



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA DE NUTRIÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ALIMENTOS, NUTRIÇÃO E SAÚDE

MARIANA MELO COSTA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE AZEITES DE DENDÊ BRUTO (*Elaeis guineensis*) SUBMETIDOS À TERMOXIDAÇÃO

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Deusdélia Teixeira de Almeida

SALVADOR, BA

2015

MARIANA MELO COSTA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE AZEITES DE DENDÊ BRUTO (*Elaeis guineensis*) SUBMETIDOS À TERMOXIDAÇÃO

Trabalho de conclusão apresentado, sob a forma de artigo científico, ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos Nutrição e Saúde da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Deusdélia Teixeira de Almeida

SALVADOR, BA.

2015

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca das Escolas de Enfermagem e Nutrição, SIBI - UFBA.

Costa, Mariana Melo

Caracterização físico química de azeites de dendê bruto (*Elaeis guineensis*) submetidos à termoxidação Mariana Melo Costa - Salvador, 2015.

Orientadora: Profa. Dra Deusdélia Teixeira de Almeida.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Escola de Nutrição, 2015.

1. Azeite de dendê bruto. 2. Fritura por imersão. 3. Termoxidação.

I. Almeida, Deusdélia Teixeira de. II. Universidade Federal da Bahia. Escola de Nutrição. III. Título.

MARIANA MELO COSTA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE AZEITES DE DENDÊ BRUTO (*Elaeis guineensis*) SUBMETIDOS À TERMOXIDAÇÃO

Trabalho de conclusão apresentado, sob a forma de artigos científicos, ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos Nutrição e Saúde da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre.

BANCA EXAMINADORA

Dr^a Clícia Maria de Jesus Benevides – UNEB/BA

Dr^a. Mariângela Vieira Lopes Silva – UNEB/BA

Prof^a Dra. Deusdélia Teixeira de Almeida (orientadora) - UFBA

Data da aprovação: Salvador, 27 de agosto de 2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por sempre guiar meus passos, iluminar e abençoar a minha vida e por me fazer forte e persistente para superar os momentos difíceis. Agradeço a minha mãe Sandra, tão batalhadora e guerreira, por todo amor que me dá, pelos ensinamentos de vida, por estar sempre ao meu lado, me incentivando e apoiando em cada nova etapa. Ao meu pai Marilton, que apesar de não estar mais aqui, tenho certeza que continua olhando por mim em todos os momentos. Aos meus irmãos, Nina, Marisa e Júnior e cunhado Adriano, por sempre se fazerem presentes, me ajudando nesta longa caminhada de estudante! Aos meus sobrinhos, João e Bazinha, por todo o carinho e por serem uma alegria e motivação em minha vida. A Geovana, por todo companheirismo, dedicação e incentivo, que mesmo passando momentos difíceis esteve e está sempre ao meu lado!

Agradeço imensamente a Prof.^a Délia por toda a orientação, pela confiança e estímulo em meu trabalho, por me proporcionar grandes oportunidades, por todos os ensinamentos acadêmicos e de vida e acima de tudo pela sincera e recíproca amizade! Agradeço também a Prof.² Dalva, por toda a atenção, ajuda e incentivo que me dá e pela oportunidade em trabalhar com Prof.^a Délia!

À Miriam, Conceição e Enoque por todo o apoio e torcida, mas principalmente por serem amigos tão especiais pra mim!

À Dr.^a Neuza Jorge e sua aluna Maria Moreno Luzia (UNESP) pela grande colaboração na análise de tocoferóis deste trabalho

Às queridas Thais, Sabrina, Carol, Maiara, Talita, Letícia, Leilah, Camila, Cintia e Jéssica por todo trabalho em equipe, pelo empenho nas longas horas no laboratório, inclusive nas férias, pela dedicação e comprometimento. Por todo apoio e incentivo que sempre me deram.

A todos vocês muito obrigada!!!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12

PARTE I: PROJETO DE PESQUISA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE AZEITES DE DENDÊ BRUTO (<i>Elaeis guineensis</i>) SUBMETIDOS À TERMOXIDAÇÃO	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	15
2.1 O dendê.....	15
2.2 Produção do azeite de dendê bruto	16
2.3 Caracterização físico química do azeite de dendê.....	18
2.4 A fritura por imersão e os óleos	21
2.5 Legislação e óleos brutos utilizados em frituras	23
3 OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo Geral	24
3.2 Objetivos Específicos	24
4 CONSIDERAÇÕES TEÓRICO METODOLÓGICAS	24
4.1 Seleção e tamanho da amostra.....	25
4.2 Experimento de termoxidação.....	25
4.3 Análises do azeite de dendê bruto	26
4.3.1 Índice de acidez	26
4.3.2 Índice de peróxidos.....	26
4.3.3 Cor	26
4.3.4 Carotenoides Totais	27
4.3.5 Composição em ácidos graxos	27
4.3.6 Tocoferóis.....	28
4.4 Análises estatísticas	28
5 CRONOGRAMA	29
6 REFERÊNCIAS	30

PARTE II: ARTIGO

Caracterização físico química de azeites de dendê bruto (<i>elaeis guineensis</i>) submetidos à termoxidação	35
RESUMO	36
ABSTRACT	37
1 INTRODUÇÃO	38
2 MATERIAL E MÉTODOS	39
2.1 Caracterização e tamanho da amostra	39
2.2 Experimento de termoxidação	39
2.3 Análises físico-químicas	40
2.3.1 Índice de acidez	40
2.3.2 Índice de peróxidos	40
2.3.3 Carotenoides totais	40
2.3.4 Cor	40
2.3.5 Tocoferóis	41
2.3.6. Perfil de ácidos graxos	41
2.4 Análise estatística	42
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
5 REFERÊNCIAS	55

LISTA DE QUADROS E FIGURAS

PARTE I: PROJETO DE PESQUISA

Figura 1: Etapas de extração do azeite de dendê através de diferentes processamentos 18

LISTA DE TABELAS

PARTE 1: PROJETO DE PESQUISA

Tabela 1: Teores de Tocoferóis e Tocotrienóis (mg/kg) no Óleo de Palma 20

PARTE 2: ARTIGO

Tabela 1. Média dos teores de índice de acidez (% oleico), índice de peróxido (meq O₂/kg) e carotenoides totais (µg/g) de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C 44

Tabela 2. Médias dos parâmetros CIELab de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C 47

Tabela 3. Composição de tocoferóis (mg/kg) de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C 49

Tabela 4. Perfil de ácidos graxos (%) de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C 52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADB	Azeite de dendê bruto
ADBA	Azeite de dendê bruto artesanal
ADBI	Azeite de dendê bruto semi-industrial
ADBIP	Azeite de dendê bruto industrial
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	Do inglês <i>American Oil Chemists Society</i>
CEPLAC	Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira
CG	Cromatografia gasosa
CT	Carotenoides totais
DIC	Detector de ionização de chama
He	Gás hélio
IA	Índice de acidez
IP	Índice de peróxido
IPHAN	Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional
LD	Limite de detecção
MUFA	Do inglês <i>monounsaturated fatty acids</i>
PUFAs	Do inglês <i>polyunsaturated fatty acids</i>
SFA	Do inglês <i>saturated fatty acids</i>
SPSS	Statistical Product and Service Solutions
TT	Tocoferóis totais
USFA	Do inglês <i>unsaturated fatty acids</i>

APRESENTAÇÃO

O azeite de dendê, ou óleo de palma como é conhecido internacionalmente, consiste em um óleo vegetal, extraído do mesocarpo do fruto da palmeira *Elaeis guineensis*. No Brasil o cultivo da palma oleaginosa, bem como a extração do azeite foi introduzido durante o período da escravidão africana, no século XIV. Destaca-se que a forma bruta do referido óleo é consumido apenas no Brasil e na África.

O azeite de dendê bruto (ADB) é bastante utilizado na gastronomia baiana (Salvador e Recôncavo), sendo ingrediente indispensável à fritura do acarajé. Entretanto, ainda são escassos os estudos sobre os processos degradativos sofrido pelo ADB durante a fritura. Trata-se de um importante campo de estudo, uma vez que quando mal conduzido o processo de fritura pode levar a produção de substâncias tóxicas a saúde e não há, hoje no Brasil, legislação específica para óleos submetidos a estes processos, principalmente em se tratando de óleos não refinados.

Assim, visando garantir a segurança do ponto de vista alimentar e nutricional, faz-se necessário o monitoramento adequado e o estabelecimento de regulamentações ou leis específicas brasileiras, para óleos submetidos a processos de fritura, principalmente em sua forma bruta. Deste modo, buscando colaborar com esta necessidade, mais especificamente em relação ao consumo de ADB, desenvolveu-se este trabalho. Além disso, este visará responder a seguinte questão: “Como se comportam, físico quimicamente, azeites de dendê bruto produzidos de modo artesanal, semi-industrial e industrial, em relação às alterações termoxidativas que ocorrem no decorrer do tempo a que estes são submetidos?”.

Neste volume serão apresentados um artigo científicos e um projeto de pesquisa.

RESUMO

O azeite de dendê bruto (ADB) é ingrediente símbolo da gastronomia baiana e indispensável para a fritura por imersão do acarajé, patrimônio imaterial do Brasil. A inadequada condução do processo de fritura acelera as reações oxidativas dos óleos, alterando a qualidade dos mesmos. O **objetivo** deste trabalho foi avaliar o efeito da termoxidação sobre diferentes tipos de azeites de dendê brutos. **Metodologia:** foram coletados azeite de dendê bruto artesanal (ADBA), semi-industrial (ADBI) e industrial (ADBIP), submetidos à termoxidação no Rancimat a 180 °C, sem fluxo de ar, com os frascos mantidos abertos, nos tempos de 0, 1, 5 e 10 h, e analisados os parâmetros índice de acidez (IA; % oleico), índice de peróxido (IP; meq O₂/kg) cor (CIELab), carotenoides totais (CT; µg/g), teores de os tocoferóis (TT; mg/kg) e perfil de ácidos graxos (%). **Resultados:** as amostras de ADBA, ADBI e ADBIP analisadas apresentaram valores de IA variando de 2,41 a 3,06 % oleico e IP entre 1,63-9,92 mEq/kg, não excedendo, os limites recomendados pelo CODEX 210. ADBI, ADBIP e ADBA, iniciais (0h), apresentaram teores de CT de 750,57 µg/g, 671,97 µg/g e 487,70 µg/g, respectivamente e estes foram reduzidos em sua totalidade após 5 horas de aquecimento. A perda dos CT repercutiu na diminuição da cor avermelhada, representada pelo aumento do ângulo de tonalidade (h_{ab}), em todos os óleos analisados. Foram identificados α , γ - δ -tocoferol, em todos os óleos e β -tocoferol apenas no ADBI. ADBIP apresentou os maiores teores de TT seguido do ADBI e ADBA (230,28, 182,81 e 154,81 mg/kg, respectivamente). β -tocoferol foi degradado totalmente com 1h de aquecimento e γ - e δ tocoferol não foram detectados em nenhum dos ADB's a partir das 5 h. Ao final de 10h de aquecimento, ADBIP foi o que apresentou menor redução destas moléculas seguido do ADBI e ADBA (84%, 85% e 89%). Os principais ácidos graxos identificados nos ADB's foram o palmítico (C16:0 35,99-39,63%), esteárico (C18:0, 4,64-5,86%), oleico (C18:1, 40,56-45,81%) e linoleico (C18:2, 9,95-11,75%). Com o aquecimento observou-se elevação nos teores de ácidos graxos saturados (2,4; 4,52 e 2,6%) e reduções dos poli e insaturados 13,7; 17,4 e 12,5% e 2,2; 3,28 e 2,2%) respectivamente para ADBA, ADBI e ADBIP. Além disso, observou-se em todos os óleos que a relação C18: 2 / C16: 0 diminuiu durante o aquecimento (16,7; 18,7 e 16,0%, respectivamente) **Conclusões:** O processo de termoxidação, a que foram submetidos estes óleos, afetou todos os parâmetros analisados, com redução nos teores de carotenoides totais, tonalidade, tocoferóis e ácidos graxos insaturados e elevação do teor de ácidos graxos saturados. Destaca-se que em 5h de aquecimento estas alterações foram mais intensas, com destaque para a perda total de carotenoides e γ - e δ -tocoferóis. Em relação ao tipo do ADB e sua resposta ao processo de termoxidação, o ADBIP quando comparado aos demais, apresentou as menores alterações nos teores de tocoferóis e ácidos graxos.

Palavras chave: azeites de dendê bruto, carotenoides totais, cor, termoxidação, tocoferóis

ABSTRACT

Crude palm oil (ADB) is ingredient symbol of Bahian cuisine and indispensable for deep frying of the akara, intangible heritage of Brazil. Improper conduct of frying process accelerates the oxidative reactions of oils by changing their quality. The objective of this study was to evaluate the effect of thermoxidation in total carotenoids content, color, tocopherols, free fatty acid, peroxide value and fatty acid profile in crude palm oil at different times. **Methodology:** crude palm oil were collected artisanal (ADBA), semi-industrial (ADBI) and industrial (ADBIP). These were submitted to the thermoxidation in Rancimat at 180 ° C without airflow, with open bottles kept, in the 0 , 1, 5 and 10 h and analyzed parameters acidity index (IA, % oleic), peroxide value (PV; mEq /kg) color (CIELab), carotenoids (CT; µg/g), content of the tocopherols (TT; mg/kg) by HPLC and fatty acid profile by CG.. **Results:** ADBA, ADBI and ADBIP samples analyzed exhibited IA values ranging from 2.41 to 3.06% oleic, not exceeding recommended (5%) as well as the IP that ranged 1.63 to 9.92 mEq/kg not exceeding the recommended limit of 15 meq/kg. Initial ADBI, ADBIP and ADBA (0h) showed CT levels of 750.57 mg/g, 671.97 mg/g and 487.70 mg /g, respectively, and these reduced were in its entirety after 5 hours of heating. The loss of CT reflected in the decrease of red color, represented by the increase in hue angle (hab) for all oils. Have been identified α , γ - δ - tocopherol in all oils and only the β -tocopherol in ADBI. ADBIP showed the highest TT teorores followed by ADBI and ADBIP (230.28, 182.81 and 154.81 mg / kg, respectively). β -tocopherol was totally degraded with 1h heating and γ - and δ tocopherol were not detected in any of ADB's with 5 h. At the end of 10h of heating, ADBIP showed the smallest reduction followed by ADBI and ADBA (84%, 85% and 89%). The major fatty acids identified in ADB's were palmitic (C16: 0 35.99 to 39.63%), stearic (C18: 0, from 4.64 to 5.86%), oleic (C18: 1 40,56- 45.81%) and linoleic (C18: 2, 9.95 to 11.75%). With the warming observed elevation in the levels of saturated fatty acids (2.4, 4.52 and 2.6%) and reductions in poly and unsaturated (13.7; 17.4 and 12,5% and 2.2; 3.28 and 2.2%) respectively for ADBA, ADBI and ADBIP. Furthermore, it was observed in all oils that the ratio C18: 2 / C16: 0 decreased during heating (16.7, 18.7 and 16.0%, respectively) **Conclusions:** thermoxidation process which were submitted these oils, affected all parameters analyzed, reducing the levels of total carotenoids, hue, tocopherols and unsaturated fatty acids and increased saturated fatty acid content. It is noteworthy that at 5 h heating these changes were more intense, especially the total loss of carotenoids and γ - and δ -tocoferóis. In relation to the type of ADB and its response to thermoxidation process, ADBIP when compared to other, presented the smallest changes in tocopherols content and fatty acids.

Keywords: crude palm oil, physico-chemical characterization, thermoxidation

PARTE I

PROJETO DE PESQUISA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DE AZEITES DE DENDÊ BRUTO (*Elaeis guineensis*) SUBMETIDOS À TERMOXIDAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O dendezeiro (*Elaeis guineenses*) é originário do Golfo da Guiné, costa ocidental da África, e foi trazido ao Brasil pelos escravos no século XVI. O azeite de dendê, ou óleo de palma (palm oil) como é conhecido internacionalmente, é o óleo extraído do mesocarpo do fruto desta palmeira, o dendê (BRASIL, 2006).

Dos africanos herdou-se também a utilização do azeite de dendê na alimentação, se tornando este, símbolo da cozinha baiana e ingrediente imprescindível em preparações de destaque, como moquecas, vatapá, xinxim, caruru, e acarajé. Este último é considerado patrimônio imaterial do país, elaborado com feijão caupi (*Vigna unguiculata*) descortiado, cebola ralada e sal; frito por imersão no azeite de dendê e servido em porções individuais com recheio de vatapá, camarão, caruru e salada. Trata-se de uma iguaria largamente comercializada por baianas de acarajé nas ruas da cidade de Salvador e bastante apreciado pela população (IPHAN, 2005; MESQUITA, 2002).

A fritura por imersão, consiste em submergir o alimento em óleo e/ou gordura, sob elevadas temperaturas, na presença de ar durante um determinado período de tempo (DOBARGANES e MÁRQUEZ-RUÍZ, 1998). Deste modo, ao ser submetido continuamente a estas condições, como no caso da fritura do acarajé, o óleo acaba por sofrer processos de degradação podendo originar mudanças em sua estrutura físico-química, como o aumento na formação de compostos polares, ácidos graxos livres, entre outras substâncias prejudiciais à saúde humana (O'DONNELL, 1995; CORSINI e JORGE, 2008; OETTERER *et.al*, 2010). Além disso, o azeite dendê bruto é uma fonte natural de beta caroteno, importante precursor de vitamina A, além de vitamina E, representada por tocoferóis e tocotrienóis que atuam como antioxidantes.

Muitos estudos sobre as alterações termoxidativas do óleo de palma são realizados em todo o mundo. Entretanto, estes centram-se em experimentos laboratoriais com óleo de palma refinado e em frituras de batatas. Assim, o desenvolvimento deste projeto terá como base a simulação do processo de fritura no equipamento Rancimat, com a temperatura fixa em 180 °C, visando obter o perfil oxidativo de azeite de dendê bruto (ADB) e o impacto do tempo sob as alterações físico químicas deste azeite. Assim, estes resultados poderão contribuir com o estabelecimento de parâmetros para uma utilização segura do ADB durante o processo de fritura.

2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

2.1 O dendê

O dendezeiro é uma palmeira da espécie *Elaeis guineenses*, originária do Golfo da Guiné, na costa ocidental da África, onde é encontrada espontaneamente do Senegal à Angola. Esta palmeira, também conhecida como palma-de-guiné, dendem, palmeira dendem, coqueiro-de-dendê, entre outros, tem como fruto o dendê. Com formato ovoide, este nasce em cachos, com aproximadamente 2000 frutos cada, e possui período de maior produção entre outubro e fevereiro. A *Elaeis guineenses*, de acordo com as características internas do seu fruto, é classificada em: Dura, frutos com endocarpo de 2 a 6 mm e com fibras dispersas na polpa; Psífera, frutos sem endocarpo separando a polpa da amêndoa e Tenera, híbrido do cruzamento entre Dura e Psífera com espessura do endocarpo de 0,5 a 2,5mm. (BRASIL, 2006).

O dendê possui coloração negra, mas quando maduro, alcança cores que variam do amarelo forte ao vermelho alaranjado. Do seu mesocarpo fibroso extrai-se o azeite de dendê, também conhecido como óleo de palma (*palm oil*), e de sua amêndoa, obtêm-se o óleo de palmiste (*palm kernel*) (BRASIL, 2006). O óleo de palmiste é composto principalmente por ácido láurico (C12, 47%) e ácido mirístico (C14 16%). Este óleo tem características semelhantes ao óleo de coco, tanto na aparência como na composição de ácidos graxos e pode ser empregado como matéria-prima na fabricação de sabões, sabonete, sabão em pó, detergentes e amaciantes de roupa biodegradáveis, como também para fins alimentícios e na produção de chocolates, onde pode substituir a manteiga de cacau e como substituto da gordura vegetal hidrogenada para produção de *shortennings* (LUA e GUO, 1998; OWOLARAFE *et al.*, 2007; CARR e HOGG, 2005).

As principais frações do azeite de dendê são a oleína ou flor do dendê (fração líquida) e a estearina ou bâmbar (fração sólida). Trata-se de um óleo amplamente empregado na culinária baiana, participando da elaboração de pratos regionais como moquecas, vatapá, caruru e a fritura de acarajés. Este consiste em um bolinho preparado à base de feijão caupi (*Vigna Unguiculata*), cebola ralada, sal e frito no azeite de dendê. O acarajé é uma iguaria de origem africana, vinda com os escravos na colonização do Brasil (CORRÊA *et al.* 2003), estando hoje, plenamente incorporado na cultura brasileira. Entretanto, o azeite de dendê não era utilizado para a alimentação. Este inicialmente era utilizado como produto para realçar a

beleza da pele e dos cabelos das mulheres e homens negros e para protegê-los das forças ocultas (FERNANDES, 2009; SOUTO, 2007).

2.2 Produção do azeite de dendê bruto

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento - BRASIL (2012), o óleo de palma é o óleo vegetal mais produzido no mundo, representando, em 2012, 33,14% da produção mundial contra 27,28% do óleo de soja. Este óleo tem como maiores produtores a Malásia e a Indonésia. Já o Brasil, figura com o 11º lugar na produção deste óleo, tendo como maiores produtores o Pará, a Amazônia, a Bahia (BRASIL, 2012).

A crescente produção do óleo de palma deve-se principalmente a fatores como: o forte apelo ecológico da dendeicultura, com os reduzidos níveis de impactos ambientais e a alta taxa de sequestro de carbono; a sua grande versatilidade, sendo amplamente utilizado nas indústrias alimentícias (80% da produção mundial do óleo é destinada a este seguimento industrial), farmacêuticas, energéticas (produção de biodiesel) e oleoquímicas; a sua maior produtividade em relação a outros óleos (3.500 a 6.000 kg/ha de óleo de palma, contra 400 a 600 kg/ha do óleo de soja, 800 a 1.100kg/ha do óleo de canola e 600 a 1.000 kg/há do óleo de girassol) e a baixa necessidade de mecanização e utilização de agrotóxicos em sua cultura (MESQUITA, 2002).

A região do Recôncavo Baiano já foi a maior produtora de ADB do Brasil, porém, atualmente este posto é ocupado pelo Pará e pela Amazônia, onde a indústria processa o dendê, principalmente para o mercado externo, clarificando-o e desodorizando-o, resultando em um óleo incolor, largamente utilizado pelas indústrias de frituras. (FERNANDES, 2009; MESQUITA, 2002). Na Bahia, porém, entre Salvador e o sul do Estado, apesar de existirem algumas indústrias, ainda encontra-se o ADB sendo produzido de modo artesanal, configurando-se em um importante apoio a agricultura familiar. Estes locais são unidades centenárias e tradicionais fornecedoras de azeite para o mercado informal, composto por *baianas de acarajé*, feirantes, terreiros de candomblé e empresas que envasam o produto e comercializam com marca própria no mercado formal (BRASIL, 2006).

A forma artesanal de extração do ADB consiste na retirada manual do fruto do cacho, muitas vezes com o auxílio de ferramentas perfuro cortantes, visto que estes são muito difíceis de serem separados do cacho. Em seguida, os frutos são cozidos ao vapor e então macerados,

amassados, pilados ou prensados no rodão, um instrumento rudimentar composto de um pesado bloco circular feito de pedra ou cimento, que gira, tracionado por animais, sobre os frutos dispostos em uma calha. Os frutos esmagados são então lavados em um tanque e levados ao fogo para a extração do azeite. Quando frio, o óleo é envasado e armazenado para consumo. Hoje em muitas localidades, o rodão foi substituído por um pequeno digestor motorizado, sendo esta a única melhoria tecnológica implantada neste processo artesanal. Além disso, destaca-se que neste processo artesanal não são observados cuidados com os frutos no momento da colheita e transporte o que acaba ocasionando a acidificação do óleo a ser consumido (MESQUITA, 2002; SAMBRANTHAMURTHI, *et al.*, 2000; EBONGUE *et al.*, 2008; LODY, 2009; BRASIL, 2006; GOMES, 2008; FERNANDES, 2009).

Durante o processo de extração nas indústrias, primeiramente os cachos são esterilizados a 135°C sob pressão de 2 a 3 kg/cm² por aproximadamente uma hora e em seguida debulhados mecanicamente, onde ocorre a separação dos cachos e frutos. Os frutos são prensados mecanicamente para a retirada do óleo do mesocarpo carnoso. O óleo cru obtido na prensagem é transferido para o desaerador, onde são retiradas as partículas pesadas, e depois clarificado e purificado para a remoção de umidade, sujeira e outras impurezas. Em seguida é transferido para o tanque de decantação onde ocorre a separação do óleo e da borra. O óleo bruto então é filtrado transferido para o tanque de armazenagem onde posteriormente será envasado (FERNANDES 2009; GOMES 2008; ABOISSA, 2014). Assim, a extração do azeite de dendê difere da maioria dos óleos de grãos, como o de soja por exemplo, por ser extraído por prensagem e pela não utilização de solventes, o que o classifica, de acordo com CODEX STAN 210 (2013) como um azeite virgem. Entretanto, muitas indústrias de pequeno porte, processam o dendê, adquirido de pequenos produtores que não se utilizam de cuidados adequados para a colheita e transporte dos cachos até as fábricas, bem como não armazenam o fruto adequadamente até o momento do processamento. Além disso, apresentam um processamento mais simplificado com esterilização, debulhamento e prensagem mecânicas e filtração, sendo o ADB considerado para este trabalho como semi-industrial. A Figura 1 apresenta esquematicamente as etapas de extração do azeite de dendê através dos diferentes tipos de processamento apresentados.

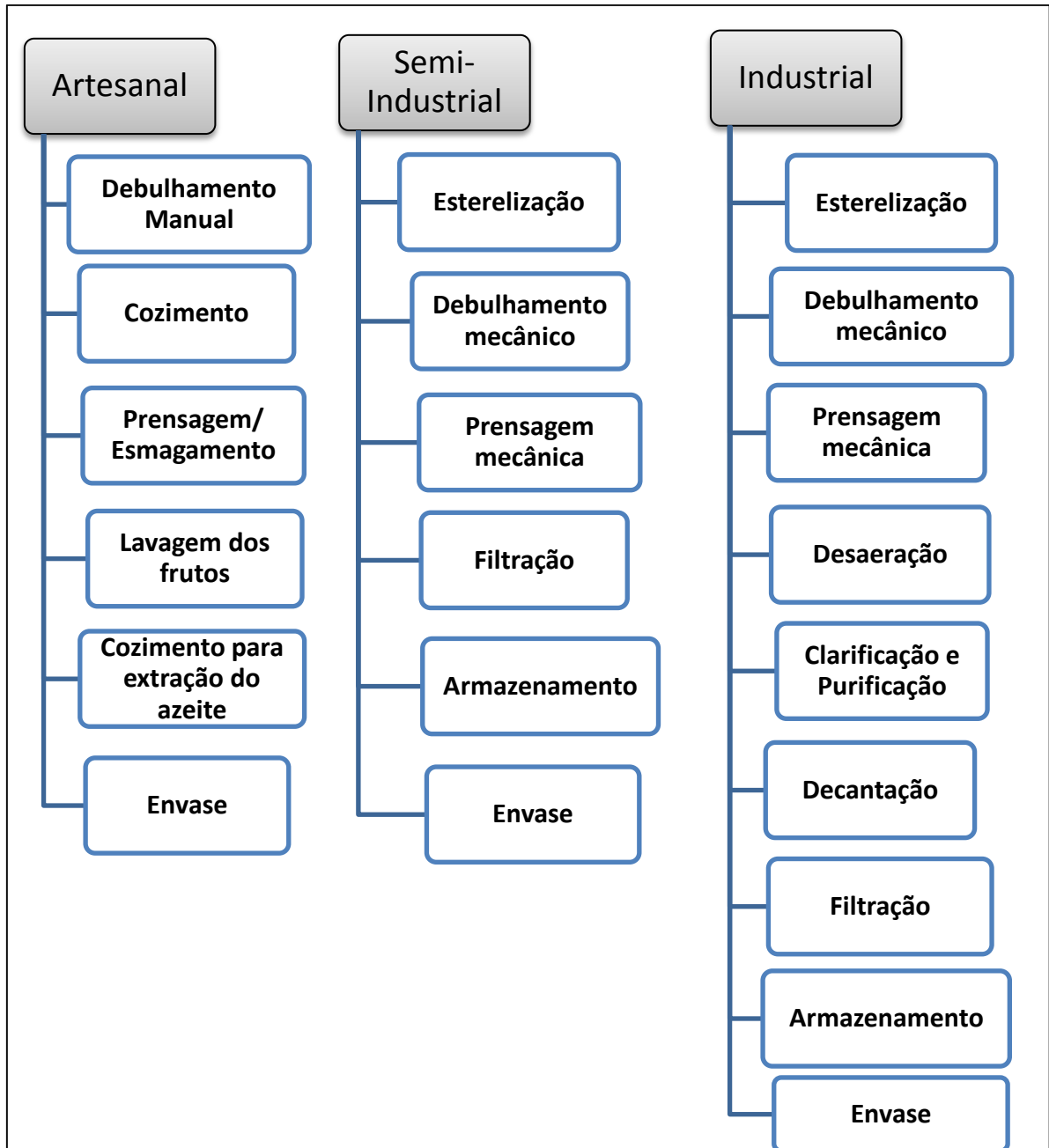


Figura1: Etapas de extração do azeite de dendê através de diferentes processamentos

2.3 Caracterização físico química do azeite de dendê

Diferente de outros óleos vegetais, o óleo de palma contém cerca de 50% de ácidos graxos saturados, sobretudo o palmítico (44%), localizados principalmente na estearina e 50% de ácidos graxos insaturados, primordialmente o oleico (41%) e o linoleico (10%) localizados majoritariamente na oleína. Sendo assim, este óleo possui boas características para frituras, pois contém baixo teor de ácido linoleico (10%) e traços de linolênico, que são muito

susceptíveis a oxidação devido à suas poli-insaturações. Além disso, o ADB contém alto teor de antioxidantes naturais como carotenoides, tocoferóis e tocotrienóis. Isto faz com que o óleo de palma resista por mais tempo a elevadas temperaturas (BERGER, 2005; BAHARIN, *et al.*, 2001, EDEM, 2002).

Entretanto, assim como outros óleos vegetais, ao ser submetido a estas condições, o óleo acaba por sofrer um processo de degradação que pode originar mudanças em sua estrutura físico-química, como o aumento na formação de compostos polares, ácidos graxos livres, aldeídos, cetonas, peróxidos entre outras substâncias prejudiciais à saúde humana (O'DONNELL, 1995; CORSINI e JORGE, 2008). Vale ressaltar, que os estudos já realizados sobre as alterações termoxidativas do óleo de palma, são referentes à sua forma refinada e não a bruta, forma esta consumida somente no Brasil e África e largamente utilizada na gastronomia baiana. O óleo de palma refinado é mais divulgado, principalmente pelo fato deste ser mais empregado nas indústrias de alimentos fritos.

O óleo de palma é uma fonte natural de vitamina E, cujo termo genérico é utilizado para designar oito diferentes compostos, nomeados α -, β -, γ - e δ - (alfa, beta, gama e delta) tocoferóis e tocotrienóis (**Tabela 1**). Estes compostos são encontrados em proporções variáveis em plantas, sendo que as principais fontes são os óleos vegetais, germe de trigo, sementes oleaginosas, vegetais folhosos verde-escuros e alimentos de origem animal, especialmente gema de ovo e fígado (GUINAZI *et al.*, 2009; RAMALHO e JORGE, 2006). Os óleos vegetais comestíveis, além de possuírem altas concentrações de tocoferóis e alguns tocotrienóis, são amplamente consumidos, constituindo-se, assim, nos alimentos de maior contribuição para a ingestão de vitamina E para a população (GUINAZI *et al.*, 2009). Estas substâncias têm sido frequentemente associadas à inibição da biossíntese de colesterol, da agregação plaquetária, da aterosclerose, da inflamação crônica, do câncer e do envelhecimento precoce e a prevenção de doenças neurodegenerativas, principalmente devido ao seu alto poder antioxidante (CHOO *et al.*, 2005; CHUANG e BRUNNER, 2006).

De acordo com Jorge e Gonçalves (1998), o tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados. Além disso, sua atividade antioxidante se deve principalmente à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia.

Tabela 1: Teores de Tocoferóis e Tocotrienóis (mg/kg) no Óleo de Palma

Óleo de Palma Bruto	
Alfa-tocoferol	4-193
Beta-tocoferol	ND-234
Gama-tocoferol	ND-526
Delta-tocoferol	ND-123
Alfa-tocotrienol	4-336
Beta-tocotrienol	14-710
Gama-tocotrienol	ND - 377
Delta-tocotrienol	150-1500

ND= não detectado

Fonte: CODEX, 2013

A coloração do óleo de palma varia entre amarelo claro e laranja-avermelhado. Ela é atribuída principalmente à quantidade de carotenoides do fruto e ao nível de oxidação provocado pelas lipoxigenases em frutos escurecidos e estocados por longo período antes de serem processados. Além disso, a oxidação catalisada pelo ferro durante o processamento do óleo também tem influência sobre a coloração do mesmo (EDEM, 2002; SAMBANTHARMUTHI *et al.*, 2000, BAHARIN, *et al.*, 2001).

O ADB é uma das fontes mais ricas em carotenoides. Ele contém cerca de 15 a 300 vezes mais carotenoides que a cenoura, vegetais de folhas verdes e tomate, por exemplo (BAHARIN, *et al.*, 2001). Os carotenoides são considerados compostos bioativos, além de serem lipossolúveis, poli-insaturados, sintetizados unicamente por vegetais, formando um dos mais importantes grupos de pigmentos naturais (OLIVER e PALOU, 2000; ÖTLES e ÇAGINDI, 2007; SANDERS, 1994). Além disso, são responsáveis pela cor vermelho alaranjada do azeite de dendê, sendo o α e o β -caroteno os predominantes (80-90%) no dendê (ANDREU-SEVILLA *et al.*, 2008). Estes compostos possuem atividade pró-vitaminica A, ou seja, depois de ingeridos podem se transformar biologicamente em vitamina A, além de atuarem como antioxidantes, sequestrando espécies reativas de oxigênio, como o radical peróxil (ROO^\bullet) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) (RODRIGUEZ-AMAYA e KIMURA, 2004). Esses pigmentos ocorrem naturalmente na forma *trans*, sendo que o aquecimento por tempo prolongado e a presença de luz podem conduzir a isomerização para as formas *cis*, além de propiciar a oxidação que provoca a formação de epóxidos, apocarotenoides e compostos de alto peso molecular (ACHIR *et al.*, 2010; ZEB e MURKOVIC, 2011). Destaca-se ainda que a

vitamina A desempenha diversos papéis no organismo, principalmente participando no processo da visão, no crescimento, no desenvolvimento e na manutenção do tecido epitelial, além das funções imunológica e de proteção contra determinados tipos de câncer (EL-BEITUNE *et al.*, 2003; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2004). Além disso, a carência de vitamina A, constitui-se em um importante problema de saúde pública em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento. (EDEM, 2002; CHOO *et al.*, 2005, BENADÉ, 2003).

O teor de carotenoides no ADB varia de acordo com grau de maturação e genótipo do fruto, do qual é extraído (TRIGUEIRO e PENTEADO, 1993; RODRIGUEZ-AMAYA, 1996). Devido à alta atividade das lipases, os frutos devem ser submetidos à esterilização tão logo se procede à colheita para evitar a rancidez hidrolítica (CHUANG e BRUNNER, 2005; BORA *et al.*, 2003; OWOLARAFE *et al.*, 2007). Entretanto o calor empregado na esterilização promove a degradação dos carotenoides termolábeis, no entanto o seu teor permanece alto, havendo, como mencionado anteriormente, a isomeria do alfa e beta caroteno da forma *trans* para *cis* (RODRIGUEZ-AMAYA, 1996). De acordo com o CODEX (2013), o conteúdo total de carotenoides para o ADB deve ficar em torno de 500-2000 µg/g (CODEX, 2013).

2.4 A fritura por imersão e os óleos

O processo de fritura por imersão, consiste em submergir o alimento em óleo e/ou gordura, sob elevadas temperaturas, na presença de ar durante um determinado período de tempo (DOBARGANES e MÁRQUEZ-RUÍZ, 1998). É um método rápido e prático de preparo de alimentos, muito utilizado tanto na forma doméstica, como largamente empregado por estabelecimentos comerciais, como em bares, lanchonetes, restaurantes, indústrias de produtos fritos como *snacks e chips*, e cadeias *fast food*, bem como por ambulantes em feiras livres, praças e passeios públicos, como no caso das baianas de acarajé (MASSON, 1999). Assim, com a crescente escassez de tempo para a preparação de alimentos visualizada na sociedade como um todo, o processo de fritura fornece uma alternativa de processo rápido ao mesmo tempo em que confere aos alimentos fritos características sensoriais únicas (VARELA *et al.*, 1983; LIMA e GONÇALVES, 1995). O conjunto de propriedades organolépticas desenvolvidas, como sabor, aroma, cor e textura crocante, torna a fritura bastante atrativa, quando comparada a outras formas de preparo de alimentos (CUESTA e MUNIZ-SÁNCHEZ, 1998; ANDRIKOPOULOS *et al.*, 2003).

Há dois tipos de fritura por imersão: contínua e descontínua. Na primeira, o alimento é frito em uma só etapa, ou seja, o óleo é continuamente aquecido. Este tipo de fritura é amplamente utilizado pelo mercado industrial de *snacks* extrusados, massas fritas, pré-fritura e fritura de batatas. Já na fritura descontínua, o óleo ou gordura são aquecidos repetidas vezes, deste modo, são aquecidos para uma refeição, resfriados e reaquecidos posteriormente para o preparo da refeição seguinte. É o que ocorre principalmente no processo caseiro, nas redes de *fast food*, restaurantes, lanchonetes, cantinas escolares e pastelarias e na fritura do acarajé (ALMEIDA *et al.*, 2006).

Na temperatura de fritura, o óleo/gordura interage com o ar, água e componentes dos alimentos que estão sendo fritos, desencadeando reações de hidrólise, oxidação e polimerização. As reações hidrolíticas são catalisadas pela ação do calor e da umidade, formando ácidos graxos livres, monoacil-glicerol e diacilglicerol. Já auto-oxidação lipídica está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e acontece em três etapas: iniciação, propagação e término. Na iniciação, ocorre a formação de radicais livres a partir da retirada de um hidrogênio do carbono da molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. A propagação é a etapa em que os radicais livres são prontamente susceptíveis ao ataque atmosférico, sendo convertidos em outros radicais, formando assim peróxidos e hidroperóxidos, dienos conjugados, hidróxidos e cetonas, que são os produtos primários da oxidação e que podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol dimérico e polimérico. Assim, a última etapa do processo de oxidação é o término. Nela, dois radicais combinam-se formando os produtos secundários de oxidação, estáveis, e obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (RAMALHO e JORGE, 2006; FOX e STACHOWIAK, 2007). À medida que se aumenta o uso do óleo na fritura, as reações de oxidação se intensificam, gerando a produção de moléculas complexas e compostos voláteis que liberam aroma desagradável. Nesse ponto, a fritura produz muita fumaça e, conseqüentemente, o alimento passa a apresentar aroma, sabor e aparência desagradáveis (ALADEDUNYE e PRZYBYLSKI, 2009).

Deste modo, apesar de parecer simples, a fritura por imersão é um processo bastante complexo, no qual uma grande quantidade de fatores tais como, temperatura, tempo de fritura, tipo de óleo e equipamento utilizado, dentre outros tem influência direta sobre as propriedades originadas por esse processo (LIMA e GONÇALVES, 1995; ALMEIDA, *et al.*, 2006). Além disso, não há um único método capaz de avaliar com precisão a deterioração dos óleos, sendo necessário um conjunto para tal. Muitos índices analíticos rápidos, simples e precisos, são utilizados para conhecer a evolução dos óleos de fritura. Existem métodos analíticos que

quantificam de forma direta os compostos formados durante a oxidação, entre os quais se destaca a determinação de compostos polares totais, além de métodos rápidos, como determinação de ácidos graxos livres por meio do índice de acidez, índice de peróxidos e testes colorimétricos (LIMA e GONÇALVES, 1995; ALMEIDA, *et al.*, 2006).

2.5 Legislação e óleos brutos utilizados em frituras

O Brasil, diferente de outros países como Alemanha, Estados Unidos, Japão e Chile, por exemplo, não possui uma legislação específica para óleos e gorduras utilizados em frituras, principalmente em se tratando de óleos não refinados (MALACRIDA e JORGE, 2003). Há apenas, o Informe Técnico nº11, de 5 de outubro de 2004 e a Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que recomenda que a quantidade de ácidos graxos livres presentes nestes óleos não seja superior a 0,9%, sendo que o teor de compostos polares não deve ser maior que 25% e os valores de ácido linolênico, presente nas frituras não ultrapasse o limite de 2% (BRASIL, 2004; BRASIL 2005). Além disso, a Resolução Nº 216 de 2004, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), dispõe sobre o Regulamento Técnico de Boas Práticas para Serviço de Alimentação, determinando que os óleos e gorduras de fritura devam ser aquecidos a temperaturas não superiores a 180 °C, sendo substituídos imediatamente sempre que houver alteração evidente das características físico-químicas ou sensoriais, tais como aroma, cor e sabor, e formação intensa de espuma e fumaça (BRASIL, 2004).

Neste cenário, visando garantir a segurança do ponto de vista alimentar e nutricional, faz-se necessário o monitoramento adequado e o estabelecimento de regulamentações ou leis específicas brasileiras, para óleos submetidos a processos de fritura, principalmente em sua forma bruta. Deste modo, buscando colaborar com esta necessidade, mais especificamente em relação ao consumo de ADB, o desenvolvimento deste projeto, visará responder a seguinte questão: “Como se comportam, físico quimicamente, azeites de dendê bruto produzidos de modo artesanal e semi-industrial industrial, em relação às alterações termoxidativas que ocorrem no decorrer do tempo a que estes são submetidos?”

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Avaliar as características físico químicas de azeites de dendê bruto, produzidos artesanal, semi-industrial e industrialmente, submetidos à termoxidação.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os ADB's submetidos à termoxidação por um período de 10h (0h, 1h, 5h e 10h) através da determinação do índice de acidez (%), índice de peróxido (mEq/kg), perfil de ácidos graxos (%), carotenoides totais ($\mu\text{g/g}$), cor (CIELab), tocoferóis (mg/kg);
- Verificar como as técnicas de produção empregadas nos ADB's artesanal, semi-industrial e industrial influenciam a oxidação do azeite;
- Modelar as provas físico-químicas em função de variáveis preditoras relacionadas ao processo e ao produto;
- Sugerir um parâmetro para a utilização segura do azeite de dendê durante o processo de fritura.

4 CONSIDERAÇÕES TEÓRICO METODOLÓGICAS

Trata-se de um estudo experimental, de cunho quantitativo que tem como base a simulação do processo de fritura no equipamento Rancimat, com a temperatura fixa em 180 °C, visando obter fielmente o perfil oxidativo de azeite de dendê bruto (ADB) e o impacto do tempo sob as alterações físico químicas deste azeite. O experimento foi realizado no Laboratório de Absorção Atômica da Escola de Nutrição da Universidade Federal da Bahia – ENUFBA- no período de outubro a dezembro de 2013

4.1 Seleção e tamanho da amostra

No desenvolvimento deste trabalho, realizou-se o experimento de termoxidação utilizando 3 tipos de azeites: azeite de dendê artesanal (ADBA) e semi-industrial (ADBI) produzidos na Bahia e azeite de dendê industrial (ADBIP) obtidos no Pará (Castanhal). A escolha destas amostras foi baseada na maior comercialização destes azeites nas feiras e locais especializados em produtos para *baianas de acarajé* e, no caso do ADB produzido no Pará, por apresentar, segundo Almeida *et al.*, (2013) melhor qualidade comparada aos ADB baianos.

Os azeites foram adquiridos na Feira de São Joaquim situada na Rua Eng. Oscar Pontes, Água de Meninos, Salvador-Bahia. Trata-se da maior feira livre de Salvador e tradicional local de comercialização deste tipo de produto. Levou-se em consideração para a aquisição dos azeites que os mesmos fossem produzidos em uma mesma época, a fim de evitar diferenças devidas ao tempo de produção.

4.2 Experimento de termoxidação

Para a realização do experimento de termoxidação foi utilizado o equipamento Metrohm Rancimat modelo 743. O experimento consistiu em pesar 8 g dos azeites descritos acima, em cada um dos 8 frascos de reação e submetê-los a temperatura de 180 °C, sem fluxo de ar, com os frascos abertos (simulando o processo de fritura utilizado pelas baianas de acarajé), nos tempos de 1, 5 e 10 h. Deste modo, cada tipo de ADB foi submetido individualmente ao experimento, e para cada tempo, oito amostras de 8g (totalizando 64g) do óleo foram acomodadas nos 8 frascos do equipamento e aquecidas simultaneamente. Após esfriar, as amostras foram envasadas em um frasco âmbar e armazenada a -20 ° C para posterior análise, juntamente com as amostras de cada óleo não submetidas a este processo (tempo 0h).

Cada experimento foi realizado em triplicada resultando assim em 3 amostras de 64g para cada tempo de aquecimento (BARRERA-ARELLANO *et al.*, 1997).

4.3 Análises do azeite de dendê bruto

Para a realização das análises físico químicas, primeiramente, as amostras foram descongeladas em banho maria à 45° C em momento imediatamente anterior ao início das análises. Destaca-se que primeiramente foram realizadas a determinação dos índices de acidez e peróxido, carotenoides totais e cor. Além disso, todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado em % em ácido oleico através do método AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 1992).

4.3.2 Índice de peróxidos

O índice de peróxidos foi determinado em meq O₂/ Kg, através do método AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1990).

4.3.3 Cor

As análises foram realizadas, empregando-se colorímetro Chroma CR-400 (Konica Minolta Sensing Inc., Japão), com o iluminante D₆₅, o ângulo de observação de 2 ° e expresso em termos de luminosidade (L*), características de vermelho-verde (a*), características azul-amarelo (b*), ângulo de tonalidade (h_{ab}) e croma (C*) com o ângulo de matiz, croma e diferença de cor calculados da seguinte forma: $h_{ab} = \tan^{-1} (b^*/a^*)$ e $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ $\Delta E = ((\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta C^2)^{1/2}$. Os ADB's foram aquecidos em banho-maria a 45 °C, depositado em uma cubeta de 2 mm de espessura e fixada para leitura, à 22-24 °C (ANDREU-SEVILLA *et al.*, 2008).

4.3.4 Carotenoides Totais

As amostras de ADB foram dissolvidas em éter de petróleo e os carotenoides totais quantificados em espectrofotômetro UV - Vis Lambda 25 (Perkin Elmer) através de leitura do comprimento de onda máximo de absorção (450 nm). A concentração foi calculada considerando uma absorvidade ($A_{1\%1cm}$) de 2592 (RODRIGUEZ-AMAYA & KIMURA, 2004).

4.3.5 Composição em ácidos graxos

Os ácidos graxos dos óleos foram transformados em ésteres metílicos de ácidos graxos, seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005). Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo gasoso (Clarus 600 GC, *Gas Chromatography*, PerkinElmer), equipado com detector de ionização de chama (DIC), coluna capilar de sílica fundida ELITE-WAX (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm), com temperatura variando de 150 °C a 200 °C. Os **parâmetros de análise** são: temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 250 °C; temperatura da coluna programada inicial 45 °C por 2 minutos; aumentando 20 °C por minuto até 165 °C e permanecendo nessa temperatura por 15 minutos; e aumentando 4 °C até 220 °C e permanecendo nessa temperatura por 35 minutos. Pressão da coluna: 195 kPa. O gás hélio (He) foi utilizado como gás de arraste a 1,0 mL/minuto (pressão de 195 kPa). Fluxo do gás hidrogênio (H₂) a 40 mL/minuto (pressão de 50 kPa); ar sintético a 400 mL/minuto (pressão de 50 kPa); sendo que a técnica de injeção escolhida foi *split* na razão 1:40. O volume de injeção (automática) foi de 1 μL e o fluxo do gás carreador He: 1,0 mL/min. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos das amostras com o tempo de retenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos de padrão mix (189-19, C4-C24, Sigma, EUA), corrigidos relativos ao padrão interno dos respectivos padrões de ésteres metílicos. As injeções foram realizadas tendo como padrão interno o tricosanoato de metila (23:0Me) (Sigma-Aldrich Brasil Ltda), a 0,025 g/10 mL de n-hexano ultrapuro (Mallinckrodt Chemicals).

4.3.6 Tocoferóis

A composição em tocoferóis foi determinada pelo método Ce 8-86 da AOCS (2009) utilizando HPLC (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), modelo 210-263, com detector de fluorescência. Condições de análise: coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) de 250 x 4,6 mm com poro de 0,5 μm e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática com fase móvel constituída de n-hexano:álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v) e fluxo de 1,2 mL/min. Os tocoferóis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α -, β -, γ - e δ - tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA), com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis individuais foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

As amostras foram enviadas para São José do Rio Preto – SP, para análise no Laboratório de óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista.

4.4 Análises estatísticas

Para a análise estatística foi utilizado o programa SPSS (Statistical Product and Service Solutions) versão 22.0. As variáveis foram analisadas através do teste de correlação de Spearman's, e de análises descritivas para estimativa pontual (média e desvio-padrão). Aos resultados físico químicos dos diferentes métodos de produção dos ADB's, foram aplicadas Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey para múltiplas comparações ao nível de significância de 5%.

5 CRONOGRAMA

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES												
ATIVIDADES	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Revisão bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Coleta de amostras	X											
Análises físico químicas	X	X	X	X								
Tabulação e análise dos resultados			X	X	X	X						
Discussão dos resultados					X	X	X					
Apresentação dos resultados em reunião científica						X						X
Elaboração de artigo científico										X	X	X

6 REFERÊNCIAS

ABOISSA - óleos vegetais. 2014. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/609/oleo-de-palma.html>>. Acesso em: 03/04/2014

ACHIR, N. et al. Kinetic study of β -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, 2010, v.112, n.3, p.349-361.

ANDREU-SEVILLA, A. et al. Mathematical quantification of total carotenoids in Sioma oil using color coordinates and multiple linear regression during deep-frying simulations. **European Food Research and Technology**, jun. 2008, vol. 226, p. 1283–1291.

ALADEDUNYE FA, PRZYBYLSKI R. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying. **JAOCs**. 2009; 86(2):149-56

ALMEIDA *et al.* Revisão de literatura: aspectos gerais do processo de fritura de imersão. **Hig Alimentar**. 2006, 20(138):42-7

ALMEIDA *et.al.* A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. **Grasas y Aceites**, 2013, 64 (4), 387-394.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1992. [AOCS Official method Ca 5a-40].

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6th ed. Champaign: **AOCS Press**, 2009.

ANDRIKOPOULOS, N. K.; BOSKOU, G.; DEDOUSSIS, G. V. Z.; CHIOU, A.; TZAMTZIS, V. A.; PAPATHANASIOU, A. Quality assesment of frying oils fats from 63 restaurants in Athens, Greece. **Food Service Technology**, 2003, v. 3, p. 49-59.

BAHARIN, B.S. *et al.* The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, 2001, vol. 78, n. 8.

BENADÉ, A.J.S.: A place for palm fruit oil to eliminate vitamin A deficiency, **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, China, 2003, vol.3, n. 12, p. 369-372.

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**, 1997, 48, 231-235.

BERGER, K.G.; The use of palm oil in frying. Frying oil series. **Malaysian Palm Oil Promotion Council (MPOPC)**, Malasya 2005. Disponível em: <<http://www.americanpalmoil.com/publications/Palm%20Oil%20in%20Frying.pdf>>. Acesso em: 12 de novembro de 2013.

BORA, P.S.; ROCHA, R.V.L.M. A.; NARAIN, N.; MOREIRA-MONTEIRO, M. R.A.; Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (*Elaeis guineensis*) fruits. **Bioresource Technology**, Palampur, 2003, n 87, p 1–5.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento. Dendeicultura da Bahia. **Documento Técnico**, Bahia-Sergipe, p. 1-10, agosto, 2006. Disponível em <<http://www.culturasregionais.ufba.br/culturadend%20C3%AA.doc>>. Acesso em: 01 de novembro de 2013.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento. **Canola**, Brasília-DF, p. 1-21, maio, 2012. Disponível em <<http://www.culturasregionais.ufba.br/culturadend%20C3%AA.doc>>. Acesso em: 01 de novembro de 2013.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Informe Técnico nº11, 05 de outubro de 2004. Óleos e gorduras utilizados em frituras**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de novembro de 2013.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 216, de 15 de setembro de 2004**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de novembro de 2013.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de novembro de 2013.

CARR, N.O.; HOGG W. F.: A manufacturer's perspective on selected palm-based products. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, China, vol.4, n. 14, p. 381-386, 2005.

CHOO, Y.M.; NG, M.; NGAN, A.; CHUAH, C.H.; HASHIM, M.A.: Application of supercritical fluid chromatography in the quantitative analysis of minor components (carotenes, vitamin e, sterols, and squalene) from palm oil. **Journal of the American Oil Chemists` Society -Lipids**, Chicago, 2005, vol. 40, n. 4, p. 429-432.

CHUANG, M.; BRUNNER, G.: Concentration of minor components in crude palm oil. **The journal of supercritical fluids**, 2006, vol. 37, p. 151-156.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex standard for named vegetable oils, **CODEX STAN 210**, vol. 8, 1999. Amendment, 2013.

CORRÊA, R.H.M.A.; COSTA, E.G.; TAILLEFER, R.J.F.; ZORZO, V.: Bahia com pimenta: um estudo comparado da tradução da culinária de dona flor para o francês, o inglês e o espanhol. Terra roxa e outras terras. **Revista de Estudos Literários**, Londrina, 2003, vol.3, p. 52-68.

CORSINI, M.S.; JORGE, N.: Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, Campinas, 2008, vol. 31, n. 5, p. 956-961.

CUESTA, C.; MUNIZ-SÁNCHEZ, F. J.: Quality control during repeated fryings. **Grasas y Aceites**, 1998, v. 49, n. 3-4, p. 310-318.

DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, Sevilla, 1998, v.49, n.3/4, p.331-334.

EBONGUE, G.F.N.; KOONA, P.; NOUY, B.; ZOK, S.; CARRIÈRE, F.; ZOLLO, P.H.A.; ARONDEL, V.: Identification of palm breeding lines producing oils with low acid values, **European Journal of Lipid Science and Technology**, Germany, 2008, vol.110, n.6, p. 505-509.

EDEM, D.O.: Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, 2002, vol. 57, p. 319-341.

EL-BEITUNE, P. *et al.* Deficiência da vitamina A e associações clínicas: revisão. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, 2003, v. 53, n. 4, p. 355-363, Nov.

FERNANDES, Caloca. **Viagem gastronômica através do Brasil**. 9. ed. São Paulo, SP: Ed. SENAC São Paulo: Estúdio Sonia Robatto, 2009. 255 p

FOX N. J.; STACHOWIAK G.W.: Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation. **Tribol Int**. 2007; 40(7):1035-046.

GOMES, S.M.S. **Avaliação de Sistemas de Captura de *Metamasius hemipterus* e *Rhynchophorus palmarum* (Curculionidae) em plantios de pupunha (*Bactris gasipaes*) e dendê (*Elaeis guineenses*) no sul da Bahia**. 2008. 54 p. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Viçosa

GUINAZI, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P.; Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Quím. Nova**. 2009, vol.32, n.8, pp. 2098-2103. ISSN 0100-4042.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 4. ed. São Paulo: O Instituto, 2005.

IPHAN - Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional: **DOSSIÊ IPHAN 6: Ofício das Baianas do Acarajé**. Ministério da Cultura, DF, Brasil, 2005.

JORGE, N.; GONÇALVES, L.A.G.: Comportamento do óleo de girassol, com alto teor de ácido oléico em termoxidação e fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 1998, vol. 18, n. 3, p 335-342,

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. O processo de fritura: alterações observadas em óleos e gorduras. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 1995, v. 29, n. 2, p. 179- 185.

- LODY, R. **Dendê: símbolo e sabor da Bahia**. 2009. Editora SENAC, São Paulo-SP.
- LUA, A.C.; GUO, J.: Preparation and characterization of chars from oil palm waste. **Carbon**, Great Britain, 1998, vol. 36, n.11, p.1663-1670.
- MASSON, L. et al. Fat deterioration in deep fat frying "french fries" potatoes at restaurant and food shop sector. **Grasas y Aceites**, 1999, v. 50, n. 6, p. 460-468.
- MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A.J.; VICARIO, I.M.; HEREDIA, F.J. Importancia nutricional de los pigmentos carotenóides. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, 2004, v. 54, n. 2, p. 149-155, Jun.
- MESQUITA, A.S.: Do azeite de dendê de ogum ao palm oil commodity: uma oportunidade que a Bahia não pode perder. **Bahia Agrícola**, Salvador, 2002, n.1, vol.5, p.22- 27.
- MALACRIDA C.R.; JORGE. N.; Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian Journal of Food Technology**., São Paulo, 2003, vol.6, n. 2, p. 245-249.
- MINOLTA: Precise color communication. Color control from feeling to instrumentation. Minolta Ltda, Osaka, Japão, 2001.
- O'DONNELL, C.D.; Fats and oils: forces in fried food quality. **Prepared Foods**, 1995, p. 77-78.
- OETTERER, M.; REGITANO-d'ARCE.; SPOTO, M.H.F.: **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo, Manole, 2010, p 205-208.
- OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, Jun. 2000, v. 881, n. 1, p. 543-555.
- ÖTLES, S.; ÇAGINDI, Ö.; Carotenoids as natural colorants. In: SOCACIU, C. **Food colorants: chemical and function properties**. Washington: CRC Press, 2007. p. 51-70
- OWOLARAFE, O.K.; OLABIGE, T.M.; FAVORODE, M.O.; Macro-structural characterization of palm fruit at different processing conditions. **Journal of Food Engineering**, Oxford, 2007, vol. 79, p.31-36.
- RAMALHO, V.; JORGE, N.; Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. 2006; 29(4):755-60
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.: Assesment of Provitamin A contents of food – the Brazilian experience. **Journal of food composition and analysis**, 1996, n. 9, p. 196 – 230.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B; KIMURA, M.; Harvest plus handbook for carotenoid analysis. Washington, DC e Cali: **International Food Policy Research Institute e International Center for Tropical Agriculture**, 2004.
- SAMBANTHAMURTHI, R.; SUDRAM, K.;TAN,Y.: Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, 2000, n. 39, p. 507-558.

SANDERS, T.A.B.; Dietary fat-weighing up the pros and cons. **Nutrition & Food Science**, London, 1994, v. 94, n. 5, p. 9-13, Nov.

SOUTO, T. de C. **Azeite de Dendê: Uma Breve História Sobre sua Origem.** Monografia (Bacharelado em Gastronomia) - Faculdades Integradas, Associação de Ensino de Santa Catarina. FASSESC. Santa Catarina, 2007.

TRIGUEIRO, I.N.S.; PENTEADO, M.V.C.: Características físicas, químicas e estado de oxidação de óleos de dendê brasileiros. **Boletim Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos**, Curitiba, 1993, vol. 11, n. 2, p. 103-112.

VARELA, G.; MOREIRAS-VARELA, O; RUIZ-ROSO, B. Utilización de algunos aceites en frituras repetidas. Cambios en las grasas y análisis sensorial de los alimentos fritos. **Grasas y Aceites**, 1983, v. 34, n. 2, p. 101-107.

ZEB, A.; MURKOVIC, M. Determination of thermal oxidation and oxidation products of β -carotene in corn oil triacylglycerols. **Food Research International**, 2011, vol. 50, p. 534-544, mar.

PARTE II

ARTIGO

Caracterização físico química de azeites de dendê bruto (*Elaeis guineensis*) submetidos à termoxidação

Caracterização físico química de azeites de dendê bruto (*Elaeis guineensis*) submetidos à termoxidação

Mariana Melo Costa¹, Neuza Jorge², Maria Moreno Luzia², Thais Vieira Viana¹, Deusdélia Teixeira de Almeida¹

¹ Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Avenida Araújo Pinho 32, 40.110-150 Salvador, Bahia, Brasil. E-mail: marianamelocosta@yahoo.com.br

² Laboratório de Óleos e Gorduras, IBILCE/DETA, Universidade Estadual Paulista, Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth, 15054-000 - São Jose do Rio Preto-SP

RESUMO

O azeite de dendê bruto (ADB) é ingrediente símbolo da gastronomia baiana e indispensável para a fritura por imersão do acarajé, patrimônio imaterial do Brasil. A inadequada condução do processo de fritura acelera as reações oxidativas dos óleos, alterando a qualidade dos mesmos. O **objetivo** deste trabalho foi avaliar o efeito da termoxidação sobre diferentes tipos de azeites de dendê bruto. **Metodologia:** foram coletados azeite de dendê bruto artesanal (ADBA), semi-industrial (ADBI) e industrial (ADBIP), submetidos à termoxidação no Rancimat a 180 °C, sem fluxo de ar, com os frascos mantidos abertos, nos tempos de 0, 1, 5 e 10 h, e analisados os parâmetros índice de acidez (IA; % oleico), índice de peróxido (IP; meq O₂/kg) cor (CIELab), carotenoides totais (CT; µg/g), teores de os tocoferóis (TT; mg/kg) e perfil de ácidos graxos (%). **Resultados:** as amostras de ADBA, ADBI e ADBIP analisadas apresentaram valores de IA variando de 2,41 a 3,06 % oleico e IP entre 1,63-9,92 mEq/kg, não excedendo, os limites recomendados pelo CODEX 210. ADBI, ADBIP e ADBA, iniciais (0h), apresentaram teores de CT de 750,57 µg/g, 671,97 µg/g e 487,70 µg/g, respectivamente e estes foram reduzidos em sua totalidade após 5 horas de aquecimento. A perda dos CT repercutiu na diminuição da cor avermelhada, representada pelo aumento do ângulo de tonalidade (h_{ab}), em todos os óleos analisados. Foram identificados α, γ- δ--tocoferol, em todos os óleos e β-tocoferol apenas no ADBI. ADBIP apresentou os maiores teores de TT seguido do ADBI e ADBA (230,28, 182,81 e 154,81 mg/kg, respectivamente). β-tocoferol foi degradado totalmente com 1h de aquecimento e γ- e δ tocoferol não foram detectados em nenhum dos ADB's a partir das 5 h. Ao final de 10h de aquecimento, ADBIP foi o que apresentou menor redução destas moléculas seguido do ADBI e ADBA (84%, 85% e 89%). Os principais ácidos graxos identificados nos ADB's foram o palmítico (C16:0 35,99-39,63%), esteárico (C18:0, 4,64-5,86%), oleico (C18:1, 40,56-45,81%) e linoleico (C18:2, 9,95-11,75%). Com o aquecimento observou-se elevação nos teores de ácidos graxos saturados (2,4; 4,52 e 2,6%) e reduções dos poli e insaturados 13,7; 17,4 e 12,5% e 2,2; 3,28 e 2,2%) respectivamente para ADBA, ADBI e ADBIP. Além disso, observou-se em todos os óleos que a relação C18: 2 / C16: 0 diminuiu durante o aquecimento (16,7; 18,7 e 16,0%, respectivamente) **Conclusões:** O processo de termoxidação, a que foram submetidos estes óleos, afetou todos os parâmetros analisados, com redução nos teores de carotenoides totais, tonalidade, tocoferóis e ácidos graxos insaturados e elevação do teor de ácidos graxos saturados. Destaca-se que em 5h de aquecimento estas alterações foram mais intensas, com

destaque para a perda total de carotenoides e γ - e δ -tocoferóis. Em relação ao tipo do ADB e sua resposta ao processo de termoxidação, o ADBIP quando comparado aos demais, apresentou as menores alterações nos teores de tocoferóis e ácidos graxos.

Palavras chave: azeites de dendê bruto, carotenoides totais, cor, termoxidação, tocoferóis

ABSTRACT

Crude palm oil (ADB) is ingredient symbol of Bahian cuisine and indispensable for deep frying of the akará, intangible heritage of Brazil. Improper conduct of frying process accelerates the oxidative reactions of oils by changing their quality. The objective of this study was to evaluate the effect of thermoxidation in total carotenoids content, color, tocopherols, free fatty acid, peroxide value and fatty acid profile in crude palm oil at different times. **Methodology:** crude palm oil were collected artisanal (ADBA), semi-industrial (ADBI) and industrial (ADBIP). These were submitted to the thermoxidation in Rancimat at 180 ° C without airflow, with open bottles kept, in the 0 , 1, 5 and 10 h and analyzed parameters acidity index (IA, % oleic), peroxide value (PV; mEq /kg) color (CIELab), carotenoids (CT; $\mu\text{g/g}$), content of the tocopherols (TT; mg/kg) by HPLC and fatty acid profile by CG.. **Results:** ADBA, ADBI and ADBIP samples analyzed exhibited IA values ranging from 2.41 to 3.06% oleic, not exceeding recommended (5%) as well as the IP that ranged 1.63 to 9.92 mEq/kg not exceeding the recommended limit of 15 meq/kg. Initial ADBI, ADBIP and ADBA (0h) showed CT levels of 750.57 mg/g, 671.97 mg/g and 487.70 mg /g, respectively, and these reduced were in its entirety after 5 hours of heating. The loss of CT reflected in the decrease of red color, represented by the increase in hue angle (hab) for all oils. Have been identified α , γ - δ - tocopherol in all oils and only the β -tocopherol in ADBI. ADBIP showed the highest TT teorores followed by ADBI and ADBA (230.28, 182.81 and 154.81 mg / kg, respectively). β -tocopherol was totally degraded with 1h heating and γ - and δ tocopherol were not detected in any of ADB's with 5 h. At the end of 10h of heating, ADBIP showed the smallest reduction followed by ADBI and ADBA (84%, 85% and 89%). The major fatty acids identified in ADB's were palmitic (C16: 0 35.99 to 39.63%), stearic (C18: 0, from 4.64 to 5.86%), oleic (C18: 1 40,56- 45.81%) and linoleic (C18: 2, 9.95 to 11.75%). With the warming observed elevation in the levels of saturated fatty acids (2.4, 4.52 and 2.6%) and reductions in poly and unsaturated (13.7; 17.4 and 12,5% and 2.2; 3.28 and 2.2%) respectively for ADBA, ADBI and ADBIP. Furthermore, it was observed in all oils that the ratio C18: 2 / C16: 0 decreased during heating (16.7, 18.7 and 16.0%, respectively) **Conclusions:** thermoxidation process which were submitted these oils, affected all parameters analyzed, reducing the levels of total carotenoids, hue, tocopherols and unsaturated fatty acids and increased saturated fatty acid content. It is noteworthy that at 5 h heating these changes were more intense, especially the total loss of carotenoids and γ - and δ -tocoferóis. In relation to the type of ADB and its response to thermoxidation process, ADBIP when compared to other, presented the smallest changes in tocopherols content and fatty acids.

Keywords: crude palm oil, physico-chemical characterization, thermoxidation

1 INTRODUÇÃO

O azeite de dendê, ou óleo de palma (palm oil), como é conhecido internacionalmente, é o óleo extraído do mesocarpo do fruto da palmeira da espécie *Elaeis guineenses Jacq.* Sua forma bruta é consumida apenas no Brasil e na África (LODY, 2009). É símbolo da cozinha baiana e ingrediente imprescindível em preparações de destaque, como moquecas, vatapá, xinxim, caruru, e principalmente do acarajé, considerado patrimônio imaterial do país, elaborado com feijão caupi (*Vigna unguiculata*), cebola ralada e sal; frito por imersão no azeite de dendê bruto (ADB) (IPHAN, 2005; MESQUITA, 2002). Na atualidade é o óleo vegetal mais produzido no mundo, tendo como maiores produtores a Malásia e a Indonésia. No Brasil destaca-se na produção deste óleo, o Pará, a Amazônia e a Bahia (BRASIL, 2012).

A fritura por imersão é um método de cocção que consiste em submergir o alimento em óleo quente, transferindo-lhe calor, além de lhe conferir características sensoriais agradáveis. Entretanto, este processo acarreta alterações nos óleos provocadas por três agentes: a umidade do alimento que causa alteração hidrolítica; o oxigênio atmosférico, que provoca rancificação oxidativa, e a elevada temperatura de fritura (180°C), ocasionando a degradação térmica ou termoxidação (DOBARGANES e MÁRQUEZ-RUIZ, 1998; ALMEIDA, *et al.*, 2006; CORSINI e JORGE, 2008). O óleo de palma possui boas características para frituras devido ao equilíbrio na sua composição em ácidos graxos saturados e insaturados e do baixo teor de ácido linoleico (10%) e traços de linolênico, que são muito susceptíveis a oxidação devido as poli-insaturações (BERGER, 2005; BAHARIN, *et al.*, 2001, EDEM, 2002). Além disso, a presença de compostos antioxidantes, como tocotrienóis e tocoferóis (150-1500 mg/Kg) e carotenoides (500-2000mg/Kg) (CODEX, 2013) faz com que este resista por mais tempo a elevadas temperaturas.

Os carotenoides são os responsáveis pela cor vermelho alaranjada do ADB, sendo o α - e o β -caroteno os majoritários (80-90%) (ANDREU-SEVILLA *et al.*, 2008). Alguns desses compostos possuem atividade de provitamina A, além de atuarem como antioxidantes, sequestrando espécies reativas de oxigênio, como o radical peroxil (ROO●) e o oxigênio singlete (1O_2) (RODRIGUEZ-AMAYA e KIMURA, 2004). Já os tocoferóis e tocotrienóis, cujo termo genérico é Vitamina E, atuam como antioxidantes principalmente doando seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos (JORGE e GONÇALVES; 1998).

O ADB produzido na Bahia de forma artesanal é feito através da prensagem nos chamados “rodões” de pedra. Neste processo não são observados cuidados com os frutos

desde o momento da colheita até o transporte, o que culmina em elevada acidificação (EBONGUE *et al.*, 2008; LODY, 2009; MESQUITA, 2002). Já durante o processo de extração nas grandes indústrias, os cachos são esterilizados a 135°C sob pressão de 2 a 3 kg/cm², debulhados e prensados mecanicamente. O ADB ainda é desaerado, onde são retiradas as partículas pesadas, clarificado, purificado e filtrado para a remoção de umidade, sujeira e outras impurezas (FERNANDES, 2009; GOMES, 2008; ABOISSA, 2014). Entretanto, indústrias de pequeno porte processam o ADB, adquirido de pequenos produtores que não se utilizam de cuidados adequados para a colheita e transporte dos cachos até as fábricas, bem como o armazenamento dos cachos até o momento do processamento é realizado de forma inadequada. Além disso, apresentam um processo mais simplificado que as de grande porte, com esterificação, debulhamento e prensagem mecânicas e filtragem. O ADB produzido por estas indústrias será considerado, para este trabalho, como semi-industrial.

Muitos estudos sobre as alterações termoxidativas do óleo de palma são realizados em todo o mundo. Entretanto, estes centram-se em experimentos laboratoriais com óleo de palma refinado e em frituras de batatas. Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar as características físico químicas de azeites de dendê bruto, produzidos artesanal, semi-industrial e industrialmente, submetidos à termoxidação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização e tamanho da amostra

Azeites de dendê bruto produzidos artesanal (ADBA) e semi-industrialmente (ADBI) na Bahia e azeite de dendê produzido industrialmente (ADBIP) no Pará, com datas de fabricação próximas, adquiridos na Feira de São Joaquim, Salvador (BA).

2.2 Experimento de termoxidação

Realizado em triplicata no equipamento Metrohm Rancimat modelo 743 (Metrohm CH-9101, Herisau, Suíça). Foram pesados 8 g de ADB diretamente nos frascos de reação e submetidos a temperatura de 180 °C, sem fluxo de ar, com os frascos abertos (simulando o processo de fritura utilizado pelas baianas de acarajé), nos tempos de 1, 5 e 10 h. Para cada tempo, oito amostras de óleo foram acomodadas no equipamento e analisadas simultaneamente (BARRERA-ARELLANO *et al.*, 1997). Após esfriar, as amostras foram

envasadas em frascos âmbar e armazenado a -20 ° C para posterior análise, juntamente com a triplicata das amostras de cada óleo, não submetidas a este processo.

2.3 Análises físico-químicas

Para a realização das análises físico químicas, primeiramente, as amostra foram descongeladas em banho maria à 45° C em momento imediatamente anterior ao início das análises. Destaca-se que primeiramente foram realizadas a determinação dos índices de acidez e peróxido, carotenoides totais e cor. Além disso, todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado em % em ácido oleico e/ou mg KOH/g através do método AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 1992).

2.3.2 Índice de peróxidos

O índice de peróxidos foi determinado em meq O₂/ Kg, através do método AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1990).

2.3.3 Carotenoides totais

As amostras de óleo foram dissolvidas em éter de petróleo e os carotenoides totais (CT) quantificados utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer, Lambda 25) no comprimento de onda de 450nm e coeficiente de absorção ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$) de 2592 (RODRIGUEZ-AMAYA e KIMURA, 2004).

2.3.4 Cor

As análises foram realizadas empregando-se colorímetro Chroma CR-400 (Konica Minolta Sensing Inc., Japão), com o iluminante D₆₅, o ângulo de observação de 2 ° e expresso em termos de luminosidade (L^*), características de vermelho-verde (a^*), características azul-amarelo (b^*), ângulo de tonalidade (h_{ab}) e croma (C^*) com o ângulo de matiz, croma e diferença de cor calculados da seguinte forma: $h_{ab} = \tan^{-1} (b^*/a^*)$ e $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \Delta E$

= $((\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta c^2)^{1/2}$. Os ADB's foram aquecido em banho-maria a 45°C, depositado em uma cubeta de 2 mm de espessura e fixada para leitura, à 22-24°C (ANDREU-SEVILLA *et al.*, 2008).

2.3.5 Tocoferóis

A composição em tocoferóis foi determinada pelo método Ce 8-86 da AOCS (2009) utilizando HPLC (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), modelo 210-263, com detector de fluorescência. Condições de análise: coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) de 250 x 4,6 mm com poro de 0,5 µm e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática com fase móvel constituída de n-hexano:álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v) e fluxo de 1,2 mL/min. Os tocoferóis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α-, β-, γ- e δ - tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA), com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis individuais foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

2.3.6. Perfil de ácidos graxos

Os ácidos graxos dos óleos foram transformados em ésteres metílicos de ácidos graxos, seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005). Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo gasoso (Clarus 600 GC, *Gas Chromatography*, PerkinElmer), equipado com detector de ionização de chama (DIC), coluna capilar de sílica fundida ELITE-WAX (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm), com temperatura variando de 150 °C a 200 °C. Os **parâmetros de análise** são: temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 250 °C; temperatura da coluna programada inicial 45 °C por 2 minutos; aumentando 20 °C por minuto até 165 °C e permanecendo nessa temperatura por 15 minutos; e aumentando 4 °C até 220 °C e permanecendo nessa temperatura por 35 minutos. Pressão da coluna: 195 kPa. O gás hélio (He) foi utilizado como gás de arraste a 1,0 mL/minuto (pressão de 195 kPa). Fluxo do gás hidrogênio (H₂) a 40 mL/minuto (pressão de 50 kPa); ar sintético a 400 mL/minuto (pressão de 50 kPa); sendo que a técnica de injeção escolhida foi *split* na razão 1:40. O volume de injeção (automática) foi de 1µL e o fluxo do gás carreador He:

1,0mL/min. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos das amostras com o tempo de retenção dos ésteres metílicos de ácidos graxos de padrão mix (189-19, C4-C24, Sigma, EUA), corrigidos relativos ao padrão interno dos respectivos padrões de ésteres metílicos. As injeções foram realizadas tendo como padrão interno o tricosenoato de metila (23:0Me) (Sigma-Aldrich Brasil Ltda), a 0,025 g/10 mL de n-hexano ultrapuro (Mallinckrodt Chemicals).

2.4 Análise estatística

Para a análise estatística foi utilizado o programa SPSS (Statistical Product and Service Solutions) versão 22.0. As variáveis foram analisadas através do teste de correlação de Spearman's, e de análises descritivas para estimativa pontual (média e desvio-padrão). Aos resultados físico químicos dos diferentes métodos de produção dos ADB's, foram aplicadas Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey para múltiplas comparações ao nível de significância de 5%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização dos azeites de dendê bruto produzido artesanal, semi-industrial e industrial, realizada através da determinação dos índices de acidez, peróxido, carotenoides totais, cor, tocoferóis e ácidos graxos estão representados na **Tabela 1-4**.

A acidez é um importante fator que afeta a qualidade dos óleos e a sua elevação decorre principalmente da hidrólise parcial dos triacilgliceróis, gerando ácidos graxos livres, ainda que pequenas quantidades possam ser produzidas por reações de oxidação e fermentação (MONTROYA *et al.*, 2013; JORGE e LOPES; 2003). No azeite de dendê, está associada à ativação da lipase, presentes no mesocarpo do fruto, devido a lesões provocadas durante e/ou após a colheita, além do armazenamento de cachos por um longo período de tempo (AKUSU *et al.*, 2000; FRANK *et al.*, 2011; MORETTO e FETT, 1998). Segundo o Codex 210 (2013), e a legislação brasileira (Brasil, 2005), a concentração de ácidos graxos livres em óleo de palma bruto não deve exceder 5 % em ácido oleico. Deste modo, os óleos estudados atenderam às legislações citadas, com valores médios iniciais de acidez de 2,75; 2,41 e 2,95% para os ADBA, ADBI e ADBIP, respectivamente ($p \leq 0,05$). Estes resultados foram similares aos IA encontrados por Almeida *et al.*, (2013) para o ADBIP, (2,24-2,51%), e inferiores para o ADBA e ADBI, (9,23-10,38% e 6,77-13,49%, respectivamente). Esta

diferença pode ser explicada pela crescente atuação de programas de capacitação do agricultor familiar com vistas a melhoria da colheita do fruto e processamento do dendê (CEPLAC, 2011).

O IA manteve-se dentro do limite estabelecido de 5 % em ácido oleico (CODEX, 2013) apresentando flutuações com o decorrer do tempo de aquecimento a 180 °C, entre todos os azeites estudados. O óleo de palma tende a apresentar maior teor de umidade, o que possibilita as reações hidrolíticas responsáveis pela formação de ácidos graxos livres (AKUSU *et al.*, 2000). Entretanto, estes compostos são moderadamente voláteis e uma quantidade desconhecida é perdida durante o aquecimento, além disso, estes podem também, sofrer oxidação e serem convertidos em outros produtos que não são medidos por métodos de titulação (JORGE e LOPES; 1998).

No ADBA e ADBI, o índice de acidez passou a diferir significativamente ($p < 0,05$) do óleo inicial a partir de 5h de aquecimento com variações de -11,63% e 16,60%, respectivamente. Já o ADBIP começou a diferir significativamente ($p < 0,05$) do azeite inicial com 10h de aquecimento (3,73%). Assim, o ADBIP além de manter-se, em relação ao IA, mais estável durante um maior tempo, apresentou a menor variação neste índice quando comparado aos demais.

Em relação ao índice de peróxido (IP), todas as amostras analisadas diferiam entre si ($p \leq 0,05$), apresentaram valores médios iniciais de 9,92 meq O₂/kg, 2,91 meq O₂/kg e 7,64 meq O₂/kg, para ADBA, ADBI e ADBPI respectivamente, e dentro do limite estabelecidos de 15 meq O₂/kg (CODEX, 2013). Estudos demonstram que o IP sofre influência do tempo, condições de armazenamento, método de extração, transporte e quantidade de ácidos insaturados no óleo (ALETOR *et al.*, 1990; FRANK *et al.*, 2011). Em relação ao armazenamento, todos os óleos estudados estavam acondicionados na feira em garrafas do tipo PET transparente, expostas à luz solar direta e em temperatura ambiente. Esta condição pode acarretar uma maior degradação do óleo (NKPA *et al.*, 1990) o que justifica um maior IP nos óleos analisados. Além disso, o maior IP apresentado pelo ADBA pode ser explicado justamente pelo modo rudimentar de extração, onde o óleo fica mais susceptível a degradação desde a colheita até o processamento do dendê. Apesar de apresentar o maior teor de ácidos graxos insaturados (57,93%) e condições intermediárias de processamento do dendê, o ADBI apresentou IP inferior aos demais, possivelmente, pela presença de maior teor de carotenoides.

O IP nos azeites estudados, também apresentou flutuações ao longo das 10h de aquecimento a que foram submetidos (**Tabela 1**). As oscilações no comportamento deste

indicador, ora com elevações ora com decrescimento, são explicadas pela formação de hidroperóxidos através da oxidação primária do óleo, porém, sendo estes muito instáveis, acabam por se decompor rapidamente dando origem aos produtos secundários de oxidação como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos e cetonas (BESTER *et al.*, 2008). Não existe uma legislação específica para IP de óleos brutos não aquecidos, sendo que alguns estudos se utilizam dos mesmos limites dos óleos não aquecido (MALACRIDA e JORGE, 2003; CURVELO, 2011). Considerando-se esta premissa, todos os ADB's mantiveram o IP abaixo de 15 meq O₂/kg (CODEX, 2013).

Tabela 1. Média dos teores de índice de acidez (% oleico), índice de peróxido (meq O₂/kg) e carotenoides totais (µg/g) de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C.

	Tempos de aquecimento (h)			
	0	1	5	10
IA (% ácido oleico)				
Artesanal	2,75 ^a (0,02)	2,71 ^{ab} (0,11)	2,43 ^b (0,05)	2,64 ^b (0,02)
Semi industrial	2,41 ^a (0,03)	2,65 ^{ab} (0,09)	2,81 ^b (0,04)	2,67 ^b (0,02)
Industrial	2,95 ^{ab} (0,03)	2,93 ^b (0,03)	2,98 ^{bc} (0,03)	3,06 ^c (0,03)
IP (meq O₂/kg)				
Artesanal	9,92 ^a (0,10)	2,03 ^b (0,07)	2,58 ^c (0,11)	1,97 ^b (0,04)
Semi-industrial	2,91 ^a (0,21)	3,39 ^a (0,26)	1,54 ^b (0,31)	2,00 ^b (0,20)
Industrial	7,64 ^a (0,04)	2,76 ^b (0,08)	1,63 ^c (0,07)	1,64 ^c (0,01)
CT (µg/g)				
Artesanal	487,70 ^a (11,40)	163,11 ^b (7,53)	< 0,89 ^c	< 0,89 ^c
Semi-industrial	750,57 ^a (9,62)	241,58 ^b (3,49)	< 0,89 ^c	< 0,89 ^c
Industrial	671,97 ^a (17,08)	171,18 ^b (10,76)	< 0,89 ^c	< 0,89 ^c

Resultados expressos como média (desvio padrão). IA= Índice de acidez. IP= Índice de Peróxido. CT= Carotenoides Totais.). Id = limites de detecção (CT ≤ 0,89 µg/g). Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente (p > 0,05)

De acordo com a **Tabela 1**, os teores médios de carotenoides totais (CT) foram estatisticamente diferentes (p ≤ 0,05) nos ADB's (0h), da ordem de 671,97; 750,57 e 487,70

$\mu\text{g/g}$ para ADBIP, ADBI e ADBA, respectivamente. Estas diferenças são influenciadas por diferentes fatores como a variedades e o grau de amadurecimento dos frutos, o processo de extração, o armazenamento e a proporção de estearina/oleína (LODY, 2009; CURVELO *et al.*, 2011). Assim, o ADBA foi o que apresentou menor teor de carotenoides totais, estando inclusive, ligeiramente abaixo da faixa recomendada de 500-2000 $\mu\text{g/g}$ (CODEX, 2013). O menor teor de CT no ADBA já era esperado devido ao seu tipo de processamento. De acordo com Fernandes (2009), ainda na colheita, os cachos de dendê são desfeitos utilizando ferramentas perfurocortantes. Este procedimento acaba por partir muitos frutos deixando-os mais expostos a luz e ao oxigênio, bem como acelerando os processos enzimáticos. Além disso, ainda segundo Fernandes (2009), depois de cozidos ao vapor os frutos são secos ao sol o que aumenta ainda mais a degradação dos carotenoides. Um teor de carotenoides abaixo do recomendado também foi observado por ANDREU-SEVILLA *et al.*, (2008) em seu experimento de frituras de batatas utilizando óleo de palma Sioma[®] (481 $\mu\text{g/g}$). Almeida *et al.*, (2013) observou teores de CT na faixa de 457,34-578,28 $\mu\text{g/g}$ para ADBA e 422,10-581,75 $\mu\text{g/g}$ para ADBI. Assim, os resultados obtidos neste trabalho então de acordo com os relatados.

O teor de CT nos ADB's artesanal, semi-industrial e industrial diminuíram no decorrer do tempo de aquecimento (**Tabela 1**). Observou-se reduções de 74,5%; 67,8% e 66,5% no ADBIP, ADBI e ADBA, respectivamente, ao final de 1h de aquecimento, e ausência destas moléculas após 5 h de aquecimento em todos os ADBs analisados (**Tabela 1**). Em estudo sobre a cinética de degradação de β -caroteno e luteína em oleína de palma e Vegetaline, ACHIR *et al.*, (2010), observaram que, a concentração de *trans* β -caroteno diminuiu em função do tempo de aquecimento e que menos de 10% deste permaneceu após 30 minutos de aquecimento a 180 °C nos óleos avaliados. ANDREU-SEVILLA *et al.*, (2008) também verificaram reduções (52,2%) do conteúdo de carotenoides de óleo de palma Sioma[®] submetido à fritura a 180 °C durante 90 minutos. Dongho *et al.*, (2014) em estudo sobre o efeito do aquecimento e da curta exposição a luz solar no teor de carotenoides em óleo de palma bruto, também observou a diminuição deste teor com o aumento do tempo de aquecimento com reduções de 24 % quando aquecido por 1h à 200 °C. A redução nos CT pode ser atribuída diretamente ao efeito do aquecimento, com a degradação dos carotenoides termolábeis, como também pela reação com as espécies reativas do oxigênio (oxigênio singlete, radical superóxido e radical hidroxila), emitidas pela oxidação lipídica, gerando radicais carotenoides. Além disso, outras condições empregadas no aquecimento como o

equipamento utilizado, a relação superfície/volume e a exposição à luz podem também ocasionar a isomerização e oxidação dos carotenoides (DONGHO *et al.*, 2014; RODRIGUEZ-AMAYA, 1996; CORSINI e JORGE, 2008; ANDREU-SEVILLA *et al.*, 2008). Esta oxidação é acelerada pela formação de hidroperóxidos, frutos também da oxidação lipídica, levando a descoloração e clarificação, com formação de α - e β -iononas, β -13 e β -14 apocarotenais e β -13 apocrotenona, entre outros carotenóides (SAMBANTHAMURTHI *et al.*, 2000)

A cor do ADB varia do laranja ao avermelhado, e é atribuída principalmente à quantidade de carotenoides do fruto e ao nível de oxidação provocado pelas lipoxigenases em frutos escurecidos, estocados por longo período antes de serem processados (EDEM, 2002; BAHARIN *et al.*, 2001). Além disso, à oxidação catalisada pelo ferro durante o processamento também influência na coloração do óleo (EDEM, 2002; BAHARIN *et al.*, 2001). Verificou-se para os óleos iniciais (0h), que as coordenadas de cor da escala CIELab se encontram no quadrante correspondente a valores positivos para a^* , b^* e L^* , com predomínio de pigmento laranja demonstrado pelos elevados valores de b^* e ângulo de tonalidade (h_{ab}) na ordem de 60° (**Tabela 2**). A cor inicial (0h) dos três óleos diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) quanto a intensidade de vermelho (a^*), chroma (C) e tonalidade (h_{ab}). A diferença de cor (ΔE) entre ADBA e ADBI, ADBA e ADBIP e ADBI e ADBIP foram respectivamente 4,38; 2,63; 4,27. De acordo com Ceballos *et al.*, (2003), 3 unidades são o limite que possibilita um observador visualizar uma diferença de coloração. Deste modo, o ADBI (0h) apresenta uma diferença perceptível em relação aos demais óleos, apresentando uma tonalidade mais avermelhada, uma vez que possui o maior teor de carotenides totais quando comparado aos demais.

As alterações nos parâmetros de cor, escala CIELab, dos óleos analisado estão representados na **Tabela 2**. Todos os parâmetros (L^* , a^* , b^* C, h_{ab}) são afetados significativamente pelo tempo de aquecimento ($p \leq 0,001$) e passam a diferir estatisticamente do óleo inicial com 1h de aquecimento ($p < 0,05$), nos três óleos analisados. Nota-se que os ADB's tornaram-se mais luminosos (aumento de L^*), menos vermelhos (redução de a^*) menos amarelos (redução de b^*) e com maior ângulo de tonalidade (elevação h_{ab}). Ao fim de 10h de aquecimento, os ADBA, ADBI e ADBPI apresentaram diferença de cor em relação ao óleo inicial da ordem de 18,7; 34,6 e 27,8 respectivamente. Assim, o ADBI foi o que apresentou a maior diferença de cor, seguido do ADBIP e do ADBA. Esta diferença pode ser explicada como um reflexo do teor inicial e da perda dos CT. Destaca-se que em todos os

ADB's foi observada uma forte correlação inversa entre h_{ab} e CT ($r = -0,937$, $p < 0,001$; $r = -0,929$, $p < 0,001$ e $r = -0,907$, $p < 0,001$) para ADBA, ADBI e ADBIP respectivamente.

Tabela 2. Médias dos parâmetros CIELab de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C.

Parâmetros CIELab	escala	Tempos de aquecimento (h)			
		0	1	5	10
Artesanal					
L		39,70 ^a (0,08)	42,99 ^b (0,08)	59,30 ^c (0,41)	46,14 ^b (0,67)
a*		17,22 ^a (0,03)	8,48 ^b (0,08)	-1,31 ^c (0,43)	0,87 ^d (0,21)
b*		36,45 ^a (0,29)	41,94 ^b (0,36)	37,57 ^{abc} (1,51)	30,06 ^c (0,24)
C*		40,32 ^a (0,25)	42,78 ^b (0,34)	37,60 ^{abc} (1,52)	30,07 ^c (0,25)
h_{ab}		64,71 ^a (0,20)	78,57 ^b (0,18)	91,98 ^c (0,58)	88,35 ^d (0,39)
Semi-industrial					
L		37,62 ^a (0,11)	41,93 ^b (0,17)	45,72 ^b (0,74)	62,14 ^c (0,13)
a*		19,21 ^a (0,03)	10,74 ^b (0,11)	-0,32 ^c (0,48)	5,62 ^d (0,03)
b*		33,15 ^a (0,25)	40,29 ^b (0,32)	31,22 ^a (0,74)	23,48 ^c (0,24)
C*		38,32 ^a (0,22)	41,70 ^b (0,33)	31,22 ^c (0,75)	53,77 ^d (0,23)
h_{ab}		59,90 ^a (0,18)	75,08 ^b (0,06)	90,58 ^c (0,85)	84,00 ^d (0,06)
Industrial					
L		39,83 ^a (0,07)	44,94 ^b (0,26)	49,32 ^c (0,86)	49,80 ^c (0,07)
a*		19,82 ^a (0,05)	7,60 ^b (0,79)	-3,80 ^c (0,62)	-2,45 ^c (0,06)
b*		36,76 ^a (0,13)	45,63 ^b (0,52)	27,37 ^c (4,56)	23,38 ^c (0,19)
C*		41,76 ^a (0,11)	46,27 ^b (0,40)	27,64 ^c (4,56)	23,51 ^c (0,19)
h_{ab}		61,67 ^a (0,12)	80,53 ^b (1,06)	97,28 ^c (0,12)	95,97 ^d (0,22)

Resultados expressos como média (desvio padrão). L* (luminosidade: 0 – escuro e 100 – branco), a* (intensidade de vermelho: variando de verde (-a) a vermelho (+a), b* (intensidade de amarelo: variando de azul (-b) a amarelo (+b)], C* (Chroma: $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$, ângulo h_{ab} (arco tangente: b^*/a^*). Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente ($p > 0,05$)

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, inclusive no ADB. De acordo com a **Tabela 3**, ADBIP, ADBI e ADBA iniciais analisados (0h), apresentaram teores de tocoferóis totais na ordem de 230,28, 182,81 e 154,81 mg/kg, respectivamente, estando estes dentro da faixa de referência (150-1500 mg/kg) (CODEX, 2013). Foram identificados α , γ e δ -tocoferol em todos os óleos iniciais, com predomínio do δ -tocoferol e β -tocoferol apenas no ADBI. Ressaltar que os níveis destes compostos atenderam aos limites previstos no CODEX 210, 2013. De acordo com Jorge e Gonçalves (1998), o tocoferol é um dos melhores antioxidantes naturais e sua atividade antioxidante cresce na seguinte ordem $\alpha < \beta < \gamma < \delta$. Entretanto, Warner *et al.*(2003) sugerem que a atividade antioxidante dos tocoferóis depende de fatores como temperatura, composição, forma da gordura e concentração. Van Niekerk e Burger (1985) e Yoshida *et al.*, (1990), em seus estudos com óleo de palma observaram teor superior de α -tocoferol (377 mg/kg) e inferior de γ e δ -tocoferol (1 e 4 mg/kg, respectivamente), em relação aos obtidos neste estudo. Guinazi *et al.* (2009) detectaram α -tocoferol, γ -tocoferol e δ -tocoferol em estudo com óleos de oliva, canola, e soja da ordem de 140,47; 15,15 e 3,69 mg/kg; 183,83; 390,24 e 11,90 mg/kg e 121,40 mg/kg; 642,73 e 225,72 mg/kg, respectivamente. Comparando-se os tocoferóis dos ADB's com o estudo acima, se observou menores teores de α - tocoferol, γ -tocoferol e δ -tocoferol em relação aos óleos de oliva, canola e soja; canola e soja; e soja, respectivamente. Entretanto, os teores de γ -tocoferol e δ -tocoferol dos ADB's foram maiores que os do óleo de oliva; e oliva e canola, respectivamente.

A **Tabela 3** apresenta as alterações nos tocoferóis dos azeites analisados, nos diferentes tempos de aquecimento à 180 °C. Observa-se que em todos os óleos, o tempo afeta significativamente os teores de tocoferóis ($p < 0,001$). O α -tocoferol manteve-se presente em todos os ADB's e tempos estudados, com uma redução total da ordem de 46,23; 25,23 e 24,37% nos ADBA, ADBI e ADBIP, respectivamente, ao final das 10h. Em 1h de aquecimento o β -tocoferol presente no ADBIP foi totalmente degradado. Destacar que γ - e δ -tocoferol não foram detectados em nenhum dos ADB's a partir das 5 h de termoxidação. Em relação aos tocoferóis totais (TT), o ADBA apresentou a maior perda (89,8%), seguido do ADBI (85,4%) e ADBIP (84%). Estudos anteriores também observaram perdas significativas de tocoferóis durante simulação de condições de fritura e em fritura de batatas utilizando o oleína de palma e óleo de palma respectivamente (BARRERA-ARELLANO *et al.*, 2002; MARCO *et al.*, 2007).

Correlações inversas, estatisticamente significantes, foram observadas entre o teor de tocoferóis totais e o índice de acidez ($r = -0,608$, $p = 0,036$; $r = -0,664$, $p = 0,018$, ADBI e ADBIP, respectivamente) bem com, entre tocoferóis totais e o ângulo de tonalidade ($r = -0,769$, $p = 0,003$; $r = -0,762$, $p = 0,004$; $r = -0,755$, $p = 0,005$). Além disso, fortes correlações positivas foram observadas entre os TT e CT ($r = 0,885$, $p < 0,001$; $r = 0,907$, $p < 0,001$; $r = 0,922$, $p < 0,001$ para ADBA, ABBI e ADBIP, respectivamente).

Tabela 3. Composição de tocoferóis (mg/kg) de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C.

Tocoferóis	Tempos de aquecimento (h)			
	0	1	5	10
Artesanal				
α -tocoferol	29,35 ^a (0,25)	28,50 ^a (0,42)	20,63 ^b (0,40)	15,78 ^c (0,38)
β -tocoferol	< 1,10	< 1,10	< 1,10	< 1,10
γ -tocoferol	41,03 ^a (0,78)	9,81 ^b (0,24)	< 8,65 ^c	< 8,65 ^c
δ -tocoferol	84,43 ^a (0,24)	15,35 ^b (0,22)	< 2,30 ^c	< 2,30 ^c
Total	154,81 (0,89)	53,66 (0,12)	20,63 (0,40)	15,78 (0,38)
Semi-industrial				
α -tocoferol	35,59 ^a (0,45)	34,70 ^a (0,20)	31,20 ^b (0,23)	26,61 ^c (0,43)
β -tocoferol	9,73 ^a (0,22)	< 1,10 ^b	< 1,10 ^b	< 1,10 ^b
γ -tocoferol	43,40 ^a (0,48)	9,11 ^b (0,20)	< 8,65 ^c	< 8,65 ^c
δ -tocoferol	94,10 ^a (0,15)	14,89 ^b (0,24)	< 2,30 ^c	< 2,30 ^c
Total	182,81 (0,90)	56,69 (0,57)	31,20 (0,23)	26,61 (0,43)
Industrial				
α -tocoferol	48,57 ^a (0,36)	46,66 ^b (0,19)	42,72 ^c (0,23)	36,73 ^d (0,29)
β -tocoferol	< 1,10	< 1,10	< 1,10	< 1,10
γ -tocoferol	71,10 ^a (0,36)	20,37 ^b (0,50)	< 8,65 ^c	< 8,65 ^c
δ -tocoferol	110,61 ^a (0,37)	22,56 ^b (0,38)	< 2,30 ^c	< 2,30 ^c
Total	230,28 (0,98)	89,58 (0,79)	42,72 (0,23)	36,73 (0,29)

Resultados expressos como média (desvio padrão). Id = limites de detecção (α -tocoferol $\leq 3,15$; β -tocoferol $\leq 1,10$; γ -tocoferol $\leq 8,65$; δ -tocoferol $\leq 2,30$ mg/kg). Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente ($p > 0,05$)

O óleo de palma bruto possui uma composição equilibrada entre os níveis de ácidos graxos saturados e insaturados (BERGER, 2005; BAHARIN, *et al.*, 2001; EDEM, 2002). Os principais ácidos graxos saturados observados nos três ADB's iniciais analisados foram o palmítico (35,99-39,63%) e o esteárico (4,64-5,86%). Já entre os ácidos graxos insaturados os principais foram o oleico (40,56-45,81%) e linoleico (9,95-11,57%). Destaca-se que apenas um pequeno teor de ácido linolênico (poli-insaturado), foi observado nos óleos estudados (0,26-0,34%) (**Tabela 4**). Os resultados observados para os principais ácidos graxos dos óleos de palma deste estudo se encontram dentro dos valores estabelecidos na legislação (CODEX, 2013) e em consonância com os resultados obtidos por (TAVARES e BARBERIO, 1989; ALMEIDA *et al.*, 2013), a exceção do ADBI que apresentou teores menores para o ácido palmítico e maiores para o esteárico.

Os ADB's diferiram significativamente ($p < 0,05$) quanto o teor de ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (USFA) e monoinsaturados (MUFA). O maior teor de SFA foi observado no ADBA (47,10%), seguido do ADBIP (45,96%) e do ADBI (42,07%), sendo esta ordem invertida quando analisados os USFA e MUFA (57,93% e 45,99% ADBI; 54,04% e 43,83% ADBIP; 52,90% e 40,81% ADBA, respectivamente). Em relação aos PUFAs, apenas o ADBIP diferiu significativamente ($p < 0,05$) dos demais óleos, apresentando um menor teor de ácidos graxos poli-insaturados (10,21% ADBIP; 11,94% ADBI e 12,09% ADBA). Segundo Alireza *et al.*, (2010), a relação C18: 2 / C16: 0 é geralmente utilizada como indicador para a determinação do grau de degradação do óleo, visto que o ácido linoleico é mais susceptível à oxidação, enquanto que o palmítico é mais estável. Ao comparar este indicador nos três óleos, observou-se que apenas o ADBIP diferencia-se significativamente dos demais ($p < 0,05$) apresentando o menor valor para a relação C18:2 / C16:0 (0,25) e consequentemente, menor grau de degradação.

O efeito do aquecimento no perfil de ácidos graxos é apresentado na **Tabela 4**. Observa-se que os ácidos graxos do ADBA (ácidos cáprico, láurico, palmitoleico, e linoleico *trans*), ADBI (ácidos cáprico, palmitoleico, margárico, oleico e linoleico *trans*) e ADBIP (ácidos cáprico, láurico, palmitoleico, margárico, oleico e linoleico *trans*) não são afetados significativamente pelo tempo de aquecimento ($p > 0,05$). Houve uma elevação, nos ADBA, ADBI e ADBPI, nos teores de ácido palmítico (2,1; 4,27 e 2,5%,) e ácido esteárico (5,3; 4,5 e 3,0%), respectivamente e redução nos teores de ácido linoleico (15,2; 18,1 e 12,9%) e linolênico (___; 32,4 e 26,09%) para o ADBA, ADBI e ADBIP, respectivamente. Este comportamento ocasionou uma diminuição previsível da relação C18:2 / C16:0 (16,7; 18,7 e

16,0 % para ADBA, ADBI e ADBIP, respectivamente), já que a oxidação do linoleico ocasiona a formação de ácidos graxos saturados. Ressaltar que o ADBIP apresentou as menores alterações para estes ácidos graxos, sendo que seus teores passaram a diferir significativamente do óleo inicial apenas com 5h de aquecimento, enquanto para os demais, estas alterações já foram significativas com 1h ($p < 0,05$). Análises estatísticas demonstraram fortes correlações positivas entre PUFA e USFA e TT ($r = 0,923$, $p < 0,001$ e $r = 0,916$ $p < 0,001$; $r = 0,916$, $p < 0,001$ e $r = 0,853$, $p < 0,001$; $r = 0,965$, $p < 0,001$ e $r = 0,958$, $p < 0,001$) e inversa entre SFA e TT ($r = -0,916$, $p < 0,001$; $r = -0,853$, $p < 0,001$ e $r = -0,958$, $p < 0,001$) respectivamente para ADBA, ADBI e ADBIP). Diversos estudos mostram que uma maior perda nos tocoferóis está ligada a uma menor proporção de USFA e conseqüentemente a um maior teor de SFA (YUKI e ISHIKAWA, 1976; BARRERA-ARELLANO *et al.*, 2002; MARCO *et al.*, 2007

Tabela 4: Perfil de ácidos graxos (%) de azeites de dendê brutos submetidos a 10 h de termoxidação a 180 °C.

Ácidos Graxos (%)	Tipo de processamento do óleo											
	Artesanal				Semi-industrial				Industrial			
	Tempo de Aquecimento (h)											
	0	1	5	10	0	1	5	10	0	1	5	10
C8:0	0,03 ^a (0,00)	0,04 ^a (0,00)	0,06 ^{ab} (0,01)	0,08 ^b (0,00)	0,02 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,06 ^b (0,00)	0,11 ^c (0,00)	0,01 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,05 ^{ab} (0,00)	0,06 ^b (0,00)
C10:0	0,03 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,02 ^a (0,0)	0,02 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,01 ^a (0,00)	0,01 ^a (0,00)	0,01 ^a (0,00)	0,01 ^a (0,00)
C12:0	0,38 ^a (0,00)	0,38 ^a (0,00)	0,37 ^a (0,00)	0,38 ^a (0,00)	0,30 ^a (0,00)	0,30 ^a (0,00)	0,31 ^a (0,00)	0,31 ^a (0,00)	0,17 ^a (0,00)	0,17 ^a (0,00)	0,17 ^a (0,00)	0,17 ^a (0,00)
C14:0	0,77 ^a (0,00)	0,78 ^a (0,00)	0,78 ^a (0,00)	0,78 ^a (0,00)	0,62 ^a (0,00)	0,62 ^a (0,00)	0,63 ^a (0,01)	0,65 ^b (0,00)	0,60 ^{ab} (0,00)	0,59 ^a (0,00)	0,60 ^b (0,00)	0,60 ^{ab} (0,00)
C16:0	39,63 ^a (0,02)	39,80 ^b (0,03)	40,19 ^c (0,06)	40,48 ^c (0,09)	35,99 ^a (0,21)	36,10 ^a (0,01)	36,65 ^{ab} (0,21)	37,53 ^b (0,06)	39,43 ^a (0,02)	39,51 ^a (0,06)	39,94 ^{ab} (0,15)	40,43 ^b (0,11)
C16:1	0,12 ^a (0,00)	0,12 ^a (0,00)	0,12 ^a (0,00)	0,11 ^a (0,00)	0,04 ^a (0,00)	0,04 ^a (0,00)	0,04 ^a (0,00)	0,04 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,01)	0,03 ^a (0,00)	0,03 ^a (0,00)	0,04 ^a (0,00)
C17:0	0,11 ^a (0,00)	0,11 ^{ab} (0,00)	0,11 ^b (0,00)	0,11 ^{ab} (0,00)	0,15 ^a (0,00)	0,15 ^a (0,00)	0,16 ^a (0,00)	0,15 ^a (0,00)	0,11 ^a (0,00)	0,11 ^a (0,00)	0,11 ^a (0,00)	0,10 ^a (0,00)
C18:0	5,86 ^a (0,01)	5,93 ^b (0,01)	6,04 ^c (0,02)	6,17 ^d (0,01)	4,64 ^a (0,02)	4,63 ^a (0,02)	4,69 ^{ab} (0,05)	4,85 ^b (0,00)	5,25 ^a (0,14)	5,26 ^a (0,01)	5,34 ^b (0,01)	5,41 ^c (0,01)
C18:1n9	40,56 ^a (0,05)	40,51 ^a (0,04)	40,71 ^{ab} (0,21)	41,08 ^b (0,09)	45,81 ^a (0,07)	45,91 ^a (0,09)	45,84 ^a (0,04)	45,96 ^a (0,13)	43,65 ^a (0,05)	43,65 ^a (0,04)	43,56 ^a (0,05)	43,67 ^a (0,06)
C18:2t	0,54 ^a (0,00)	0,54 ^a (0,00)	0,54 ^a (0,00)	0,55 ^a (0,00)	0,71 ^a (0,01)	0,71 ^a (0,01)	0,71 ^a (0,01)	0,71 ^a (0,02)	0,55 ^a (0,00)	0,55 ^a (0,00)	0,56 ^a (0,00)	0,56 ^a (0,00)
C18:2c	11,21 ^a (0,06)	11,01 ^a (0,06)	10,29 ^{ab} (0,22)	9,51 ^b (0,06)	10,86 ^a (0,19)	10,66 ^a (0,03)	10,02 ^{ab} (0,23)	8,89 ^b (0,04)	9,40 ^a (0,05)	9,28 ^{ab} (0,05)	8,83 ^{bc} (0,13)	8,19 ^c (0,03)

C20:0	0,29 ^a (0,00)	0,28 ^a (0,00)	0,24 ^{ab} (0,01)	0,20 ^b (0,00)	0,32 ^a (0,00)	0,32 ^a (0,00)	0,33 ^{ab} (0,01)	0,34 ^b (0,00)	0,38 ^a (0,00)	0,38 ^a (0,00)	0,38 ^{ab} (0,00)	0,39 ^b (0,00)
C18:3	0,34 ^a (0,00)	0,35 ^a (0,00)	0,36 ^a (0,01)	0,34 ^a (0,00)	0,37 ^a (0,00)	0,36 ^a (0,00)	0,32 ^{ab} (0,01)	0,25 ^b (0,00)	0,26 ^a (0,00)	0,25 ^{ab} (0,00)	0,22 ^{bc} (0,00)	0,19 ^c (0,00)
C20:1	0,12 ^a (0,00)	0,13 ^a (0,00)	0,16 ^b (0,00)	0,14 ^a (0,00)	0,14 ^a (0,00)	0,15 ^a (0,00)	0,19 ^{ab} (0,01)	0,17 ^b (0,02)	0,15 ^a (0,00)	0,17 ^{ab} (0,00)	0,19 ^{bc} (0,00)	0,19 ^c (0,00)
ΣMUFA	40,81 ^a (0,04)	40,76 ^a (0,04)	40,99 ^{ab} (0,21)	41,34 ^b (0,11)	45,99 ^a (0,07)	46,09 ^a (0,08)	46,07 ^a (0,03)	46,18 ^a (0,11)	43,83 ^a (0,04)	43,85 ^a (0,04)	43,78 ^a (0,05)	43,89 ^a (0,06)
ΣPUFA	12,09 ^a (0,06)	11,90 ^a (0,05)	11,19 ^{ab} (0,21)	10,43 ^b (0,05)	11,94 ^a (0,21)	11,73 ^a (0,04)	11,06 ^{ab} (0,24)	9,86 ^b (0,42)	10,21 ^a (0,06)	10,08 ^{ab} (0,05)	9,61 ^{bc} (0,13)	8,93 ^c (0,03)
ΣUSFA	52,90 ^a (0,02)	52,6 ^b (0,03)	52,18 ^c (0,05)	51,76 ^d (0,07)	57,93 ^a (0,20)	57,82 ^a (0,04)	57,13 ^{ab} (0,25)	56,03 ^b (0,07)	54,04 ^a (0,02)	53,94 ^a (0,05)	53,39 ^{ab} (0,17)	52,82 ^b (0,09)
ΣSFA	47,10 ^a (0,03)	47,34 ^b (0,03)	47,81 ^c (0,05)	48,23 ^d (0,07)	42,07 ^a (0,20)	42,18 ^a (0,04)	42,87 ^{ab} (0,26)	43,97 ^b (0,07)	45,96 ^a (0,02)	46,06 ^a (0,05)	46,61 ^{ab} (0,17)	47,18 ^b (0,09)
C18:2/C16:0	0,30 ^a (0,00)	0,29 ^a (0,00)	0,27 ^{ab} (0,00)	0,25 ^b (0,00)	0,32 ^a (0,00)	0,32 ^a (0,00)	0,29 ^{ab} (0,00)	0,26 ^b (0,00)	0,25 ^a (0,00)	0,24 ^a (0,00)	0,23 ^{ab} (0,00)	0,21 ^b (0,00)

Resultados expressos como média (desvio padrão). Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente ($p > 0,05$) dentro do mesmo processo produtivo.

C8:0= ac. caprílico; C10:0= ac. Cáprico; C12:0= ac. Láurico; C14:0= ac. Mirístico; C16:0= ac. Palmítico; C16:1= ac. Palmitoleico; C17:0= ac. Margárico; C18:0= ac. Esteárico; C18:1= ac. Oleico; C18:2 t= ac. linoleico *trans*; C18:2 c= ac. linoleico *cis*; C20:0 = ac. araquídico; C18:3= ac. linolênico; C20:1= ac. araquidônico. MUFA = Ac. Graxos Monoinsaturado; PUFA= Ac. Graxos Poliinsaturado; USFA= Ac. Graxos Insaturados; SFA= Ac. Graxos Saturados.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que os óleos iniciais (0h), produzidos artesanal, semi-industrial e industrialmente, quando comparados, apresentaram diferenças significantes, principalmente em relação ao teor de carotenoides totais, tocoferóis e composição de ácidos graxos. O processo de termoxidação, a que foram submetidos estes óleos, afetou todos os parâmetros analisados, com redução nos teores de carotenoides totais, tonalidade, tocoferóis e ácidos graxos insaturados e elevação do teor de ácidos graxos saturados. Destaca-se que em 5h de aquecimento estas alterações foram mais intensas, com destaque para a perda total de carotenoides e γ - e δ -tocoferóis.

Em relação ao tipo do ADB e sua resposta ao processo de termoxidação, o ADBIP quando comparado aos demais, apresentou as menores alterações nos teores de tocoferóis e ácidos graxos.

Deste modo, devem ser aprimorados os processos artesanais e semi-industriais, principalmente no que se refere aos cuidados com os frutos e remoção de impureza, afim de garantir um produto final com melhores qualidade e os azeites de dendê bruto não devem ser aquecidos a altas temperaturas por tempo prolongado, principalmente acima de 5 h. Por fim, fazem-se necessários mais estudos sobre os processos degradativos sofridos pelo ADB durante a fritura, além do estabelecimento de regulamentações ou leis específicas brasileiras, para óleos submetidos a processos de fritura, principalmente em sua forma bruta.

5 REFERÊNCIAS

ABOISSA - óleos vegetais. ABOISSA, 2014. Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/609/oleo-de-palma.html>>. Acesso em: 03/04/2014

ACHIR, N. et al. Kinetic study of β -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v.112, n.3, p.349-361, 2010.

AKUSU M.O, et al. Quality attributes and storage stability of locally and mechanically extracted crude palm oils in selected communities in Rivers and Bayelsa States, Nigeria. *Plant Foods Hum. Nutr.* V.55 p.119-126. 2000.

ALETOR, V. A et al.. The quality of some locally processed nigerian palm oils: na estimation of some critical processing variables. *Food Chem.* V.36 p.311-317. 1990.

ALIREZA, S. et al., Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends. **International Food Research Journal.** v.17 p. 295-302 2010.

ALMEIDA *et al.* Revisão de literatura: aspectos gerais do processo de fritura de imersão. *Hig Alimentar.* v.138. 42-7. 2006.

ALMEIDA *et.al.* A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. **Grasas y Aceites** v.64. 387-394. 2013

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1992. [AOCS Official method Ca 5a-40].

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY (AOCS). Official and tentative methods of the American Oil Chemists` Society: including additions and revisions. 6th ed. Champaign: AOCS Press, 2009.

ANDREU-SEVILLA, A. et al. Mathematical quantification of total carotenoids in Sioma oil using color coordinates and multiple linear regression during deep-frying simulations. **European Food Research and Technology**, v. 226, p. 1283–1291, jun. 2008.

BAHARIN, B.S. *et al.* The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage. **Journal of the American Oil Chemists`Society**, Chicago, v. 78, n. 8, 2001.

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. 231-235. 1997.

BARRERA-ARELLANO, D et al., Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**.v. 82 p.1696–1702. 2002.

BERGER, K.G. **The use of palm oil in frying. Frying oil series. Malaysian Palm Oil Promotion Council** (MPOPC), Malasya 2005. Disponível em: <<http://www.americanpalmoil.com/publications/Palm%20Oil%20in%20Frying.pdf>>. Acesso em 25 abr. 2014

BESTER E, et al Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chem* v.108 p.446–454. 2008.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento. **Canola**, Brasília-DF, p. 1-21, maio, 2012. Disponível em <<http://www.culturasregionais.ufba.br/culturadend%20C3%AA.doc>>. Acesso em: 01 de novembro de 2013.

BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de novembro de 2013.

CEBALLOS, C. et al., Chromatic Evolution of Virgin Olive Oils Submitted to an Accelerated Oxidation Test. *JAOCS*, V. 80, no. 3 p.257-262. 2003

CEPLAC **Dia de Campo de produção de óleo de dendê foi bem avaliado (2011)**

Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/restrito/lerNoticia.asp?id=1894>> **Acesso em:** 10 abr. 2015

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex standard for named vegetable oils, CODEX STAN 210, vol. 8,1999. Amendment, 2013

CORSINI, M.S.; JORGE, N.: Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, Campinas, v. 31, n. 5, p. 956-961, 2008.

CURVELO, F. M. et al. Qualidade do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*): matéria-prima para fritura de acarajés. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, vol. 70, p. 641-646. 2011.

DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.49, n.3/4, p.331-334, 1998.

DONGHO D. et al., Effect of Heating and of Short Exposure to Sunlight on Carotenoids Content of crude palm oil. *J. Food Process Technol.* V.5. p.1-6 2014.

EBONGUE, G.F.N *et al.* Identification of palm breeding lines producing oils with low acid values, **European Journal of Lipid Science and Technology**, Germany, v.110, n.6, p. 505-509, 2008.

EDEM, D.O. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, vol. 57, p. 319-341, 2002.

FERNANDES, Caloca. **Viagem gastronômica através do Brasil**. 9. ed. São Paulo, SP: Ed. SENAC São Paulo: Estúdio Sonia Robatto. 255 p. 2009

FRANK N. E. G. et al. Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon. *J. Stored Prod. Postharvest Res.* V.2 p. 52-58.2011.

GOMES, S.M.S. **Avaliação de Sistemas de Captura de *Metamasius hemipterus* e *Rhynchophorus palmarum* (Curculionidae) em plantios de pupunha (*Bactris gasipaes*) e dendê (*Elaeis guineenses*) no sul da Bahia**. 2008. 54 p. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. 2008

GUINAZI, *et al.* José Benício Paes. **Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos**. *Quím. Nova*, v.32, n.8, p. 2098-2103. 2009

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 4. ed. São Paulo: O Instituto, 2005.

IPHAN - Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional: **DOSSIÊ IPHAN 6: Ofício das Baianas do Acarajé**. Ministério da Cultura, DF, Brasil, 2005.

JORGE, N.; GONÇALVES, L.A.G.: Comportamento do óleo de girassol, com alto teor de ácido oléico em termoxidação e fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, vol. 18, n. 3, p 335-342. 1998.

JORGE, N.; LOPES, M. R. V. Avaliação de óleos e gorduras de frituras coletados no comércio de são José do rio preto-sp *Alim. Nutr.*, Araraquara, v.14, n.2, p. 149-156. 2003

LODY, R. **Dendê: símbolo e sabor da Bahia**. Editora SENAC, São Paulo-SP. 2009.

MALACRIDA C.R; JORGE. N. - Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian. Journal of. Food Technology.**, São Paulo, v.6, n. 2, p. 245-249, 2003.

MARCO, E et al., Frying performance of a sunflower/palm oil blend in comparison with pure palm oil. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** V.109 p. 237–246. 2007

MESQUITA, A.S.: Do azeite de dendê de ogum ao palm oil commodity: uma oportunidade que a Bahia não pode perder. **Bahia Agrícola**, Salvador, n.1, v.5, p.22- 27, 2002.

MINOLTA: Precise color communication. Color control from feeling to instrumentation. Minolta Ltda, Osaka, Japão, 2001.

MONTOYA, L. K. et al. Cambios fisicoquímicos post cosecha que afectan la calidad de racimos de Palma *elaeis oleifera* (kunth) cortés *x elaeis guineensis* jacq. Physicochemical post-harvest changes that affect the quality of palm Clusters *elaeis oleifera* (kunth) cortés *x elaeis guineensis* jacq. **Revista de ciências agrícolas**. V.30(2): p. 84 - 93.2013

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo: Varela, 150p, 1998.

NKPA N. N. et al.. Effect of Packaging Materials on Storage Stability of Crude Palm Oil. *J Am Oil Chem Soc.* V.67 p.854-857. 1990

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B; KIMURA, M. Harvest plus handbook for carotenoid analysis. Washington, DC e Cali: International Food Policy Research Institute e International Center for Tropical Agriculture, 2004

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.: Assesment of Provitamin A contents of food – the Brazilian experience. **Journal of food composition and analysis**, n. 9, p. 196 – 230, 1996.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUDRAM, K.;TAN,Y.: Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, n. 39, p. 507-558, 2000.

TAVARES, M.; BARBÉRIO, J. C. Composição em ácidos graxos do azeite de dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.) brasileiro. *Rev Farm. Bioqui.* São Paulo.v. 25 p. 5-15. 1989.

VAN NIEKERK, P.J; BURGER. The estimation of the composios of edible oil mixtures. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985, 62: 531-538.

WARNER, K; NEFF, W; ELLER, F.J . Enhancing quality and oxidative stability of aged fried food with g-tocopherol. **J Agric Food Chem** 51: Chem. 2003, 51, 623.

YOSHIDA, H.; HIROOKA, N.; KAJIMOTO, G.; Microwave energy effects on quality of some seed oils. **J. Food Sci**, 1990, 55, 1412-1416.

YUKI, E.; YSHIKAWA, Y. Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. Journal of the American Oil Chemists' Society 1976, Volume 53, p. 673-676. 1976.