi observado com o aumento da adição de δ -tocoferol sobre as porcentagens residuais de α -tocoferol.

Em geral, menores porcentagens residuais dos tocoferóis, após 10 h de termoxidação, para a gordura mais *insaturada* (Algodão 110), que para Algodão 60 e Algodão 85. Para δ -tocoferol, isto está de acordo com o encontrado por BARRERA-ARELLANO et al. (1999). Para estas gorduras, com tocoferóis adicionados, parece não repetir-se o que ocorreu com os “blends” de soja originais, com tocoferóis naturais, onde houve uma maior destruição de tocoferóis nas amostras mais *saturadas*, isto é, nas mais hidrogenadas.

Os gráficos com a destruição dos tocoferóis nos pontos centrais (Tratamentos 14, 28 e 29), preparados com Algodão 85 com a adição de 500 mg/kg α -tocoferol e 500 mg/kg δ -tocoferol, mostraram uma boa repetibilidade dos testes realizados.

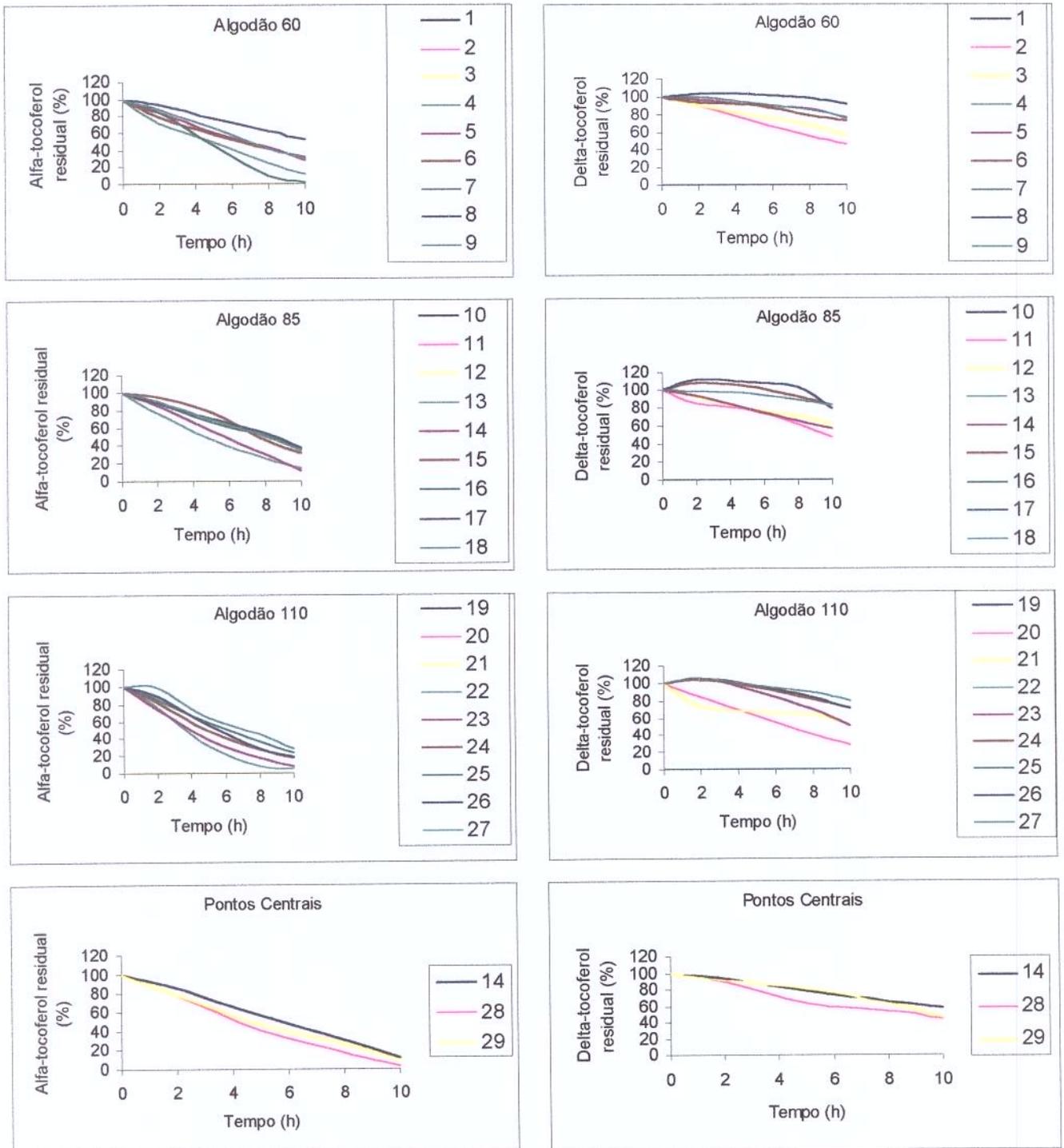


Figura 23 – Evolução de alfa e de delta-tocoferol (% residual) na termoxidação dos tratamentos de algodão – ensaios clássicos

4.7 Termoxidação – Amostras de Algodão com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Estatístico

4.7.1 Análise das Amostras Iniciais

As amostras preparadas adicionando-se α e δ -tocoferol aos “blends” de algodão tratados foram analisadas quanto aos seus teores de tocoferóis e de dímeros e polímeros, e determinou-se sua estabilidade oxidativa. Os resultados encontram-se nas Tabelas 76 a 78, do item seguinte, junto aos resultados obtidos nas análises das amostras termoxidadas.

4.7.2 Análise das Amostras Termoxidadas

As diversas respostas (Y) para cada ensaio de termoxidação realizado seguindo o delineamento experimental do planejamento fatorial completo para o óleo e as gorduras de algodão encontram-se nas Tabelas 76 a 78.

Tabela 76 – Evolução de D+P (%) na termoxidação das amostras de algodão (modelo estatístico)

	<i>(II-alfa-delta)</i>	<i>D+P</i> <i>(0h)</i>	<i>D+P</i> <i>(2h)</i>	<i>D+P</i> <i>(5h)</i>	<i>D+P</i> <i>(8h)</i>	<i>D+P</i> <i>(10h)</i>
A1	(70-200-200)	0,6	1,8	2,7	3,9	4,2
A2	(100-200-200)	2,3	4,5	6,6	10,2	12,4
A3	(70-800-200)	0,6	1,0	2,8	3,5	4,2
A4	(100-800-200)	2,3	4,3	6,3	8,5	9,3
A5	(70-200-800)	0,6	1,9	2,7	3,5	3,7
A6	(100-200-800)	2,3	4,4	6,1	7,6	10,0
A7	(70-800-800)	0,6	2,0	2,9	3,8	4,2
A8	(100-800-800)	2,3	4,3	6,3	8,0	9,2
A9	(60-500-500)	0,5	1,1	1,7	2,7	2,8
A10	(110-500-500)	3,7	5,3	8,1	11,6	14,0
A11	(85-0-500)	1,4	3,2	5,0	6,5	7,9
A12	(85-1000-500)	1,4	3,2	4,6	6,4	7,2
A13	(85-500-0)	1,4	3,2	4,8	6,5	7,8
A14	(85-500-1000)	1,4	3,4	4,6	6,1	7,1
A15	(85-500-500)	1,4	3,8	5,5	7,3	8,2
A16	(85-500-500)	1,4	4,0	6,3	8,1	9,3
A17	(85-500-500)	1,4	3,9	6,4	7,8	9,1

D+P = dímeros + polímeros

Tabela 77 – Evolução de alfa e de delta-tocoferol (mg/kg) na termoxidación das amostras de algodão (modelo estatístico)

	(II-alfa-delta)	ALFA		ALFA		ALFA		DELTA		DELTA		DELTA	
		(0h)	(2h)	(5h)	(8h)	(10h)	(0h)	(2h)	(5h)	(8h)	(10h)		
A1	(70-200-200)	265	162	97	55	24	187	183	164	127	109		
A2	(100-200-200)	235	120	63	27	23	169	168	128	83	57		
A3	(70-800-200)	783	614	487	362	279	181	184	167	156	148		
A4	(100-800-200)	734	601	387	212	135	170	179	166	133	119		
A5	(70-200-800)	265	164	118	71	44	686	642	604	541	482		
A6	(100-200-800)	262	137	51	25	26	645	581	427	316	288		
A7	(70-800-800)	857	775	634	512	411	738	762	731	690	639		
A8	(100-800-800)	793	657	431	265	190	680	694	621	572	499		
A9	(60-500-500)	483	411	290	211	139	511	495	464	441	385		
A10	(110-500-500)	447	336	171	79	36	394	417	356	277	200		
A11	(85-0-500)	8	37	34	33	30	455	385	358	281	213		
A12	(85-1000-500)	951	840	663	508	354	431	481	468	445	344		
A13	(85-500-0)	478	369	223	118	70	0	64	53	58	38		
A14	(85-500-1000)	477	453	369	221	149	836	904	868	777	697		
A15	(85-500-500)	461	395	260	138	52	499	468	394	324	282		
A16	(85-500-500)	461	363	188	78	12	499	444	313	270	216		
A17	(85-500-500)	461	360	217	118	41	499	454	395	317	229		

Tabela 78 – Estabilidade oxidativa (h), compostos polares totais (%) e teor de ácido linoléico (C18:2, %) das amostras de algodão (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação

	<i>(II-alfa-delta)</i>	<i>EST</i>	<i>EST</i>	<i>%CP</i>	<i>%CP</i>	<i>%C18:2</i>	<i>%C18:2</i>
		<i>(0h)</i>	<i>(10h)</i>	<i>(0h)</i>	<i>(10h)</i>	<i>(0h)</i>	<i>(10h)</i>
A1	(70-200-200)	16,60	8,92	2,4	8,1	13,74	13,2
A2	(100-200-200)	4,37	1,27	4,1	17,9	42,54	40,62
A3	(70-800-200)	16,00	13,80	2,4	7,8	13,74	13,17
A4	(100-800-200)	5,12	3,17	4,1	14,5	42,54	41,32
A5	(70-200-800)	23,50	21,30	2,4	9,3	13,74	13,18
A6	(100-200-800)	6,35	4,10	4,1	13,4	42,54	41,34
A7	(70-800-800)	22,10	23,20	2,4	9,1	13,74	13,07
A8	(100-800-800)	6,72	5,77	4,1	13,2	42,54	41,29
A9	(60-500-500)	75,50	62,20	2,8	5,7	4,79	4,72
A10	(110-500-500)	4,08	2,42	4,9	18,7	53,30	51,48
A11	(85-0-500)	7,93	5,63	3,5	12,4	28,20	26,93
A12	(85-1000-500)	9,12	8,40	3,5	11,4	28,20	27,17
A13	(85-500-0)	6,02	1,98	3,5	12,7	28,20	26,83
A14	(85-500-1000)	10,60	10,70	3,5	10,8	28,20	27,06
A15	(85-500-500)	10,40	6,40	3,5	14,1	28,20	24,60
A16	(85-500-500)	10,40	6,20	3,5	14,6	28,20	24,00
A17	(85-500-500)	10,40	6,00	3,5	14,8	28,20	24,20

EST = estabilidade oxidativa; CP = compostos polares totais

Nas Figuras 24 a 26, encontram-se as curvas das reações de formação de dímeros e polímeros, de degradação de alfa-tocoferol e de degradação de delta-tocoferol, utilizando os resultados obtidos para os tempos 0, 2, 5, 8 e 10 horas de termoxidação.

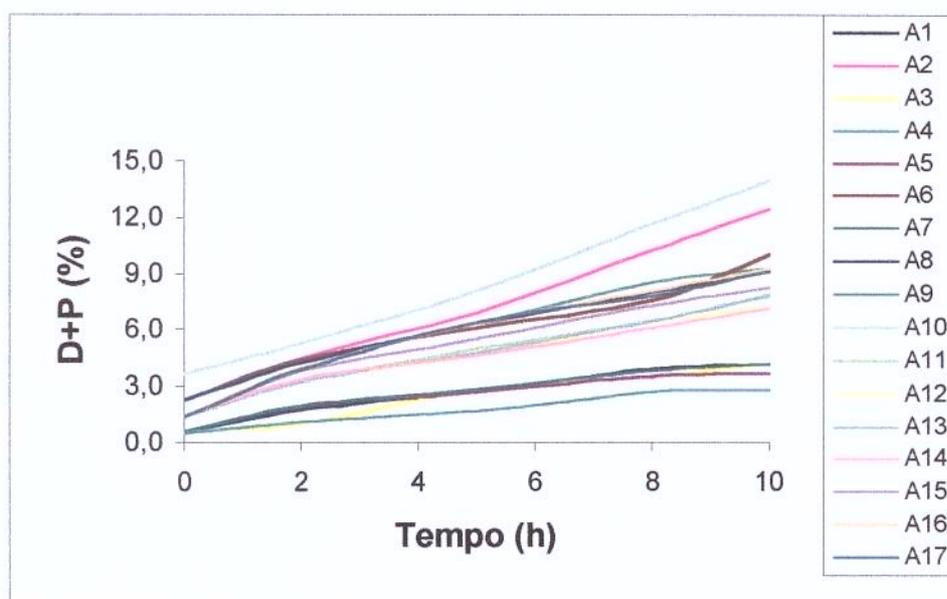


Figura 24 – Formação de dímeros e polímeros nos ensaios realizados com as amostras de algodão seguindo o delineamento experimental

Observando-se as curvas e os dados tabelados, verificou-se uma divisão em 3 grupos:

1º) Amostras com menor formação de dímeros e polímeros ($D+P \leq 4,2$), após 10 h de termoxidação: A1 (70-200-200), A3 (70-800-200), A5 (70-200-800), A7 (70-800-800) e A9 (60-500-500). Estas eram amostras com menores índices de iodo e podem ser consideradas as de maior estabilidade frente à termoxidação. Destas amostras, a que menos se degradou foi A9 (menor índice de iodo), seguida de A5 (índice de iodo = 70, com 200 mg/kg α -tocoferol e 800 mg/kg δ -tocoferol), indicando que não necessariamente a combinação dos maiores teores de

tocoferóis (como em A7) seja a forma mais eficaz de reduzir a degradação do óleo ou gordura.

2º) Um grupo intermediário que incluiu as amostras com dímeros e polímeros entre 7,1 e 10,0%, após 10 h de termoxidação. Neste grupo encontravam-se todas as amostras preparadas com o “blend” Algodão 85, com índice de iodo intermediário (no ponto central): A11 a A17, além das amostras preparadas com o “blend” Algodão 100 com teores mais elevados de tocoferóis adicionados: A4 (100-800-200), A6 (100-200-800) e A8 (100-800-800).

3º) Um grupo de menor estabilidade termoxidativa, com maior formação de dímeros e polímeros ($D+P > 12\%$), após 10 h de termoxidação: A2 (100-200-200) e A10 (110-500-500). Estas eram amostras com maiores índices de iodo e menores teores de tocoferóis adicionados. Comparando-se A10 ao óleo de soja original e tratado com alumina termoxidados (ver item 4.4 - Termoxidação dos Blends), observou-se que a combinação de 500 mg/kg de α -tocoferol + 500 mg/kg de δ -tocoferol retardou a formação de dímeros e polímeros, dentro das condições utilizadas.

Comparando-se estes resultados aos observados para as amostras de soja, no item 4.5 (Termoxidação – Amostras de Soja com Adição de α e δ -tocoferóis – Ensaio Estatístico) notou-se que as amostras de algodão atingiram teores de dímeros e polímeros superiores aos das amostras de soja (exceto para a amostra A1, preparada com o “blend” Algodão 70).

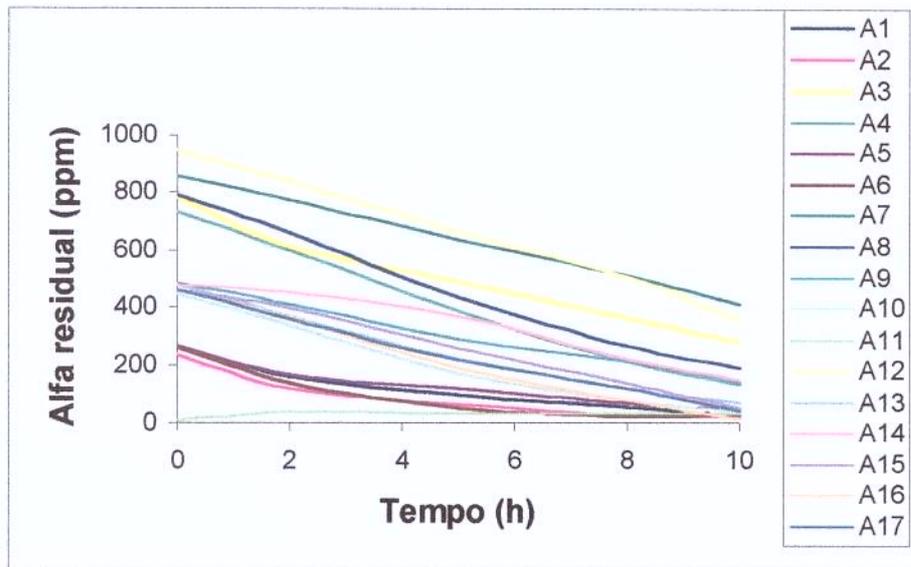


Figura 25 – Degradação de alfa-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de algodão seguindo o delineamento experimental

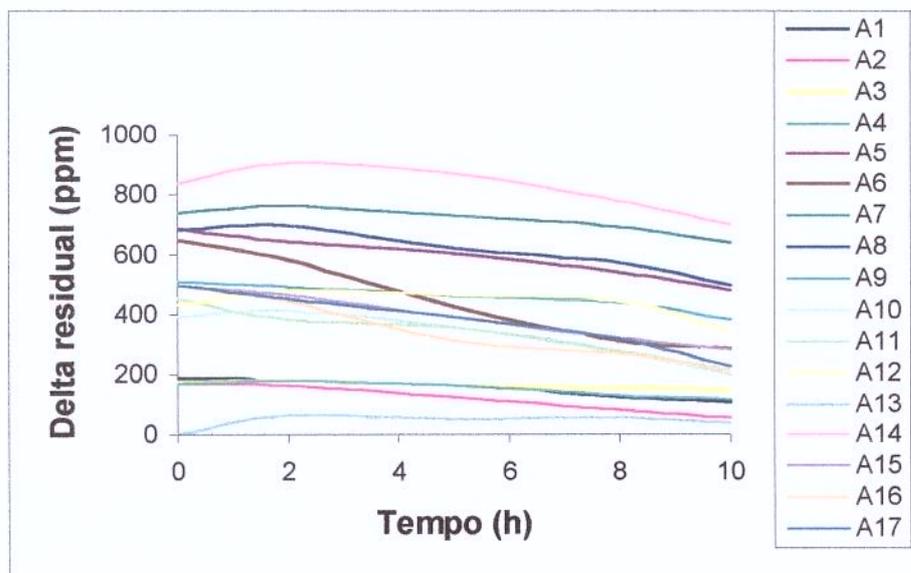


Figura 26 – Degradação de delta-tocoferol nos ensaios realizados com as amostras de algodão seguindo o delineamento experimental

Nas curvas de degradação de α e de δ -tocoferol (Figuras 25 e 26, respectivamente) observou-se, assim como se observou para as amostras de soja, já pela inclinação das curvas, a degradação mais rápida de α que de δ -tocoferol.

A degradação mais rápida dos tocoferóis naturalmente presentes nos “blends” mais saturados, observada no item 4.4 - Termoxidação dos Blends, não foi observada aqui. Por exemplo, comparando-se a degradação de α -tocoferol nas amostras A9 e A10 (a mais e a menos saturada, respectivamente, ambas com teores iniciais de 500 mg/kg de α -tocoferol e 500 mg/kg de δ -tocoferol), verificou-se um menor teor residual de α -tocoferol, após 10 h de termoxidação, na amostra menos saturada (A10). Após 10 h de termoxidação, os teores residuais de α -tocoferol foram 29% e 8%, para A9 (mais saturada) e A10 (menos saturada), respectivamente.

Com a degradação de δ -tocoferol observou-se o mesmo, com a diferença de que os teores residuais foram superiores aos observados para α -tocoferol. Após 10 h de termoxidação, os teores residuais de δ -tocoferol foram 75% e 51%, para A9 (mais saturada) e A10 (menos saturada), respectivamente.

Isto mostra que o comportamento de tocoferóis adicionados a óleos e gorduras pode ser diferente ao de tocoferóis naturais presentes nos óleos e gorduras, quando submetidos à termoxidação.

4.7.2.1 Análise Estatística

Para a análise estatística, foram utilizadas as respostas: estabilidade oxidativa, porcentagem de dímeros e polímeros, teor de alfa-tocoferol em mg/kg, teor de delta-tocoferol em mg/kg e porcentagem de compostos polares totais, nas amostras após 10 horas de termoxidação.

4.7.2.1.1 Estabilidade Oxidativa (10 horas)

Na Tabela 79, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (estabilidade oxidativa).

Tabela 79 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	11,26	0,05	0,000019
(1) Índice de iodo (L)	-22,47	0,11	0,000023
(2) Alfa-tocoferol (L)	2,20	0,11	0,002416
(3) Delta-tocoferol (L)	6,13	0,11	0,000311
1L com 2L	-0,80	0,14	0,029680
1L com 3L	-4,09	0,14	0,001195
2L com 3L	-0,80	0,14	0,029680

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 56,4\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 79, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(estabilidade oxidativa, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 70 para 100 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve uma redução na estabilidade oxidativa de 22,47 horas. Isto é, a gordura mais insaturada foi mais suscetível à oxidação. Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em aumentos na estabilidade oxidativa de 2,20 h e 6,13 h, respectivamente, indicando uma maior eficácia de delta-tocoferol para aumentar a estabilidade oxidativa.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média foi baixo ($R^2 = 56,4\%$). Quarenta e três vírgula seis por cento (43,6%) da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,75, indicando que apenas 75% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 80, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (estabilidade oxidativa), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 80 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre a estabilidade oxidativa (h) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	6,56	0,12	0,000309	6,56
(1) Índice de iodo (L)	-22,47	0,05	0,000023	-11,24
Índice de iodo (Q)	15,99	0,06	0,000056	7,99
(2) Alfa-tocoferol (L)	2,20	0,05	0,002416	1,10
Alfa-tocoferol (Q)	-1,90	0,06	0,003907	-0,95
(3) Delta-tocoferol (L)	6,13	0,05	0,000311	3,07
Delta-tocoferol (Q)	-2,38	0,06	0,002501	-1,19
1L com 2L	-0,80	0,07	0,029680	-0,40
1L com 3L	-4,09	0,07	0,001195	-2,04
2L com 3L	-0,80	0,07	0,029680	-0,40

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 84,7\%$; L = linear, Q = quadrático

Não foi excluído da análise nenhum termo, pois todos foram significativos dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 80), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 6,56 - 11,24X_1 + 7,99X_1^2 + 1,10X_2 - 0,95X_2^2 + 3,07X_3 - 1,19X_3^2 - 0,40X_1X_2 - 2,04X_1X_3 - 0,40X_2X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre -1,68 e +1,68)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 81).

Tabela 81 – Análise de variância (ANOVA) da resposta estabilidade oxidativa (h) das amostras de soja com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	2.862,455	9	318,05	4,32
Resíduos	515,720	7	73,67	0,71
Falta de ajuste	515,640	5	103,13	
Erro puro	0,080	2		
TOTAL	3.378,175	16		

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 84,7\%$

Na Tabela 81, observou-se uma excelente reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) foi muitíssimo baixo (0,080), representando apenas aproximadamente 0,002% do total da fonte de variação. A

porcentagem de variação explicada em torno da média foi bastante alta ($R^2 = 84,7\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,92 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma boa correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Aplicando-se o “Teste F”, verificou-se que a equação de regressão não era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 4,32$) era apenas 1,2 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 9; 7} = 3,68$). Diminuindo-se o intervalo de confiança para 90% ($p < 0,10$), obteve-se um valor de F tabelado de 2,72 ($F_{0,90; 9; 7}$) e a razão F calculado / F tabelado passou para 1,6, continuando menor que 3, portanto, mesmo dentro de um intervalo de confiança de 90%, a equação de regressão não foi estatisticamente significativa e preditiva.

Mesmo obtendo uma equação de regressão que não foi estatisticamente significativa e preditiva, resolveu-se fazer a análise dos resultados visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre a estabilidade oxidativa, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 27. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

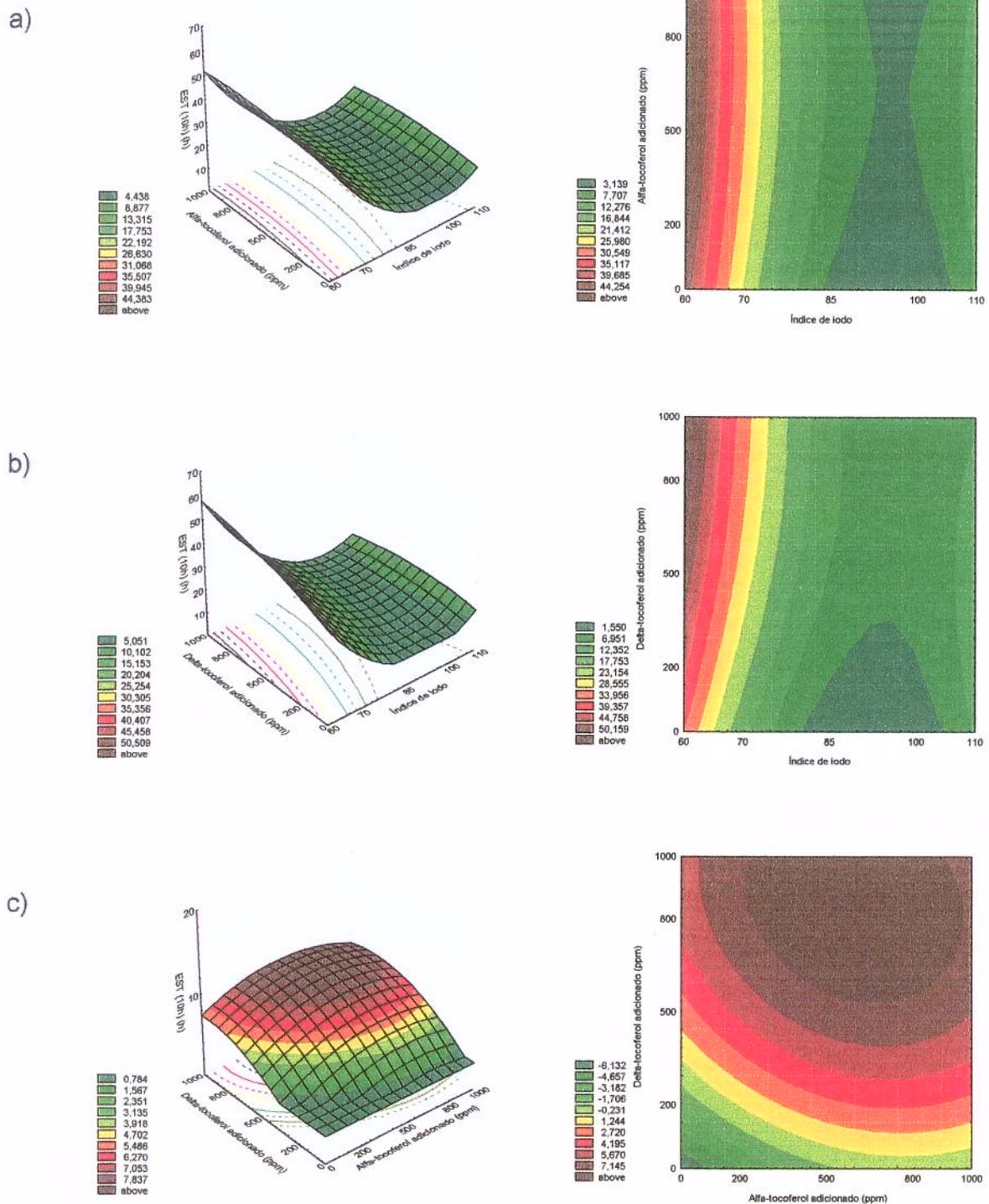


Figura 27 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre a estabilidade oxidativa das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação

a) A estabilidade oxidativa das amostras de algodão, após 10 h de termoxidação, foi maior para as amostras mais saturadas, quando se consideraram gorduras com índice de iodo de 60 a 100. Fixando-se δ -tocoferol adicionado em 500 mg/kg, houve apenas uma pequena melhoria na estabilidade oxidativa com o aumento do nível de α -tocoferol adicionado.

A superfície mostrou um leve aumento na estabilidade oxidativa do óleo de algodão (II = 110), quando comparado a uma gordura com índice de iodo de 90.

b) Quando se manteve α -tocoferol adicionado em 500 mg/kg, observou-se uma tendência parecida à de cima: melhores resultados de estabilidade para as gorduras mais saturadas, quando consideradas as gorduras com índice de iodo de 60 a 95, e uma pequena melhoria (um pouco melhor que para α -tocoferol) com o aumento dos níveis de δ -tocoferol adicionado.

Aqui também observou-se um leve aumento na estabilidade oxidativa do óleo de algodão (II = 110), quando comparado a uma gordura com índice de iodo de 90, por exemplo.

c) A estabilidade oxidativa (10h) da gordura selecionada para esta superfície e curvas de contorno, com índice de iodo igual a 85, foi menor quando não houve adição de tocoferóis, melhorando principalmente com a adição de δ -tocoferol.

4.7.2.1.2 Dímeros e Polímeros (10 horas)

Na Tabela 82, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (dímeros e polímeros).

Tabela 82 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	7,68	0,14	0,000342
(1) Índice de iodo (L)	6,36	0,32	0,002476
(2) Alfa-tocoferol (L)	-0,67	0,32	0,168856
(3) Delta-tocoferol (L)	-0,61	0,32	0,193501
1L com 2L	-1,10	0,41	0,117407
1L com 3L	-0,50	0,41	0,350887
2L com 3L	0,70	0,41	0,233188

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 94,0\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 82, verificou-se que, das variáveis escolhidas, apenas o índice de iodo foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$), ou seja, teve efeito significativo sobre a resposta Y (porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 70 para 100 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve um aumento no nível de dímeros e polímeros de 6,36%. Isto é, na gordura mais insaturada, houve maior formação destes compostos de degradação. Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), não resultaram em reduções significativas nos níveis de dímeros e polímeros.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 94,0%, significando que apenas 6,0% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,97, indicando que 97% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 83, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (dímeros e polímeros), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 83 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de dímeros e polímeros (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	7,68	0,14	0,000342	7,68
(1) Índice de iodo (L)	6,36	0,16	0,002476	3,18
Índice de iodo (Q)	-	-	-	-
(2) Alfa-tocoferol (L)	-	-	-	-
Alfa-tocoferol (Q)	-	-	-	-
(3) Delta-tocoferol (L)	-	-	-	-
Delta-tocoferol (Q)	-	-	-	-
1L com 2L	-	-	-	-
1L com 3L	-	-	-	-
2L com 3L	-	-	-	-

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 89,7\%$; L = linear, Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise todos os termos não significativos ($p > 0,05$), restando um modelo linear. Como consequência, a variação explicada em torno da média sofreu uma redução de 8,6% (de 98,3% para 89,7%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 83), chegou-se à equação polinomial de primeira ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 7,68 + 3,18X_1$$

onde: X_1 = índice de iodo

(valores codificados, entre -1,68 e +1,68)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 84).

Tabela 84 – Análise de variância (ANOVA) da resposta dímeros e polímeros (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	138,1499	1	138,15	130,21
Resíduos	15,9148	15	1,06	0,90
Falta de ajuste	15,2281	13	1,17	
Erro puro	0,6867	2		
TOTAL	154,0647	16		

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 89,7\%$

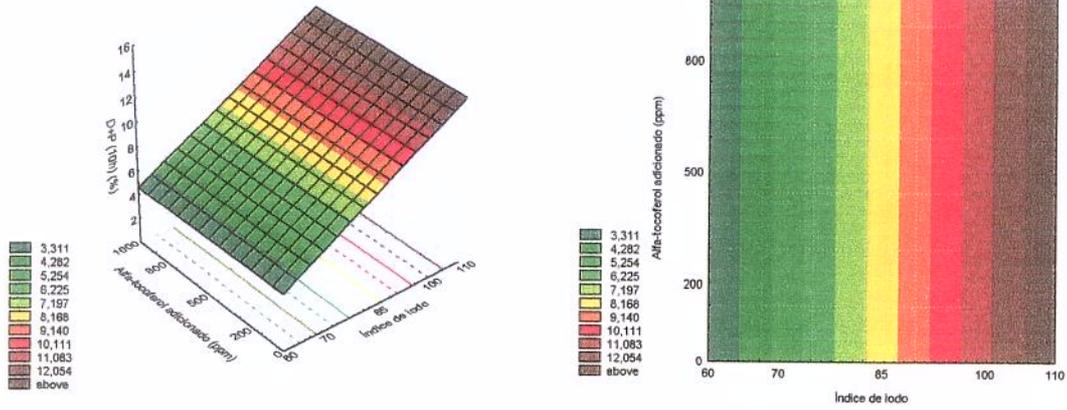
Na Tabela 84, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) foi baixo (0,6867), representando aproximadamente 0,44% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 89,7\%$), indicando uma baixa

variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,95 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 1ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

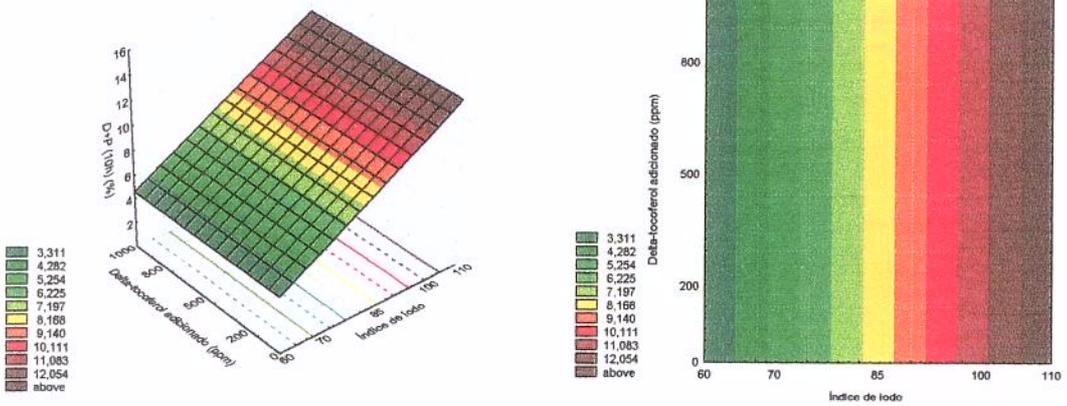
A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 130,21$) era 28,7 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 1; 15} = 4,54$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre a porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 28. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

a)



b)



c)

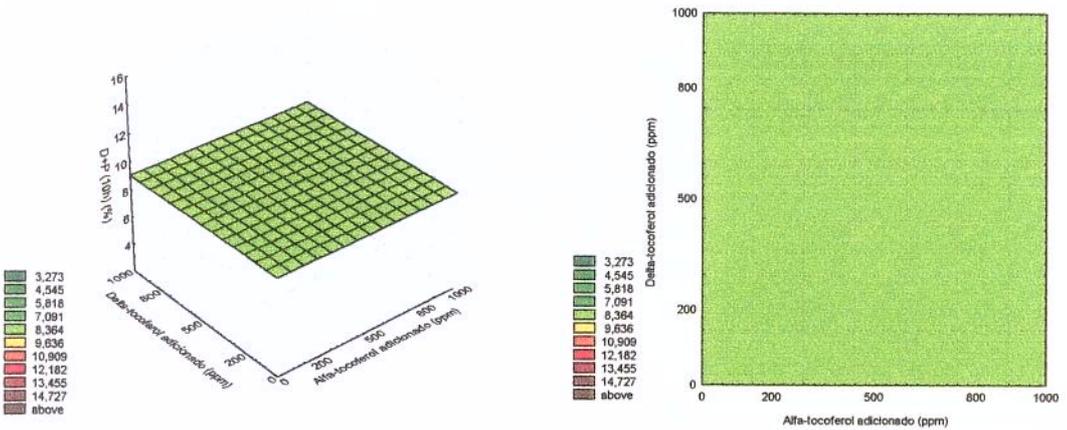


Figura 28 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre a porcentagem de dímeros e polímeros das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação

a e b) Para as amostras de algodão, obtiveram-se superfícies e curvas de contorno lineares, ao analisar-se a porcentagem de dímeros e polímeros formados após 10 h de termoxidação. Apenas o índice de iodo teve efeito sobre a porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação. Nem a adição de α , nem a de δ -tocoferol influenciaram os dímeros e polímeros formados. Reduzindo-se o índice de iodo de 110 para 60, houve uma diminuição nos dímeros e polímeros formados de acima de 12,0% para 3,3%.

c) Quando manteve-se fixo o índice de iodo ($II = 85$), observou-se claramente que não houve efeito dos tocoferóis adicionados, permanecendo a porcentagem de dímeros e polímeros constante, igual a 8,4%, seja qual fosse a quantidade de tocoferóis adicionados.

4.7.2.1.3 Alfa-tocoferol Residual (10 horas)

Na Tabela 85, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (alfa-tocoferol residual).

Tabela 85 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	118,53	5,01	0,001783
(1) Índice de iodo (L)	-81,60	11,18	0,018268
(2) Alfa-tocoferol (L)	211,31	11,18	0,002789
(3) Delta-tocoferol (L)	50,21	11,18	0,046196
1L com 2L	-86,50	14,61	0,027368
1L com 3L	-23,50	14,61	0,249033
2L com 3L	41,00	14,61	0,107006

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 83,1\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 85, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(alfa-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 70 para 100 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve uma redução no nível de alfa-tocoferol residual de 81,60 mg/kg. Isto é, na gordura mais insaturada, houve uma maior destruição de alfa-tocoferol (diferente do que ocorreu nos “blends” com seus tocoferóis originais). Os aumentos nos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em aumentos nos níveis de alfa-tocoferol residual de 211,31 mg/kg e 50,21 mg/kg, respectivamente, indicando uma certa ação protetora de delta-tocoferol sobre alfa-tocoferol.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 83,1%, significando que 16,9% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,91, indicando que 91% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 86, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (alfa-tocoferol residual), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 86 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	60,06	8,94	0,021447	60,06
(1) Índice de iodo (L)	-81,60	5,59	0,018268	-40,80
Índice de iodo (Q)	-	-	-	-
(2) Alfa-tocoferol (L)	211,31	5,59	0,002789	105,65
Alfa-tocoferol (Q)	101,95	5,88	0,013044	50,98
(3) Delta-tocoferol (L)	50,21	5,59	0,046196	25,10
Delta-tocoferol (Q)	43,62	5,88	0,065611	21,81
1L com 2L	-86,50	7,30	0,027368	-43,25
1L com 3L	-	-	-	-
2L com 3L	-	-	-	-

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 95,0\%$; L = linear; Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os três termos não significativos ($p > 0,05$), o efeito quadrático do índice de iodo e duas interações. O efeito quadrático da adição de delta-tocoferol, apesar de ter $p > 0,05$ (0,065611), foi deixado por estar próximo a 0,05. Como consequência da exclusão dos três termos, a variação explicada em torno da média sofreu uma redução de 3,6% (de 98,6% para 95,0%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 86), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 60,06 - 40,80X_1 + 105,65X_2 + 50,98X_2^2 + 25,10X_3 + 21,81X_3^2 - 43,25X_1X_2$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre -1,68 e +1,68)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 87).

Tabela 87 – Análise de variância (ANOVA) da resposta alfa-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	232.204,6	6	38.700,77	31,66
Resíduos	12.225,6	10	1.222,56	0,86
Falta de ajuste	11.371,6	8	1.421,45	
Erro puro	854,0	2		
TOTAL	244.430,2	16		

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 95,0\%$

Na Tabela 87, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) representou aproximadamente 0,35% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 95,0\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,97 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 31,66$) era 9,8 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 6; 10} = 3,22$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre o nível de alfa-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 29. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

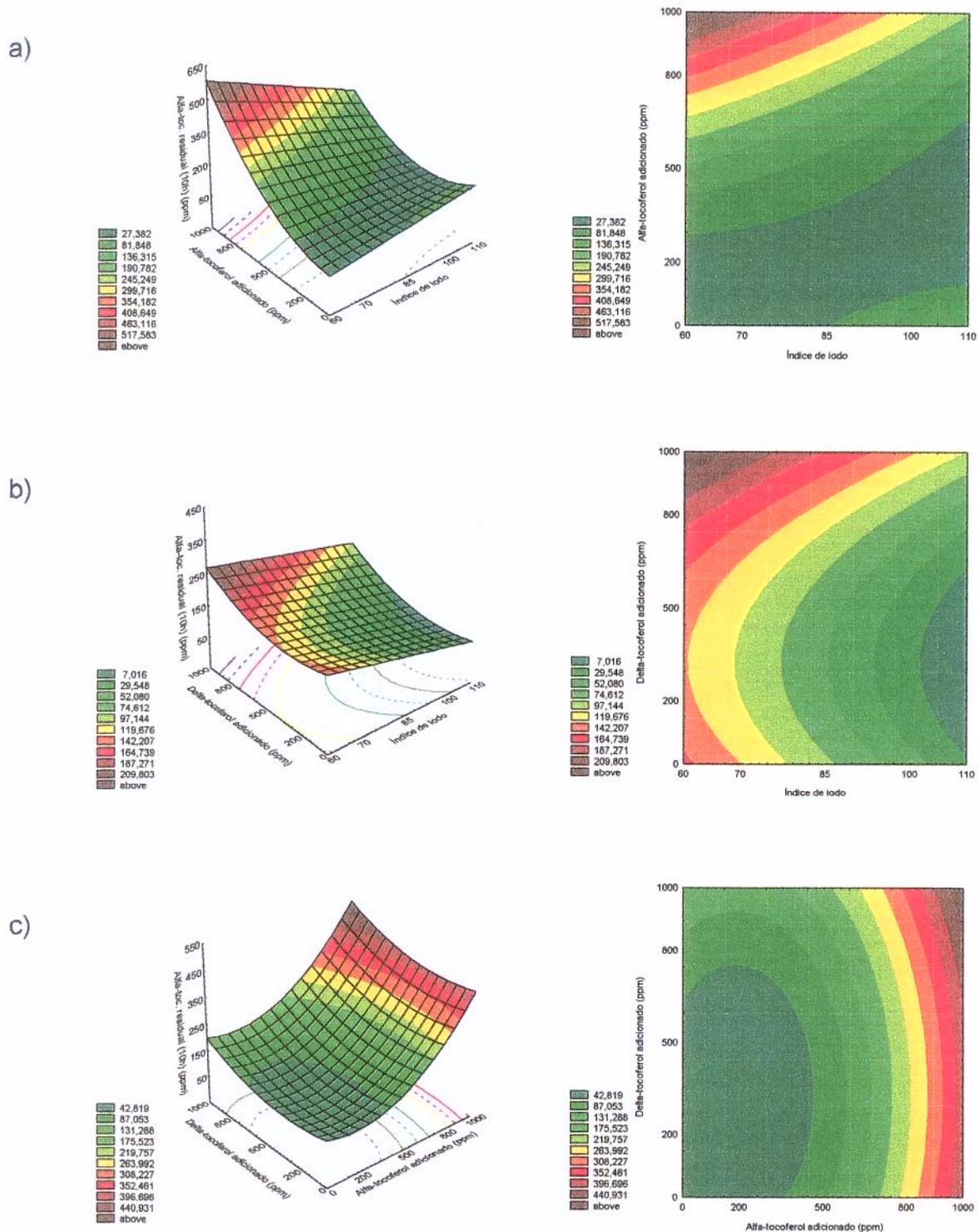


Figura 29 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre o nível de alfa-tocoferol residual das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação

a) Mantendo-se δ -tocoferol adicionado igual a 500 mg/kg, os maiores níveis de α -tocoferol residual (mg/kg) foram encontrados, como era de se esperar, nas amostras com maiores teores de α -tocoferol inicial. A superfície e curvas de contorno obtidas foram muito parecidas às obtidas para as amostras de soja.

Aqui também se observou uma degradação maior de α -tocoferol nas gorduras mais *insaturadas*, como ocorreu com as amostras de soja com tocoferóis adicionados, e diferente do que ocorreu com os tocoferóis originais na termoxidação dos “blends” (item 4.4), e em estudos realizados por YOSHIDA et al. (1991), BARRERA-ARELLANO et al. (1999) e WILKE DE SOUZA (2001). Uma exceção foi a região com menores teores de α -tocoferol adicionado (0 – 150 mg/kg), onde se observou maior degradação de α -tocoferol nas gorduras mais saturadas (II = 60 – 85), confirmando a tendência verificada nos estudos anteriores.

b) Mantendo-se α -tocoferol inicial igual a 500 mg/kg, neste caso observou-se efeito da adição de δ -tocoferol sobre os teores residuais de α -tocoferol, após 10 h de termoxidação. A região com maiores teores residuais de α -tocoferol (acima de 210 mg/kg, i.e., acima de 42%) encontrou-se para as amostras com maiores teores de δ -tocoferol adicionado (950 – 1000 mg/kg) e menores índices de iodo (II = 60 – 70).

c) Quando selecionou-se a gordura com índice de iodo igual a 85, para análise dos efeitos de α e δ -tocoferóis adicionados, verificou-se uma grande influência do teor de α -tocoferol adicionado inicialmente e uma pequena influência do teor de δ -tocoferol adicionado inicialmente, sobre o teor residual de α -tocoferol, após 10 h de termoxidação. Estes resultados foram diferentes dos encontrados para as amostras de soja, onde não houve influência do teor de δ -tocoferol adicionado inicialmente.

4.7.2.1.4 Delta-tocoferol Residual (10 horas)

Na Tabela 88, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (delta-tocoferol residual).

Tabela 88 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxição, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	290,88	8,48	0,000849
(1) Índice de iodo (L)	-106,34	18,92	0,030232
(2) Alfa-tocoferol (L)	100,95	18,92	0,033383
(3) Delta-tocoferol (L)	378,32	18,92	0,002492
1L com 2L	19,25	24,72	0,517678
1L com 3L	-63,25	24,72	0,124805
2L com 3L	66,75	24,72	0,114155

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 96,1\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 88, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(delta-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 70 para 100 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve uma redução no nível de delta-tocoferol residual de 106,34 mg/kg. Isto é, na gordura mais insaturada, houve maior destruição de delta-tocoferol (diferente do que ocorreu nos “blends” com seus tocoferóis originais). Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em aumentos nos níveis de delta-tocoferol residual de 100,95 mg/kg e 378,32 mg/kg, respectivamente, indicando também uma ação protetora de alfa-tocoferol sobre delta-tocoferol.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 96,1%, significando que apenas 3,9% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,98, indicando que 98% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se também o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 89, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (delta-tocoferol residual), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 89 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	290,88	8,48	0,000849	290,88
(1) Índice de iodo (L)	-106,34	9,46	0,030232	-53,17
Índice de iodo (Q)	-	-	-	-
(2) Alfa-tocoferol (L)	100,95	9,46	0,033383	50,47
Alfa-tocoferol (Q)	-	-	-	-
(3) Delta-tocoferol (L)	378,32	9,46	0,002492	189,16
Delta-tocoferol (Q)	-	-	-	-
1L com 2L	-	-	-	-
1L com 3L	-	-	-	-
2L com 3L	-	-	-	-

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 93,2\%$; L = linear, Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os cinco termos não significativos ($p > 0,05$), todos os efeitos quadráticos e todas as interações, deixando um modelo linear ou de 1ª ordem. Houve uma redução na variação explicada em torno da média de 5,8% (de 99,0% para 93,2%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 89), chegou-se à equação polinomial de primeira ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 290,88 - 53,17X_1 + 50,47X_2 + 189,16X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre -1,68 e +1,68)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 90).

Tabela 90 – Análise de variância (ANOVA) da resposta delta-tocoferol residual (mg/kg) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	562.052,5	3	187.350,83	59,22
Resíduos	41.123,3	13	3.163,33	0,90
Falta de ajuste	38.678,6	11	3.516,24	
Erro puro	2.444,7	2		
TOTAL	603.175,8	16		

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 93,2\%$

Na Tabela 90, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) representou aproximadamente 0,40% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 93,2\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,96 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 1ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 59,22$) era 17,4 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 3; 13} = 3,41$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre o nível de delta-tocoferol residual, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 30. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

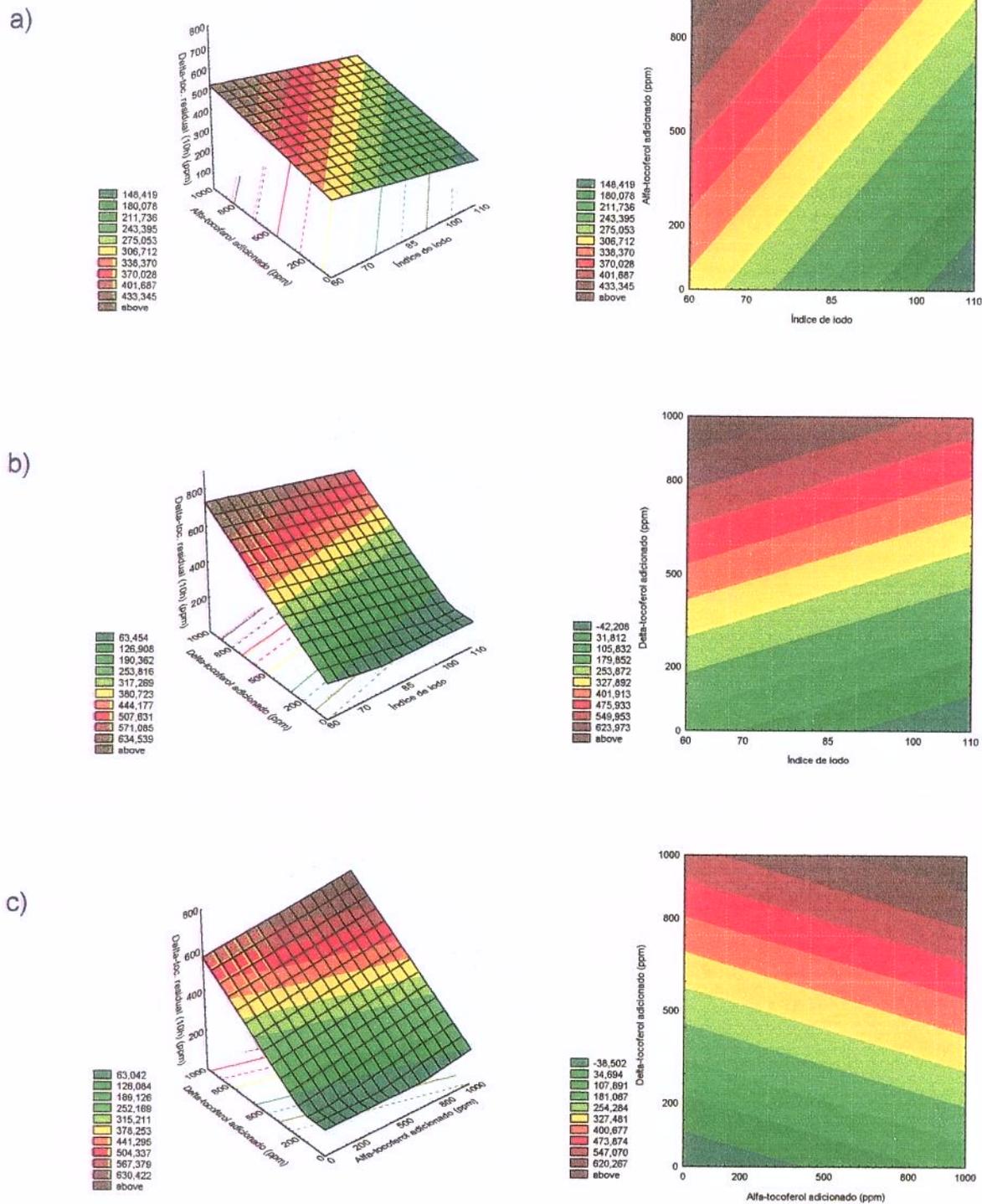


Figura 30 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre o nível de delta-tocoferol residual das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação

Todas estas superfícies e curvas de contorno apresentaram-se muito parecidas às obtidas para as amostras de soja.

a) Mantendo-se δ -tocoferol adicionado em 500 mg/kg, as maiores quantidades residuais deste tocoferol foram obtidas para as gorduras mais saturadas (II = 60 – 70) – diferente do que ocorreu na termoxidação dos “blends” com seus tocoferóis originais, mas semelhante ao observado por BARRERA-ARELLANO et al. (1999), no caso de δ -tocoferol –, com níveis mais elevados de α -tocoferol adicionado (800 – 1000 mg/kg), sugerindo uma possível ação protetora de α -tocoferol sobre δ -tocoferol.

b) Quando α -tocoferol inicial foi fixado em 500 mg/kg, os maiores teores residuais de δ -tocoferol foram encontrados nas gorduras mais saturadas, com maiores teores de δ -tocoferol adicionado inicialmente.

c) Quando se manteve o índice de iodo constante (II = 85), observou-se, como já observado anteriormente, que os maiores teores de δ -tocoferol residual, após 10 h de termoxidação, encontravam-se para os maiores teores de α e de δ -tocoferol adicionados, com maior influência do teor de δ -tocoferol adicionado.

4.7.2.1.5 Compostos Polares Totais (10 horas)

Na Tabela 91, encontra-se a análise dos efeitos estimados significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (compostos polares totais).

Tabela 91 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial incompleto (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>
Média	12,26	0,09	0,000051
(1) Índice de iodo (L)	6,82	0,20	0,000818
(2) Alfa-tocoferol (L)	-0,85	0,20	0,049221
(3) Delta-tocoferol (L)	-0,95	0,20	0,039598
1L com 2L	-0,78	0,25	0,093319
1L com 3L	-2,08	0,25	0,014763
2L com 3L	0,82	0,25	0,083687

(*) modelo de 1ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 88,7\%$; L = linear

Em negrito, encontram-se os termos significativos em um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Na Tabela 91, verificou-se que as variáveis escolhidas, índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$), ou seja, tiveram efeito significativo sobre a resposta Y

(porcentagem de compostos polares totais, após 10 horas de termoxidação) a um nível de significância de 95%.

Aumentando-se o índice de iodo de 70 para 100 (em níveis codificados, de -1 para +1), houve um aumento no nível de compostos polares totais de 6,82%. Isto é, na gordura mais insaturada, houve maior formação destes compostos de degradação. Os aumentos dos níveis de alfa-tocoferol e de delta-tocoferol adicionados, de 200 para 800 mg/kg (em níveis codificados, de -1 para +1), resultaram em reduções nos níveis de compostos polares totais de 0,85% e 0,95%, respectivamente, mostrando a eficácia dos dois antioxidantes em retardar a formação destes compostos, mesmo que em menor proporção que nas gorduras de soja.

Para um modelo de 1ª ordem, o percentual de variação explicada em torno da média (R^2) foi 88,7%, significando que 11,3% da variação total em torno da média foi devida aos resíduos deixados pelo modelo. O coeficiente de correlação entre as respostas observadas e as previstas pelo modelo (R) foi 0,94, indicando que 94% das respostas experimentais se ajustariam ao modelo de 1ª ordem.

Verificou-se o ajuste dos resultados experimentais a um modelo estatístico de 2ª ordem, incluindo-se os pontos axiais ao planejamento realizado para o modelo de 1ª ordem, obtendo-se um planejamento fatorial completo.

Na Tabela 92, encontra-se a análise dos efeitos significativos das variáveis independentes (índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado) sobre a resposta Y (compostos polares totais), para um modelo de 2ª ordem.

Tabela 92 – Análise dos efeitos estimados das três variáveis independentes sobre o nível de compostos polares totais (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Variável</i>	<i>Efeito</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Nível descritivo (p)</i>	<i>Coefficiente de regressão</i>
Média	14,51	0,21	0,000205	14,51
(1) Índice de iodo (L)	6,82	0,10	0,000818	3,41
Índice de iodo (Q)	-1,68	0,11	0,015855	-0,84
(2) Alfa-tocoferol (L)	-0,85	0,10	0,049221	-0,42
Alfa-tocoferol (Q)	-1,90	0,11	0,012571	-0,95
(3) Delta-tocoferol (L)	-0,95	0,10	0,039598	-0,48
Delta-tocoferol (Q)	-2,00	0,11	0,011297	-1,00
1L com 2L	-	-	-	-
1L com 3L	-2,08	0,13	0,014763	-1,04
2L com 3L	-	-	-	-

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 96,8\%$; L = linear, Q = quadrático

Após a seleção do modelo (2ª ordem), foram excluídos da análise os dois termos não significativos ($p > 0,05$), duas interações. Houve uma redução na variação explicada em torno da média de 1,3% (de 98,1% para 96,8%).

Com os resultados dos coeficientes de regressão (Tabela 92), chegou-se à equação polinomial de segunda ordem codificada (modelo codificado), dada por:

$$Y = 14,51 + 3,41X_1 - 0,84X_1^2 - 0,42X_2 - 0,95X_2^2 - 0,48X_3 - 1,00X_3^2 - 1,04X_1X_3$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre -1,68 e +1,68)

As análises estatísticas, ou validação teórica do modelo matemático proposto, foram realizadas através da análise de variância (ANOVA) para a resposta Y (Tabela 93).

Tabela 93 – Análise de variância (ANOVA) da resposta compostos polares totais (%) das amostras de algodão com 10 horas de termoxidação, usando um planejamento fatorial completo (*)

<i>Fonte de variação</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>
Regressão	191,5457	7	27,36	39,01
Resíduos	6,3131	9	0,70	0,81
Falta de ajuste	6,0531	7	0,86	
Erro puro	0,2600	2		
TOTAL	197,8588	16		

(*) modelo de 2ª ordem, $p < 0,05$, $R^2 = 96,8\%$

Na Tabela 93, observou-se uma boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o erro puro (experimental) foi baixo (0,2600), representando aproximadamente 0,13% do total da fonte de variação. A porcentagem de variação explicada em torno da média foi alta ($R^2 = 96,8\%$), indicando uma baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) (BARROS NETO et al., 1996) e fornecendo um coeficiente de correlação (R) de 0,98 entre as respostas experimentais e os valores previstos pelo modelo de 2ª ordem, indicando uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo, dentro de um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

A significância do modelo foi estudada através do “Teste F”, a partir do qual verificou-se que a equação de regressão era estatisticamente significativa e preditiva, pois o F calculado ($MQ_R/MQ_r = 39,01$) era 11,9 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{0,95; 7; 9} = 3,29$), ou seja, os dados experimentais eram representados pelo modelo matemático proposto.

A análise dos resultados foi feita visualizando-se as superfícies ajustadas ao modelo. Os efeitos do índice de iodo, alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado sobre a porcentagem de compostos polares totais, após 10 horas de termoxidação, podem ser observados na Figura 31. As superfícies ajustadas e suas respectivas curvas de contorno foram construídas fixando-se uma das variáveis no ponto central e variando-se as outras duas.

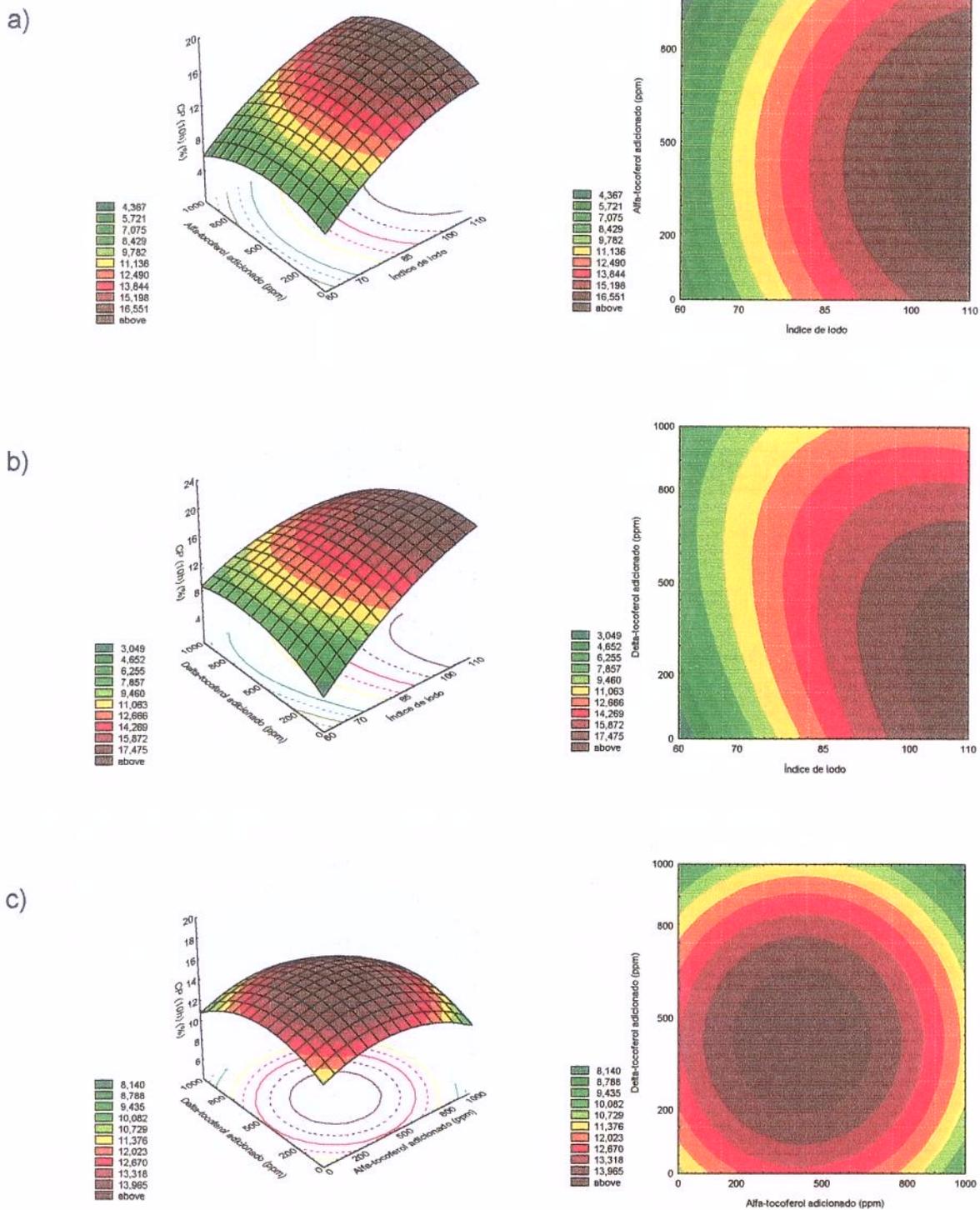


Figura 31 – Superfícies ajustadas e curvas de contorno do efeito de a) índice de iodo e alfa-tocoferol adicionado, mantendo-se delta-tocoferol adicionado em 500 mg/kg; b) índice de iodo e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se alfa-tocoferol adicionado em 500 mg/kg, e c) alfa-tocoferol adicionado e delta-tocoferol adicionado, mantendo-se o índice de iodo em 85, sobre a porcentagem de compostos polares totais das amostras de algodão, após 10 horas de termoxidação

Diferente do que ocorreu com as superfícies e curvas de contorno para análise da porcentagem de dímeros e polímeros, após 10 h de termoxidação, na análise da formação de compostos polares totais observou-se influência da adição de α e de δ -tocoferóis.

a) Quando δ -tocoferol inicial foi fixado em 500 mg/kg, a porcentagem de compostos polares formados, após 10 h de termoxidação, foi maior para o óleo e gorduras mais insaturadas, com teores intermediários de α -tocoferol adicionado. Obtiveram-se níveis acima de 16,6% compostos polares, após 10 h de termoxidação, para uma faixa de amostras com índice de iodo de 90 a 110. Recomenda-se, na legislação de diversos países, que os compostos polares não ultrapassem 25% (FIRESTONE et al., 1991).

b) A porcentagem de compostos polares, após 10 h de termoxidação, quando se manteve o nível de α -tocoferol adicionado inicialmente em 500 mg/kg, foi maior para o óleo e gorduras mais insaturadas, com menores teores de δ -tocoferol adicionado. Os melhores resultados (menor formação de compostos polares após 10 h de termoxidação) foram obtidos para as gorduras mais saturadas.

c) Mantendo a gordura constante (II = 85), observou-se maior formação de compostos polares com teores mais baixos ou intermediários de α e δ -tocoferóis. Os melhores resultados foram obtidos para teores mais elevados de α e δ -tocoferóis, ou só de α -tocoferol ou só de δ -tocoferol.

4.7.2.1.6 Desvios

Na Tabela 94, encontram-se tabelados, para cada resultado, os valores experimentais, aqueles preditos pelo modelo e o desvio, sendo:

$$\text{Desvio} = \frac{\text{Resultado Experimental} - \text{Resultado Previsto}}{\text{Resultado Experimental}} \times 100$$

Modelo para cada uma das respostas (valores codificados, de -1,68 a +1,68 das variáveis independentes):

Estabilidade oxidativa (10h):

$$Y = 6,56 - 11,24X_1 + 7,99X_1^2 + 1,10X_2 - 0,95X_2^2 + 3,07X_3 - 1,19X_3^2 - 0,40X_1X_2 - 2,04X_1X_3 - 0,40X_2X_3$$

Dímeros + polímeros (10h):

$$Y = 7,68 + 3,18X_1$$

Alfa-tocoferol residual (10h):

$$Y = 60,06 - 40,80X_1 + 105,65X_2 + 50,98X_2^2 + 25,10X_3 + 21,81X_3^2 - 43,25X_1X_2$$

Delta-tocoferol residual (10h):

$$Y = 290,88 - 53,17X_1 + 50,47X_2 + 189,16X_3$$

Compostos polares totais (10h):

$$Y = 14,51 + 3,41X_1 - 0,84X_1^2 - 0,42X_2 - 0,95X_2^2 - 0,48X_3 - 1,00X_3^2 - 1,04X_1X_3$$

Tabela 94 – Valores experimentais, valores previstos pelo modelo e desvios (%) das respostas analisadas para as amostras de algodão após 10 horas de termoxidação

	(II-alfa-delta)	Estabilidade oxidativa		Dímeros + polímeros		Alfa-tocoferol residual			Delta-tocoferol residual			Compostos polares				
		Experim. (h)	Previsto (h)	Desvio (%)	Experim. (%)	Previsto (%)	Desvio (%)	Experim. (mg/kg)	Previsto (mg/kg)	Desvio (%)	Experim. (mg/kg)	Previsto (mg/kg)	Desvio (%)	Experim. (%)	Previsto (%)	Desvio (%)
A1	(70-200-200)	8,92	16,64	-87	4,2	4,5	-7	24	0	101	109	104	4	8,10	8,17	-1
A2	(100-200-200)	1,27	-0,96	176	12,4	10,9	12	23	5	80	57	-2	103	17,90	17,07	5
A3	(70-800-200)	13,80	20,44	-48	4,2	4,5	-7	279	297	-7	148	205	-39	7,80	7,33	6
A4	(100-800-200)	3,17	1,24	61	9,3	10,9	-17	135	129	4	119	99	17	14,50	16,23	-12
A5	(70-200-800)	21,30	27,66	-30	3,7	4,5	-22	44	50	-13	482	483	0	9,30	9,29	0
A6	(100-200-800)	4,10	1,90	54	10,0	10,9	-9	26	55	-111	288	376	-31	13,40	14,03	-5
A7	(70-800-800)	23,20	29,86	-29	4,2	4,5	-7	411	348	15	639	584	9	9,10	8,45	7
A8	(100-800-800)	5,77	2,50	57	9,2	10,9	-18	190	180	5	499	477	4	13,20	13,19	0
A9	(60-500-500)	62,20	48,06	23	2,8	2,3	17	139	129	7	385	380	1	5,70	6,40	-12
A10	(110-500-500)	2,42	10,26	-324	14,0	13,0	7	36	-9	124	200	201	-1	18,70	17,87	4
A11	(85-0-500)	5,63	2,02	64	7,9	7,7	3	30	27	11	213	206	3	12,40	12,53	-1
A12	(85-1000-500)	8,40	5,72	32	7,2	7,7	-7	354	382	-8	344	376	-9	11,40	11,12	2
A13	(85-500-0)	1,98	-1,97	199	7,8	7,7	2	70	80	-14	38	-27	172	12,70	12,49	2
A14	(85-500-1000)	10,70	8,36	22	7,1	7,7	-8	149	164	-10	697	609	13	10,80	10,87	-1
A15	(85-500-500)	6,40	6,56	-2	8,2	7,7	6	52	60	-16	282	291	-3	14,10	14,51	-3
A16	(85-500-500)	6,20	6,56	-6	9,3	7,7	17	12	60	-401	216	291	-35	14,60	14,51	1
A17	(85-500-500)	6,00	6,56	-9	9,1	7,7	16	41	60	-46	229	291	-27	14,80	14,51	2

Assim como para as amostras de soja, o cálculo dos desvios entre os valores experimentais e aqueles previstos pelo modelo também permitiu visualizar se o ajuste ao modelo foi adequado.

Foram obtidos resultados interessantes para dímeros e polímeros, compostos polares totais e teores de alfa e delta-tocoferol residual, com desvios relativamente baixos e os valores previstos pelo modelo bastante semelhantes aos experimentais.

Para estabilidade oxidativa, os resultados não são tão bons como para as outras respostas (variáveis dependentes). Deve-se lembrar que, embora as análises tenham sido realizadas até o fim, a equação de regressão para esta resposta (estabilidade oxidativa, após 10 h de termoxidação) não foi estatisticamente significativa e preditiva.

4.7.2.2 Teor de Ácido Linoléico (10h)

Assim como foi observado nas amostras de soja termoxidadas (item 4.5.2.2), também observou-se pequena variação no teor de ácido linoléico das amostras de algodão, após 10 h de termoxidação (Tabela 78), pois os níveis de compostos polares (CP) atingidos dentro das condições utilizadas não ultrapassaram 20%.

4.7.2.3 Distribuição dos Compostos Polares (10h)

Observando-se a distribuição dos compostos polares na Tabela 95, verificou-se que os principais compostos não-voláteis formados durante a termoxidação das gorduras utilizadas foram os triglicerídios oxidados (monômeros oxidados) e os polímeros de triglicerídios (incluindo dímeros), como ocorreu com as amostras de soja.

A extensão das alterações foi maior nas gorduras mais insaturadas, com maior índice de iodo, onde os principais compostos formados foram os polímeros. Nas gorduras com índice de iodo de 100 e 110, com diferentes combinações de tocoferóis, os polímeros compreenderam 63,7 – 66,9% dos compostos polares. Nas gorduras com índice de iodo de 60 e 70, os polímeros compreenderam 43,8 – 52,6% dos compostos polares.

Nas gorduras mais saturadas, com menor índice de iodo, houve maior proporção de triglicerídios oxidados: de 46,2 – 54,4% dos compostos polares para as gorduras com índice de iodo de 60 e 70, com diferentes combinações de tocoferóis.

Estas observações estão de acordo com JORGE et al. (1997), BARRERA-ARELLANO et al. (1999) e WILKE DE SOUZA (2001).

Comparando as amostras de algodão com as de soja, observou-se uma maior proporção de polímeros de triglicerídios nas amostras de algodão, mas isto pode ser devido aos maiores teores iniciais de compostos polares nestas amostras.

O efeito da adição de tocoferóis sobre a distribuição dos compostos polares nas amostras de algodão não foi tão claro nestes resultados.

Tabela 95 – Compostos polares totais (%) e distribuição de compostos polares (%) das amostras de algodão (modelo estatístico) no tempo 0 e após 10 horas de termoxidação

	(I-alfa-delta)	CP (%)		Distribuição de compostos polares									
				PTG		TGox		DG		MG		AG	
		(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)	(0h)	(10h)
A1	(70-200-200)	2,4	8,1	0,6	4,1	1,3	4,0	0,2	-	-	-	0,3	-
A2	(100-200-200)	4,1	17,9	2,6	11,4	1,2	6,5	0,1	-	-	-	0,2	-
A3	(70-800-200)	2,4	7,8	0,6	4,1	1,3	3,7	0,2	-	-	-	0,3	-
A4	(100-800-200)	4,1	14,5	2,6	9,7	1,2	4,8	0,1	-	-	-	0,2	-
A5	(70-200-800)	2,4	9,3	0,6	4,7	1,3	4,4	0,2	-	-	0,1	0,3	0,1
A6	(100-200-800)	4,1	13,4	2,6	8,8	1,2	4,6	0,1	-	-	-	0,2	-
A7	(70-800-800)	2,4	9,1	0,6	4,5	1,3	4,2	0,2	-	-	0,1	0,3	0,1
A8	(100-800-800)	4,1	13,2	2,6	8,6	1,2	4,6	0,1	-	-	-	0,2	-
A9	(60-500-500)	2,8	5,7	0,6	2,5	1,5	3,1	0,3	-	-	-	0,4	0,1
A10	(110-500-500)	4,9	18,7	3,5	12,5	1,1	6,2	0,2	-	-	-	0,1	-
A11	(85-0-500)	3,5	12,4	1,8	7,4	1,3	5,0	0,2	-	-	-	0,2	-
A12	(85-1000-500)	3,5	11,4	1,8	6,9	1,3	4,3	0,2	-	-	-	0,2	0,2
A13	(85-500-0)	3,5	12,7	1,8	7,6	1,3	5,1	0,2	-	-	-	0,2	-
A14	(85-500-1000)	3,5	10,8	1,8	6,5	1,3	4,1	0,2	-	-	-	0,2	0,2
A15	(85-500-500)	3,5	14,1	1,8	8,5	1,3	5,4	0,2	0,1	-	-	0,2	0,1
A16	(85-500-500)	3,5	14,6	1,8	9,0	1,3	5,5	0,2	-	-	-	0,2	0,1
A17	(85-500-500)	3,5	14,8	1,8	9,2	1,3	5,5	0,2	-	-	-	0,2	0,1

CP = compostos polares totais, PTG = polímeros de triglicerídios, TGox = triglicerídios oxidados, DG = diglicerídios, MG = monoglicerídios, AG = ácidos graxos

5. Comparação entre os Métodos

Como uma forma de validação prática dos resultados obtidos utilizando-se as equações definidas pelo método estatístico para as amostras de algodão, realizou-se a comparação com aqueles obtidos nos ensaios clássicos. Escolheu-se analisar os resultados de dímeros e polímeros.

O intervalo em estudo foi aquele compreendido entre os níveis $-1,68$ e $+1,68$, para cada variável independente, ou seja: índice de iodo de 60 a 110, alfa-tocoferol adicionado de 0 a 1000 mg/kg e delta-tocoferol adicionado de 0 a 1000 mg/kg. Estes valores não podem ser extrapolados.

Para a comparação, escolheram-se aleatoriamente os pontos descritos na Tabela 96. Pelo método estatístico, os resultados foram calculados utilizando-se as equações determinadas para cada tempo (i.e., 0, 2, 5, 8 e 10 horas). Os resultados dos ensaios clássicos foram os experimentais. As comparações podem ser visualizadas nos Gráficos 32.

Equações determinadas pelo método estatístico para a resposta dímeros + polímeros (%), nos tempos 0, 2, 5, 8 e 10 horas – amostras de algodão

$$D+P (0h) = 1,41 + 0,89X_1 + 0,20X_1^2 - 0,04X_2^2 - 0,04X_3^2$$

$$(p < 0,05, R^2 = 98,6\%, F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}} = 15,4)$$

$$D+P (2h) = 3,91 + 1,31X_1 - 0,28X_1^2 - 0,28X_2^2 - 0,25X_3^2$$

$$(p < 0,05, R^2 = 96,8\%, F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}} = 28,0)$$

$$D+P (5h) = 4,92 + 1,85X_1$$

$$(p < 0,05, R^2 = 88,7\%, F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}} = 25,9)$$

$$D+P (8h) = 7,37 + 2,53X_1 - 0,46X_2^2 - 0,51X_3^2$$

$$(p < 0,05, R^2 = 93,6\%, F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}} = 18,7)$$

O termo quadrático de alfa-tocoferol (X_2^2) apresentou $p = 0,056762$, um pouco superior a 0,05, mas foi deixado por sua proximidade a este valor limite.

$$D+P (10h) = 7,68 + 3,18X_1$$

$$(p < 0,05, R^2 = 89,7\%, F_{\text{calculado}}/ F_{\text{tabelado}} = 28,7)$$

onde: X_1 = índice de iodo

X_2 = alfa-tocoferol adicionado

X_3 = delta-tocoferol adicionado

(valores codificados, entre $-1,68$ e $+1,68$)

As equações para os tempos 0, 2, 5 e 8 horas foram obtidas utilizando-se a mesma metodologia já descrita para a obtenção da equação para o tempo 10 horas. Aqui não colocamos passo a passo, apenas, entre parênteses, o intervalo de confiança, o R^2 e a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$, que nos indicaram, em cada caso, se o modelo era significativo e preditivo.

Tabela 96 – Pontos escolhidos aleatoriamente para a comparação entre os métodos

Método	II (codificado)	II (real)	Alfa-tocoferol (codificado)	Alfa-tocoferol (real, mg/kg)	Delta-tocoferol (codificado)	Delta-tocoferol (real, mg/kg)	D+P (%) (0h)	D+P (%) (2h)	D+P (%) (5h)	D+P (%) (8h)	D+P (%) (10h)
Estatístico	-1,68	60	-1,68	0	-1,68	0	0,2	-0,6	1,8	0,4	2,3
Clássico	-1,68	60	-1,68	0	-1,68	0	0,5	2,3	5,4	9,1	10,7
Estatístico	-1,68	60	-1,68	0	0	500	0,4	0,1	1,8	1,8	2,3
Clássico	-1,68	60	-1,68	0	0	500	0,5	1,0	1,7	2,3	2,7
Estatístico	-1,68	60	0	500	1,68	1000	0,4	0,2	1,8	1,7	2,3
Clássico	-1,68	60	0	500	1,68	1000	0,5	1,7	1,9	2,5	2,8
Estatístico	0	85	-1,68	0	-1,68	0	1,2	2,4	4,9	4,6	7,7
Clássico	0	85	-1,68	0	-1,68	0	1,4	5,0	9,3	12,2	14,3
Estatístico	0	85	0	500	0	500	1,4	3,9	4,9	7,4	7,7
Clássico	0	85	0	500	0	500	1,4	3,8	5,5	7,3	8,2
Clássico	0	85	0	500	0	500	1,4	4,0	6,3	8,1	9,3
Estatístico	0	85	-1,68	0	0	500	1,3	3,1	4,9	6,1	7,7
Clássico	0	85	-1,68	0	0	500	1,4	3,2	5,0	6,5	7,9
Estatístico	0	85	0	500	1,68	1000	1,3	3,2	4,9	5,9	7,7
Clássico	0	85	0	500	1,68	1000	1,4	3,4	4,6	6,1	7,1
Estatístico	1,68	110	-1,68	0	-1,68	0	3,2	3,8	8,0	8,9	13,0
Clássico	1,68	110	-1,68	0	-1,68	0	3,7	7,1	12,1	16,8	19,5
Estatístico	1,68	110	1,68	1000	1,68	1000	3,2	3,8	8,0	8,9	13,0
Clássico	1,68	110	1,68	1000	1,68	1000	3,7	5,7	8,3	10,6	12,3
Estatístico	1,68	110	-1,68	0	0	500	3,4	4,5	8,0	10,3	13,0
Clássico	1,68	110	-1,68	0	0	500	3,7	5,6	9,0	12,6	14,8
Estatístico	1,68	110	0	500	1,68	1000	3,4	4,6	8,0	10,2	13,0
Clássico	1,68	110	0	500	1,68	1000	3,7	5,2	7,4	9,9	11,3

II = índice de iodo, D+P = dímeros + polímeros

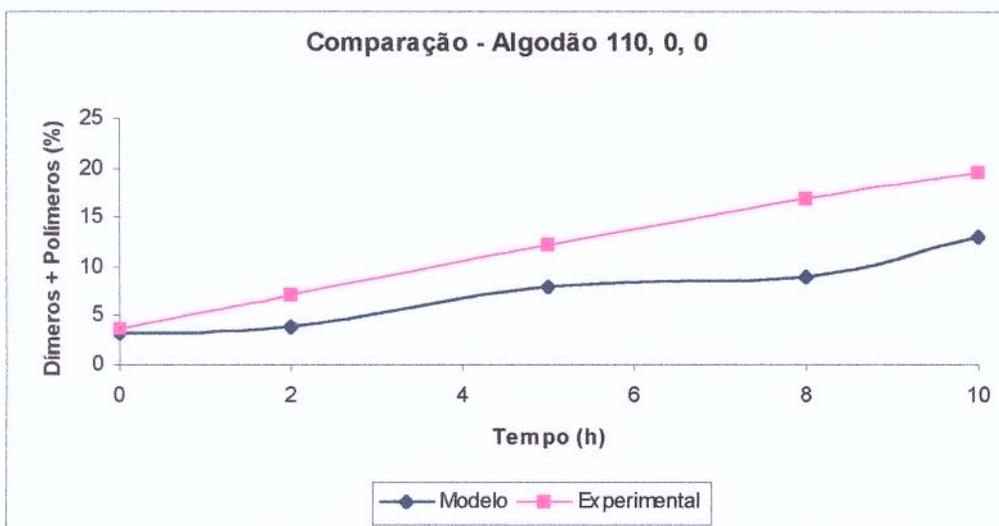
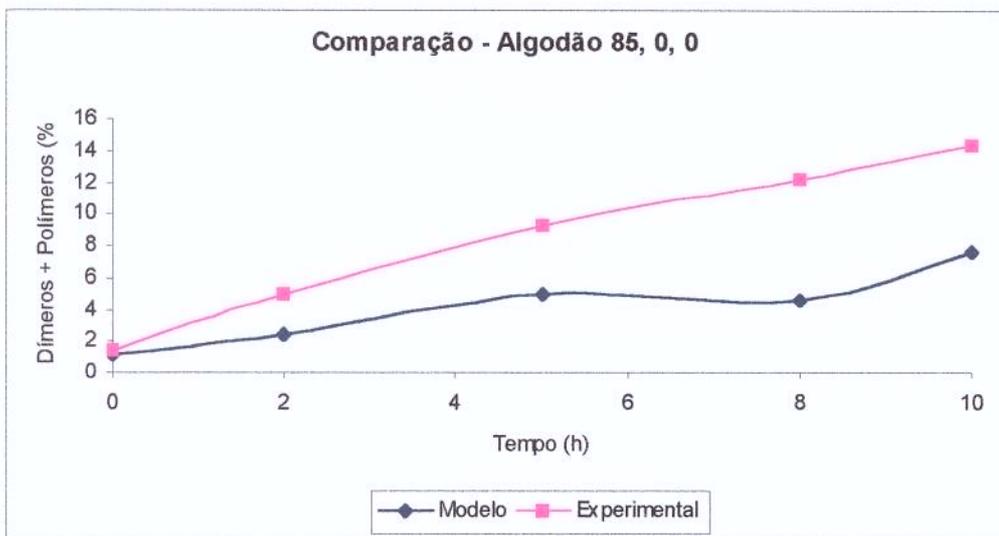
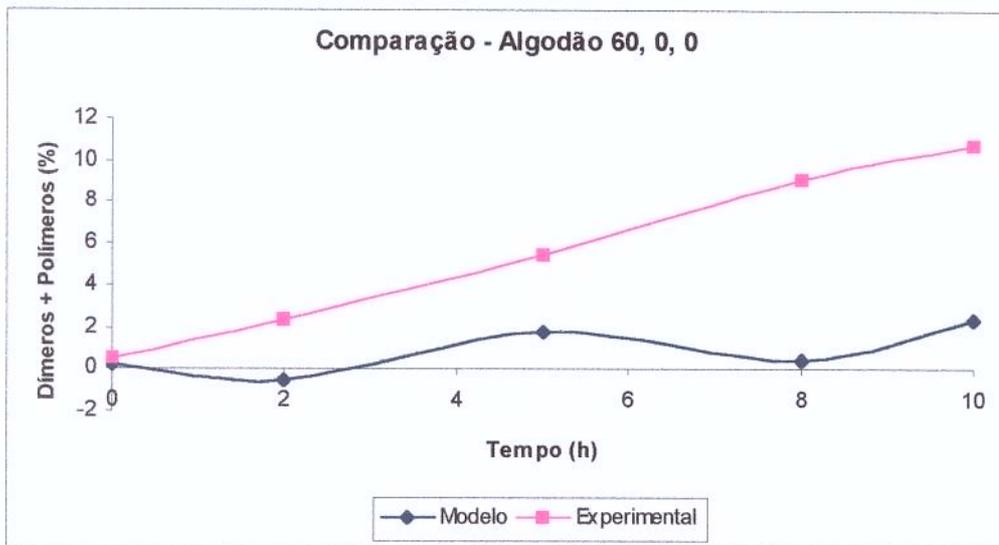


Figura 30 – Comparação entre os métodos estatístico e “clássico”

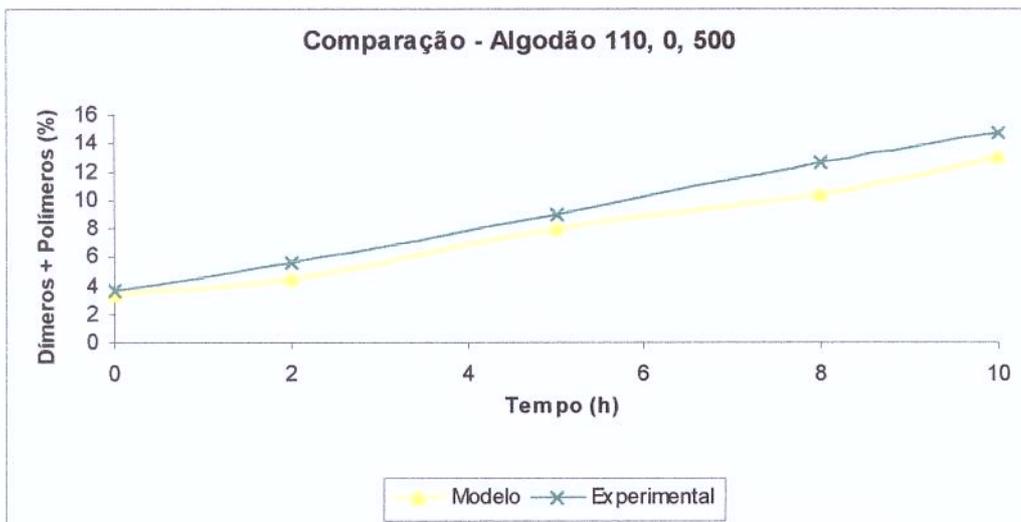
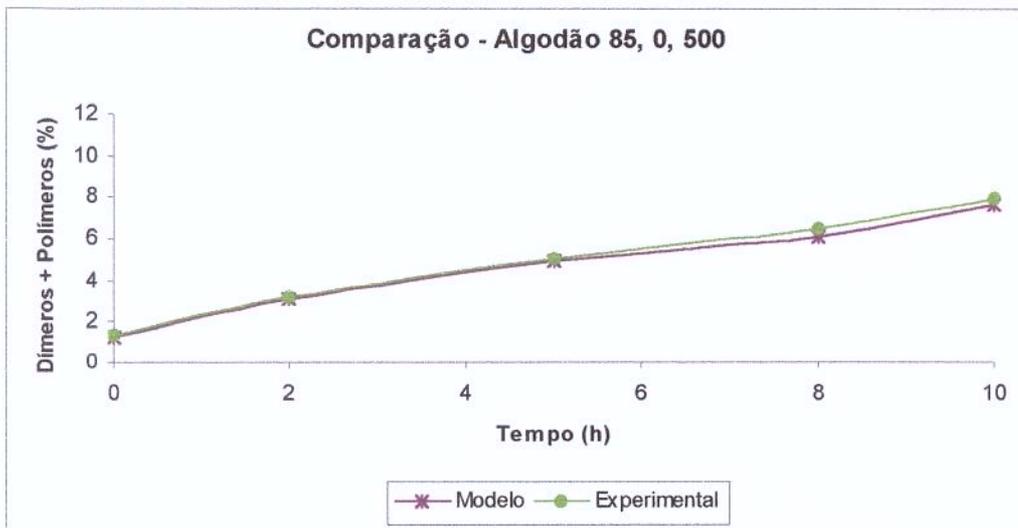
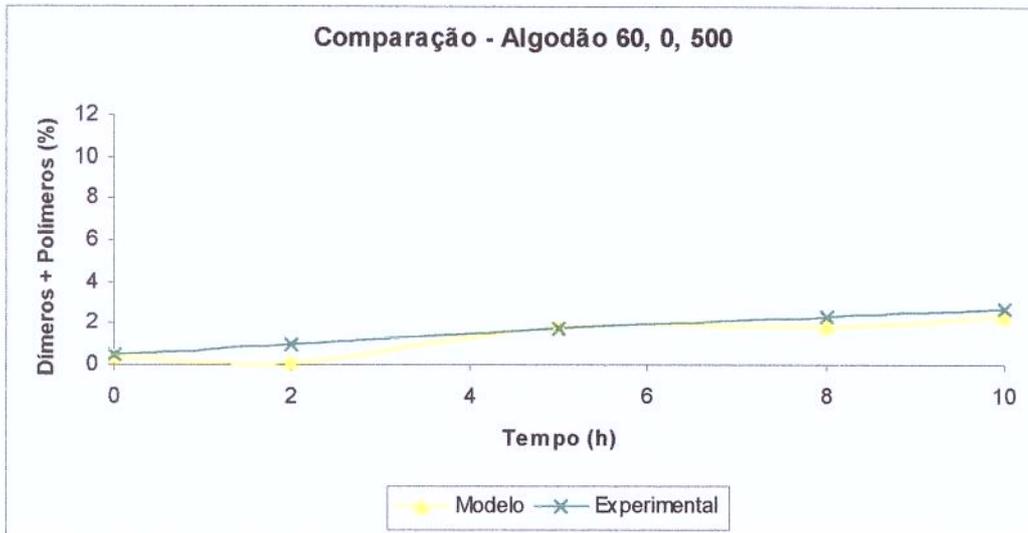


Figura 30 – Comparação entre os métodos estatístico e “clássico” (cont.)

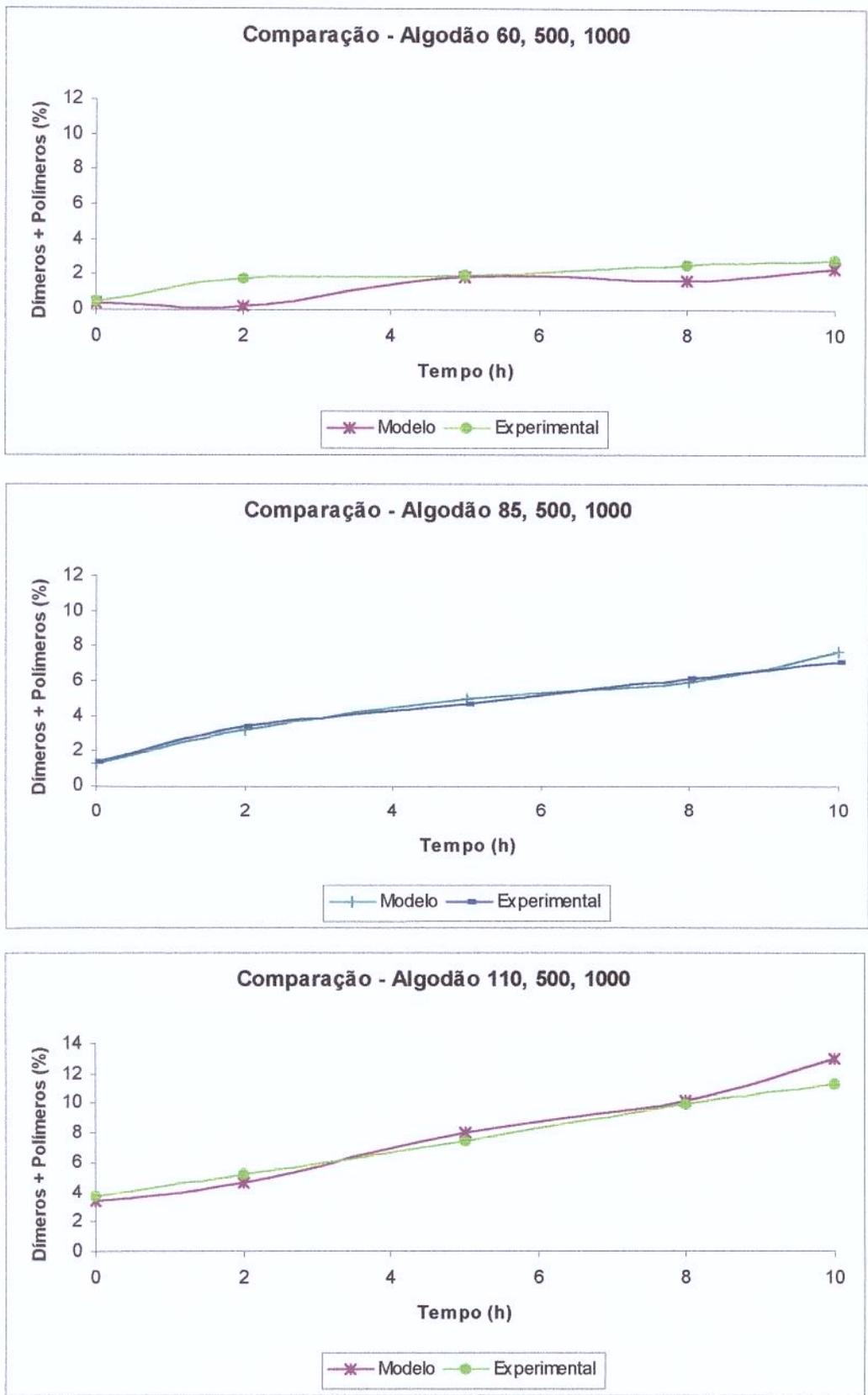


Figura 30 – Comparação entre os métodos estatístico e “clássico” (cont.)

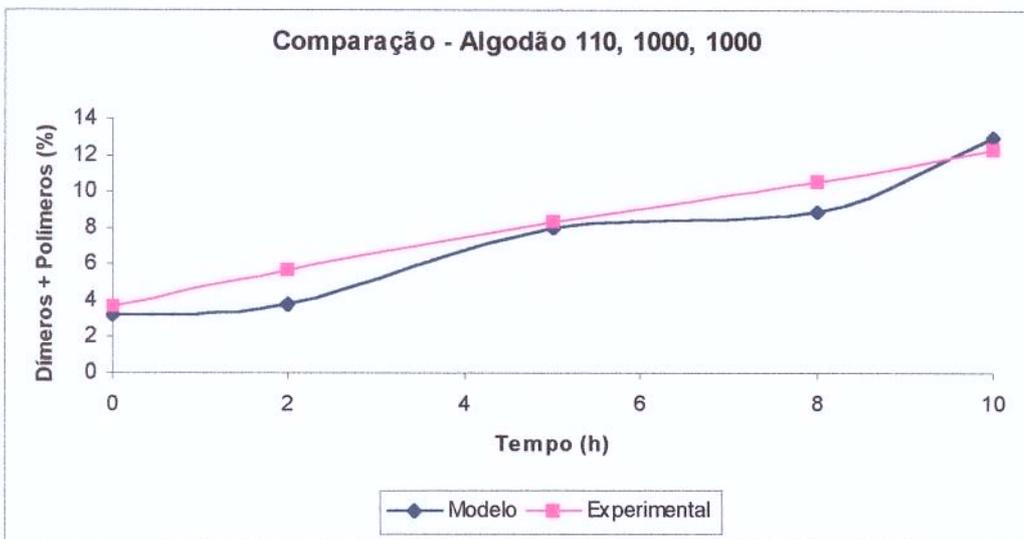
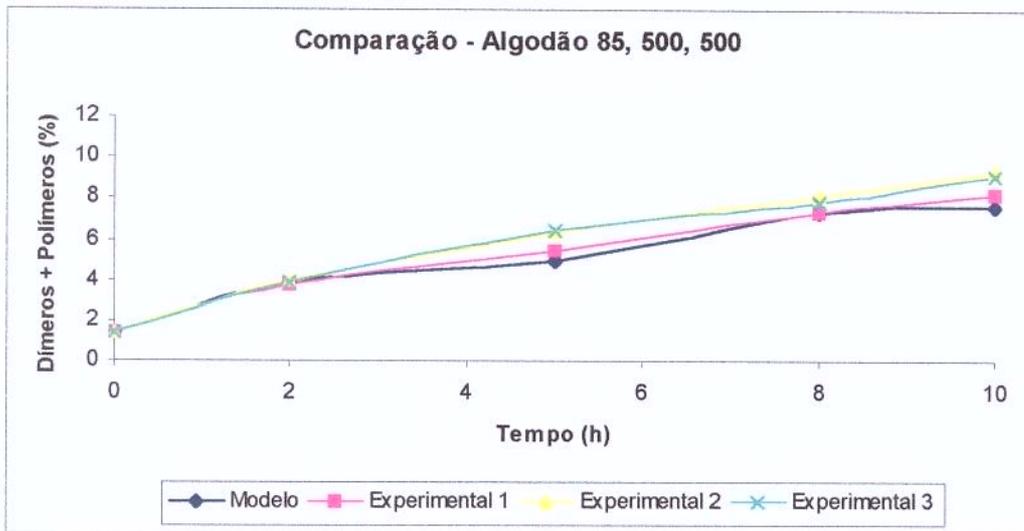


Figura 30 – Comparação entre os métodos estatístico e “clássico” (cont.)

Os dados e as curvas acima mostraram que foi possível obter resultados muito semelhantes para a evolução de dímeros e polímeros nas amostras de algodão tratadas com alumina e adicionadas de tocoferóis, submetidas à termoxidação, utilizando-se os modelos matemáticos obtidos através do planejamento estatístico utilizado e experimentalmente, exceto para as amostras sem a adição de tocoferóis.

6. Considerações Finais

Encontram-se abaixo resumidas as principais observações deste trabalho:

a) Na termoxidação dos “blends” de soja e de algodão originais e tratados com alumina:

- Quanto maior o índice de iodo (“blends” mais insaturados), maior a formação de dímeros e polímeros;
- Uma menor formação de dímeros e polímeros nos “blends” com seus tocoferóis originais, quando comparados aos tratados com alumina, sem tocoferóis;
- A degradação mais rápida de α e γ -tocoferóis que de β e δ -tocoferóis;
- A degradação mais rápida dos tocoferóis originais nos “blends” mais saturados, com menor índice de iodo.

b) Na termoxidação das amostras de soja e de algodão preparadas com α e δ -tocoferóis adicionados:

Soja (Planejamento Estatístico)

- A influência acentuada da redução do índice de iodo para melhorar as estabilidades oxidativa (aumentando a estabilidade Rancimat) e termoxidativa (reduzindo a formação de dímeros e polímeros e de compostos polares totais);
- A importância da adição de tocoferóis no aumento da estabilidade oxidativa, principalmente de δ -tocoferol;
- A importância da adição de tocoferóis na redução da formação de compostos de degradação térmica, embora a melhor combinação não se encontre na adição de teores elevados de ambos tocoferóis (i.e. a adição de 1000 mg/kg de α -tocoferol ou 1000 mg/kg de δ -tocoferol mostrou-se mais eficaz que a adição de 1000 mg/kg de α -tocoferol + 1000 mg/kg de δ -tocoferol);
- A degradação térmica de α e de δ -tocoferol foi mais acentuada nas amostras mais *insaturadas*, diferente do que ocorreu com os tocoferóis originais, exceto para teores mais baixos adicionados (< 200 mg/kg);
- A adição de δ -tocoferol não teve influência sobre a degradação de α -tocoferol, enquanto que a adição de α -tocoferol exerceu ação protetora sobre a degradação de δ -tocoferol.

Algodão (Planejamento Estatístico)

- A influência acentuada da redução do índice de iodo para melhorar as estabilidades oxidativa (aumentando a estabilidade Rancimat) e termoxidativa (reduzindo a formação de dímeros e polímeros e de compostos polares totais);
- A importância da adição de tocoferóis no aumento da estabilidade oxidativa;
- Apenas o índice de iodo influenciou a formação de dímeros e polímeros nas amostras de algodão, sendo que amostras mais insaturadas alcançaram teores mais elevados destes compostos após 10 h de termoxidação;
- Tanto o índice de iodo quanto a adição de tocoferóis influenciaram a formação de compostos polares totais, com menor formação destes compostos nas amostras com menores índices de iodo e maiores teores de tocoferóis adicionados;
- A degradação térmica de α -tocoferol foi mais acentuada nas amostras mais *insaturadas*, diferente do que ocorreu com os tocoferóis originais, exceto para teores mais baixos (< 150 mg/kg) deste tocoferol adicionado;
- A degradação térmica de δ -tocoferol foi mais acentuada nas amostras mais *insaturadas*, diferente do que ocorreu com os tocoferóis originais;
- A adição de α -tocoferol exerceu ação protetora sobre a degradação de δ -tocoferol.

Algodão (Ensaio Clássico)

- A influência da redução do índice de iodo para melhorar a estabilidade termoxidativa (reduzindo a formação de dímeros e polímeros);
- O efeito positivo da adição de tocoferóis na redução da formação de dímeros e polímeros durante a termoxidação, principalmente na amostra mais saturada;
- A melhor combinação de α e δ -tocoferol para retardar a formação de dímeros e polímeros não é clara. Sugere-se que δ -tocoferol seja melhor que α -tocoferol, e que concentrações muito elevadas dos dois tocoferóis não sejam necessariamente a melhor opção;
- A degradação de α -tocoferol é mais rápida que a de δ -tocoferol;
- Há indicações de uma ação protetora de α -tocoferol sobre δ -tocoferol;
- Aparentemente, há maior destruição dos tocoferóis na amostra mais *insaturada*, mas existem alguns pontos divergentes.

Comparação entre os métodos

- A comparação entre os métodos denominados estatístico e clássico neste trabalho, além dos desvios calculados entre os valores experimentais e aqueles obtidos através dos modelos estatísticos, permitiram concluir que o planejamento experimental e a metodologia de análise por superfície de resposta tem grande valor na racionalização de experimentos e na obtenção de uma grande quantidade de informações sobre o comportamento de óleos e gorduras submetidos à termoxidação.

7. Conclusões

De uma forma geral, quanto maior o grau de insaturação das gorduras, maior a formação de dímeros e polímeros e de compostos polares totais, e menor a estabilidade oxidativa, após 10 h de termoxidação. Os tocoferóis mostraram-se eficazes para reduzir a degradação térmica e oxidativa das gorduras, embora seu efeito tenha sido menor que o do índice de iodo nas faixas utilizadas. A melhor combinação de tocoferóis para reduzir os efeitos da termoxidação não foi necessariamente a dos teores mais elevados. Teores muito elevados dos tocoferóis adicionados mostraram indícios de ação pró-oxidante.

A destruição dos tocoferóis foi maior para α e γ que para β e δ -tocoferóis. A destruição dos tocoferóis originais, naturalmente presentes nos óleos e gorduras, foi maior nas gorduras mais saturadas, enquanto que a dos tocoferóis adicionados, em geral, foi maior nas gorduras mais insaturadas.

8. Referências Bibliográficas

ABIA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO.

Compêndio da Legislação de Alimentos: Consolidação das Normas e Padrões de Alimentos. 7ª rev. São Paulo, 1999. v.1

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS

VEGETAIS. Disponível em: <<http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 28 ago. 2001.

ALLEN, R.R. Hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, p.166-169, 1981.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4ª ed. Champaign, 1993 (com atualizações de 1996).

ARROYO, R.; CUESTA, C.; GARRIDO-POLONIO, C.; LOPEZ-VARELA, S.; SANCHEZ-MUNIZ, F.J. High performance size-exclusion chromatographic studies on polar components formed in sunflower oil used for frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.69, p.557, 1992.

BARRERA-ARELLANO, D. Estabilidade em óleos e gorduras. **Óleos e Grãos**, p.10-13, jul./ago., 1993.

BARRERA-ARELLANO, D.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. A simple procedure to evaluate the performance of fats and oils at frying temperatures. **Grasas y Aceites**, v.48, n.4, p.231-235, 1997.

BARRERA-ARELLANO, D.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. & DOBARGANES, M.C. Loss of tocopherols and formation of degradation

- compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.79, p.1-6, 1999.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1996. 299p.
- BELITZ, H.D. & GROSCH, W. Processing of fats and oils. In: BELITZ, H.D. & GROSCH, W. **Food chemistry**. Tradução de Prof. Dr. D. Hadziyev. Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. Cap.14, p.472-493.
- BILLEK, G.; GUHR, G. & WAIBEL, J. Quality assessment of used frying fats: a comparison of four methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.55, p.728-733, 1978.
- BLOCK, J.M. **Formulação de gorduras hidrogenadas através de redes neurais**. Campinas, 1997. 146p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BLUMENTHAL, M.M. A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying. **Food Technology**, v.45, n.2, p.68-71, 94, 1991.
- BOBBIO, F. & BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2ª ed. São Paulo: Editora Varela, 1989. 223p.
- BOKI, K.; WADA, T. & OHNO, S. Effect of filtration through activated carbons on peroxide, thiobarbituric acid and carbonyl values of autoxidized soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.68, n.8, p.561-565, 1991.
- BOSKOU, D. Stability of frying oils. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.D. **Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches**.

- Chichester: Ed. Ellis Horwood Ltd., 1988. p.174–182.
- BUCK, D.F. Antioxidants in soya oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, p.275-278, March, 1981.
- CARGILL FOODS. Gorduras vegetais hidrogenadas Cargill: dados técnicos, 1998.
- CARLSON, B.L. & TABACCHI, M.H. Frying oil deterioration and vitamin loss during foodservice operation. **Journal of Food Science**, v.51, n.1, p.218-221, 230, 1986.
- CARPENTER, A.P. Determination of tocopherols in vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.56, p.668-671, July, 1979.
- CHRYSAM, M.M. Table spreads and shortenings. In: APPLEWHITE, T.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New York: John Wiley & Sons, 1985. v.3, cap. 2, p.41-126.
- DOBARGANES, M.C. Frying fats: quality control. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON FATS, OILS AND OILSEEDS ANALYSIS, 21—22 November 2000, Rio de Janeiro. **Book of conferences**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2000a. p.29-45.
- DOBARGANES, M.C. Comunicação pessoal. 2000b.
- DOBARGANES, M.C. & MÁRQUEZ-RUIZ, G. Dimeric and higher oligomeric triglycerides. In: PERKINS, E.G. & ERICKSON, M.D. (Ed.) **Deep Frying: Chemistry, Nutrition and Practical Applications**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1996. p.89-111.
- DOBARGANES, M.C. & MÁRQUEZ-RUIZ, G. Calidad de las grasas de fritura en el sector de restauración de Andalucía. **Grasas y Aceites**, v.46, p.115-120,

1995.

DOBARGANES, M.C. & MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v.49, n.3-4, p.331-335, 1998.

DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. Fatty acid composition: a useful tool for the determination of alteration level in heated fats. **Revue Française des Corps Gras**, 35e année, n.2, p.67-70, 1988.

DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. Systematic evaluation of heated fats based on quantitative analytical methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.65, n.1, p.101-105, 1988.

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 Science Technology**, v.90, p.308-311, 1988.

DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, n.4, p.678-681, 1993.

DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; BERDEAUX, O & VELASCO, J. Determination of oxidation compounds and oligomers by chromatographic techniques. In: BOSKOU, D. & ELMADFA, I. **Frying of food: oxidation, nutrient and non-nutrient antioxidants, biologically active compounds and high temperatures**. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 1999. Cap. 6, p. 143-161.

DRUZIAN, J.L.; INHAMUNS, A.J.; 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**, v.48, n.3, p.148-153, 1997.
- DU PLESSIS, L.M.; VAN TWISK, P.; VAN NIEKERK, P.J.; STEYN, M. Evaluation of peanut and cottonseed oils for deep-frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, p.575-578, May, 1981.
- DUBINSKY, E. Productos hidrogenados: producción y especificaciones. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, p.192-203, junio, 1995.
- DUBINSKY, E. Utilización de antioxidantes en aceites y grasas. **Aceites y Grasas**, Buenos Aires, p.191-199, junio, 2000.
- EDVARSON, J. & IRANDOUST, S. Hydrogenation plants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.3, p.235-242, 1994.
- ERICKSON, D.R. Degumming and lecithin processing and utilization. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995a. Cap. 10, p. 174-183.
- ERICKSON, D.R. Neutralization. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995b. Cap. 11, p. 184-202.
- ERICKSON, D.R. Bleaching/ Adsorption Treatment. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995b. Cap. 12, p. 203-217.
- ERICKSON, D.R. & ERICKSON, M.D. Hydrogenation and base stock formulation

- procedures. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995. Cap. 13, p. 218-238.
- ERICKSON, D.R. & LIST, G.R. Storage, handling, and stabilization of edible fats and oils. In: APPLEWHITE, T.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New York: John Wiley & Sons, 1985. v.3, cap. 6, p.273-309.
- FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Statistical Databases. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 18 out. 2001.
- FIRESTONE, D.; STIER, R.F.; BLUMENTHAL, M.M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technology**, v.45, p.90-94, 1991.
- FRANKEL, E.N.; WARNER, K.; MOULTON, K.J. Effects of hydrogenation and additives on cooking oil performance of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.62, p.1354, 1985.
- FRITSCH, C.W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, p.272-274, n.3, 1981.
- GARIBAY M., I. Practical features in soybean oil hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, n.3, p.201-203, 1981.
- GERE, A. Studies of the changes in edible fats during heating and frying. **Die Nahrung**, v.26, n.6, p.923-932, 1982.
- GERTZ, C. Chromatographic methods in the investigations of deep-frying fats. **Fette Seifen Anstrichmittel**, v.88, p.475-480, 1986.
- GORDON, M.H. & KOURIMSKA, L. The effects of antioxidants on changes in oils during heating and deep frying. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.68, p.347, 1995.

- GUNSTONE, F.D. Movements towards tailor-made fats. **Progress in Lipid Research**, v.37, n.5, p.277-305, 1998.
- GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, B.P. **The Lipid Handbook**. 2^a ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551p.
- GUPTA, M.K. Processing to improve soybean oil quality. **Inform**, Champaign, v.4, n.11, p.1267-1272, 1993.
- GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO, R. & DOBARGANES, M.C. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.D. **Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches**. Chichester: Ed. Ellis Horwood Ltd., 1988. p.141-154.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.
Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/ibge/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa062001.shtm>>. Acesso em: 21 ago. 2001.
- INSTITUTE OF SHORTENING AND EDIBLE OILS, INC. **Food fats and oils**. 7^a ed. Washington, D.C., 1994.
- IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY.
Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. 7^a ed.
Oxford: Pergamon Press, 1992. 1^o suplemento.
- JOHNSON, L. A. Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils. In: AKOH, C.C. & MIN, D.B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. cap. 8, p.181-228.
- JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetil polisiloxano em termoxidação e frituras**. Campinas, 1996. 150p.

Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

JORGE, N.; GUARALDO GONÇALVES, L.A.; DOBARGANES, M.C. Influence of fatty acid composition on the formation of polar glycerides and polar fatty acids in sunflower oils heated at frying temperatures. **Grasas y Aceites**, v.48, n.1, p.17-24, 1997.

JORGE, N.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; MARTÍN-POLVILLO, M.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V. & DOBARGANES, M.C. Influence of dimethylpolysilozane addition to edible oils: dependence on the main variables of the frying process. **Grasas y Aceites**, v.47, n.1-2, p.14-19, 1996a.

JORGE, N.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; MARTÍN-POLVILLO, M.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V. & DOBARGANES, M.C. Influence of dimethylpolysilozane addition to frying oils: performance of sunflower oil in discontinuous and continuous laboratory frying. **Grasas y Aceites**, v.47, n.1-2, p.20-25, 1996b.

KAMAL-ELDIN, A. & APPELQVIST, L. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, v.31, p.671-701, 1996.

KHURI, A.I. & CORNELL, J.A. **Response surfaces: design and analyses**. 2^a edição. New York: Marcel Dekker, 1987. 410p.

KIKUGAWA, K.T.; NAKAHARA, T.; TANAKA, M. A sensitive test to evaluate antioxidants in oils and fatty esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, n.6, p.862-864, June, 1987.

KIMOTO, W.I.; ELLIS, R.; WASSERMAN, A.E.; OLTJEN, R. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.51, p.401-403, 1974.

KING, C.C.; CAMIRE, M.E. & ORTHOEFER, F. Cottonseed oil as a frying

- medium. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.66, n.2, 192-195, 1989.
- LUMLEY, I.D. Polar compounds in heated oils. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.D. **Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches**. Chichester: Ed. Ellis Horwood Ltd., 1988. p.166-182.
- MAEDA. Especificações de gorduras vegetais hidrogenadas, 1998.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G.; TASIOULA-MARGARI, M.; DOBARGANES, M.C. Quantitation and distribution of altered fatty acids in frying fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72, n.10, p.1171-1176, 1995.
- MÁRQUEZ-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 monostearin as internal standard. **Journal of Chromatography A**, v.749, p.55-60, 1996.
- MASSON, L.; ROBERT, P.; ROMERO, N.; IZAURIETA, M.; VALENZUELA, S.; ORTIZ, J. & DOBARGANES, M.C. Comportamiento de aceites poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. **Grasas y Aceites**, v.48, p.273-281, 1997.
- MATTIL, K.F. Deodorization. In: SWERN, D. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 3ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1964. p.898-930.
- MIYAGAWA, K.; HIRAI, K.; TAKEZOE, R. Tocopherol and fluorescence levels in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.68, n.3, p.163-166, Mar., 1991.

- MORETTI, R.B. **Desenvolvimento de uma gordura para pré-fritura, de alto desempenho, à base de óleo de soja.** Campinas, 1997. 97p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- MORTON, I.D. Geography and history of the frying process. **Grasas y Aceites**, v.49, n.3-4, p.247-249, 1998.
- NAGUIB-MOSTAFA, A. & DE MAN, J.M. Polymorphism of hydrogenated canola oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.62, p.756-759, 1985.
- NPCA – NATIONAL COTTONSEED PRODUCTS ASSOCIATION. Cottonseed oil: naturally the right choice. Disponível em: <<http://www.cottonseed.com>>. Acesso em: 13 out. 2001a.
- NPCA – NATIONAL COTTONSEED PRODUCTS ASSOCIATION. Cottonseed oil. Disponível em: <<http://www.cottonseed.com/publications/csobro.htm>>. Acesso em: 13 out. 2001b.
- NPCA – NATIONAL COTTONSEED PRODUCTS ASSOCIATION. Composition of fats and oils. Disponível em: <<http://www.cottonseed.com/guidetoedibleoils/composition.htm>>. Acesso em: 13 out. 2001c.
- PATTERSON, H.B.W. **Hydrogenation of fats and oils.** Barking, Essex, Inglaterra: Applied Science Publishers Ltd., 1983. 310p.
- PAUL, S. & MITTAL, G.S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.37, n.7, p.635-662, 1997.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. Alteración de grasas usadas en fritura. I. Comportamiento de aceites de

- oliva y girasol en freidoras domésticas. **Grasas y Aceites**, v.38, n.5, p.307-312, 1987.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; GUINDA, A.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. Alteración de grasas usadas en fritura. II. Variables que influyen en el proceso en continuo y análisis real en freidoras industriales. **Grasas y Aceites**, v.39, n.1, p.39-43, 1988a.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; SALGADO RAPOSO, A.; DOBARGANES, M.C. Alteración de grasas usadas en fritura. III. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación. **Grasas y Aceites**, v.39, n.2, p.72-76, 1988b.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V. & DOBARGANES, M.C. Lipid changes during frying of frozen pre-fried foods. **Journal of Food Science**, v.56, p.1644-1648, 1992.
- PERKINS, E.G. Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. **Food Technology**, v.21, p.125, 1967.
- PERKINS, E.G. The analysis of frying fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.65, n.4, p.520, 1988.
- PERRIN, J.L.; REDERO, F.; PREVOT, A. Dosage rapide des polymères de triglycérides par chromatographie d'exclusion. **Revue Française des Corps Gras**, v.31, p.131-134, 1984.
- PERRIN, J.L.; PERFETTI, P.; DIMITRIADES, C. & NAUDET, M. Étude analytique approfondie d'huiles chauffées. I. Techniques analytiques et essais préliminaires. **Revue Française des Corps Gras**, v.32, p.151-158, 1985.
- REISCHE, D.W.; LILLIARD, D.A.; EITENMILLER, R.R. Antioxidants. In: AKOH,

- C.C. & MIN, D.B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. cap. 16, p. 423-448.
- ROJO, J. & PERKINS, E. Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, p.414-421, 1987.
- ROSSELL, J.B. Industrial frying process. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.49, n.3-4, p.282-295, 1998.
- RUIZ-MÉNDEZ, M.V. **Modificaciones producidas durante el proceso de refinación de los aceites comestibles**. Sevilla, 1993. Tesis (Doctoral en Ciencias Químicas) – Facultad de Química, Universidad de Sevilla.
- SÉBÉDIO, J.-L.; GRANDGIRARD, A.; SEPTIER, C.; PREVOST, J. State of degradation of some frying oils from restaurants. **Revue Française des Corps Gras**, v.34, p.15-20, 1987.
- SÉBÉDIO, J.-L.; KAITARANTA, J.; GRANDGIRARD, A. & MALKKI, Y. Quality assessment of industrial prefried French fries. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.68, p.299-302, 1991.
- SHAHIDI, F. & WANASUNDARA, U.N. Methods for measuring oxidative rancidity in fats and oils. In: AKOH, C.C. & MIN, D.B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. cap. 14, p.377-396.
- SLEETER, R.T. Effects of processing on quality of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.58, n.3, p.239-247, 1981.
- SNYDER, J.M.; FRANKEL, E.N.; WARNER, K. Headspace volatile analysis to evaluate oxidative and thermal stability of soybean oil. Effect of hydrogenation and additives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.63, p.1055,

1986.

SONNTAG, N.O.V. Structure and composition of fats and oils. In: SWERN, D. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1979a. v.1, cap. 1, p.1-98.

SONNTAG, N.O.V. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: SWERN, D. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1979b. v.1, cap. 6, p.289-477.

STEVENSON, S.G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N.A.M. Quality control in the use of deep frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, n.6, p.1102-1108, 1984.

TASIOULA-MARGARI, M.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. Fractionation of oligomeric triacylglycerides and the relation to rejection limits for used frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.11, p.1579-1584, 1996.

TIAN, L.L. & WHITE, P.J. Antipolymerization activity of oat extract in soybean and cottonseed oils under frying conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.10, p.1087-1094, 1994.

TRUJILLO, J. **Gorduras de alta performance para a indústria alimentícia**. Apresentação no Seminário "Inovações tecnológicas na indústria de óleos e gorduras" – Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras – SBOG. Campinas, 16/10/2001.

WALTKING, A.E. & WESSELS, H. Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.64, p.1329-1330, 1981.

- WARNER, K. Chemistry of frying fats. In: AKOH, C.C. & MIN, D.B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. cap. 7, p. 167-180.
- WARNER, K.; MOUNTS, T.L.; KWOLEK, W.F. Effects of antioxidants, methyl silicone, and hydrogenation on room odor of soybean cooking oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.62, p.1483, 1985.
- WARNER, K.; ORR, P.; PARROT, L. & GLYNN, M. Effect of frying oils composition on potato chip stability. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.71, n.11, p.1117-1121, 1994.
- WEISS, T.J. **Food oils and their uses**. 2^a ed. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1983. 310p.
- WESSELS, H. Determination of polar compounds in frying fats. **Pure and Applied Chemistry**, v.55, p.1381, 1983.
- WHITE, P.J. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. **Food Technology**, v.45, n.2, p.75-80, 1991.
- WIEDERMANN, L.H. Degumming, refining and bleaching soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.58, n.3, p.159-165, 1981.
- WILKE DE SOUZA, S.M. **Termoxidação de gorduras animais**. Campinas, 2001. 79p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- WITTE, N.H. Soybean meal processing and utilization. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995. Cap.7, p. 93-116.
- WOERFEL, J.B. Extraction. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of**

- Soybean Processing and Utilization.** Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995. Cap. 6, p. 65-92.
- WOLF, J.P.; MORDRET, F.X.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polymerized triacylglycerides in oils and fats by high performance liquid chromatography. **Pure and Applied Chemistry**, v.63, p.1163-1171, 1991.
- YOSHIDA, H.; TATSUMI, M. & KAJIMOTO, G. Relationship between oxidative stability of vitamin E and production of fatty acids in oils during microwave heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.68, n.8, p.566-570, 1991.
- YOSHIDA, H.; KONDO, I.; KAJIMOTO, G. Participation of free fatty acids in the oxidation of purified soybean oil during microwave heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.69, p.1136-1140, 1992a.
- YOSHIDA, H.; TATSUMI, M.; KAJIMOTO, G. Influence of fatty acids on the tocopherol stability of vegetable oils during microwave heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.69, n.2, p.119-125, 1992b.
- YOSHIDA, H.; KAJIMOTO, G. & EMURA, S. Antioxidant effects of d-tocopherols at different concentrations in oils during microwave heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.10, p.989-995, 1993.
- YUKI, E. & ISHIKAWA, Y. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.53, p.673-676, 1976.
- ZEHNDER, C.T. Deodorization. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization.** Champaign: AOCS Press and St. Louis: United Soybean Board, 1995. Cap.14, p. 239-257.
- ZWOBADA, F. Additives and edible oils. Influence on quality. **Revue Française**

des Corps Gras, v.26, p.435-440, 1979.