

## ANTIOXIDANTES NA MANTEIGA

(\*) Lory da S. Schmitz e  
Nelcindo N. Terra

### 1. INTRODUÇÃO

Desde remota antiguidade o homem sentiu a necessidade de preservar os alimentos, acumulando-os nas épocas de fartura para consumi-los nas épocas de escassez (5).

Se, ontem, já era grande tal preocupação quando a população mundial crescia lentamente, sendo necessário milhares de séculos para atingir uma população de 250 milhões na época de Cristo, hoje, somos mais de 3,3 bilhões de habitantes tal preocupação é máxima, ainda mais se considerarmos que a velocidade de crescimento da população é maior do que a produção de alimentos. (18). O orçamento de alguns países retrata o acima mencionado, pois grande parte do mesmo é dispendido na alimentação, sendo que em nosso país já ultrapassa a 40%. (16).

Dos alimentos industrializados utilizados pelo homem 28% são de origem animal. (16). Dentre êstes merece destaque a manteiga por ser o derivado do leite mais importante sob o ponto de vista econômico. (20).

Face a importância acima mencionada, os pesquisadores tem dado grande ênfase ao estudo da conservação da manteiga.

FAROOQUEE e SIDDIQUI (9) previniram a rancificação da gordura utilizando duas misturas de conservantes, uma contendo BHA, alfa-tocoferol e ácido cítrico e a outra contendo BHT, alfa tocoferol e ácido cítrico, sendo que esta última interferiu na coloração da manteiga.

HILL et alii (10) adicionaram à gordura do leite o galato de propila e o ácido tiodipropiônico e a conservaram sob uma temperatura de 40° C. O acompanhamento do efeito conservador foi realizado através do julgamento diário das características organolépticas durante cinco dias.

Concluíram pela eficiência dos mencionados conservadores.

---

(\*) Professôres Adjuntos do Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos da U.F.S.M.

Chefe do Departamento: Prof. Titular Dr. Cyro Melo Schmitz.

MARKUSE (12) utilizando o teste acelerado demonstrou ser o BHA dotado de propriedades antioxidantes mais pronunciadas do que o alfa tocoferol.

POUT e BIRTWISTLE (13) verificaram existir uma estreita correlação entre o pH e o teor de peróxidos em manteigas salgadas e conservadas a baixas temperaturas.

TELEGDY et alii (15) estudaram o efeito protetor do alfa e gama tocoferóis sobre o beta-caroteno e vitamina A da manteiga e margarina, submetidas a irradiação U V e oxigenação, determinando a seguir a concentração ótima dos mesmos.

COLAGRANDE e FONTANA (7) ao retardarem o início da autooxidação da manteiga, utilizando o tocoferol, constataram que elevados teores de cobre bem como de ácidos polinsaturados anularam o efeito conservador.

KOTOVA (11) evitou a oxidação da matéria gordurosa da manteiga com o auxílio do ácido sórbico sem alterar as propriedades organolépticas da mesma.

VALEEVA e GORYAEV (17) após estabilizarem a manteiga pela adição de hidroxitolueno butilado e galato de propila estudaram cromatograficamente a variação do teor de 25 ácidos graxos; manteiga armazenada durante 2 (dois) anos sem refrigeração.

CIMIANO (6) relacionou a acidez da manteiga com o aparecimento do sabor de ranço, concluindo que aquela determinação poderá servir de um valioso meio para a caracterização do ranço.

DOWNEY e MURPHY (8) coletaram amostras de manteiga em super-mercados localizados em diferentes cidades estudando-as sob o ponto de vista químico, microbiológico e organoléptico. Verificaram existir estreita correspondência entre o aparecimento do ranço e os altos níveis de cobre em manteigas embaladas.

ALIFAX (2) verificou que a fração insaponificável da manteiga influi na conservação da mesma quando adicionada de ácido ascórbico.

O objetivo de nosso trabalho é comparar o efeito preservador na manteiga, do ácido ascórbico e alfa tocoferol para com o de cloreto de sódio, visto ser este o único permitido em nosso País. (3)

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. MATERIAL

O material para o presente trabalho constou de oito pães de manteiga, devidamente embalados em papel pergaminho e protegidos por caixas de papelão rotuladas com as seguintes características:

Manteiga tipo extra

sem sal

pêso líquido 200 g

data de fabricação: 22/7/71

Foi adquirido em um dos mercados da cidade, onde se achava conservado em balcão frigorífico.

#### 2.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Chegado ao laboratório o material foi devidamente homogeneizado em recipiente de porcelana devidamente limpo e dessecado em estufa. Posteriormente foi dividido em quatro porções, sendo que uma ficou isenta de conservador e às demais adicionamos sucessivamente 2% de Cloreto de Sódio (\*), 0,20% de ácido ascórbico e 0,3% de Tocoferol (\*\*). Cada porção foi novamente homogeneizada. Refizemos devidamente os pães, reembalamos em geladeira a 6° C onde permaneceram durante o tempo necessário para a conclusão do trabalho.

#### 2.1.2. TOMADA DE AMOSTRAS

O controle analítico era procedido de dois em dois dias para o que tomava-se uma amostra média de cada um dos diferentes pães procurando-se retirar pequenas porções dos mais variados pontos que englobassem as diversas camadas do todo.

Homogeneizava-se a temperatura inferior à 40°C e daí retirava-se o necessário para as diferentes determinações.

---

(\* ) — R.I.I.S.P.O.A. art. 576

(\*\*) — quantidade média permitida para a margarina segundo o decreto nº 55.871.

## 2.2. MÉTODOS

Seguimos as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (14) para a acidez e índice de iôdo e de WINTON & WINTON (19) para peróxidos e rancidez, sendo que para esta última usamos a reação de Kreiss.

## 3. RESULTADOS

Os resultados médios obtidos encontram-se nas TABELAS I, II, III, IV.

### TABELA I

Resultados médios obtidos com a manteiga isenta de conservador

DATA	Caracteres Organolépticos			Acidez (ml. Sol. N %)	Índice de Iôdo (g Iôdo %)	Peróxidos (moles/Kg)	Rancidez (Kreiss)
	côr	odor	sabor				
1ª Semana	N	N	N	2,55	28,72	—	( - )
2ª Semana	N	N	N	2,84	27,35	0,00053	( - )
3ª Semana	N	N	N	2,85	28,37	0,00049	( - )
4ª Semana	N	N	N	3,03	28,61	0,00053	( - )
5ª Semana	N	LA	LA	3,20	30,89	0,00070	( - )
6ª Semana	N	LA	LA	4,71	27,43	0,00100	( + )

N = normal

LA = Levemente anormal

TABELA II

Resultados médios obtidos com a manteiga adicionada de 2% de Cloreto de Sódio

DATA	Caracteres Organolépticos			Acidez (ml. Sol. N %)	Índice de Iodo (g Iodo %)	Peróxidos (moles/Kg)	Rancidez (Kreiss)
	côr	odor	sabor				
1ª Semana	N	N	N	2,55	27,43	( - )	( - )
2ª Semana	N	N	N	2,78	27,77	0,00059	( - )
3ª Semana	N	N	N	2,81	27,72	0,00052	( - )
4ª Semana	N	N	N	3,03	29,04	0,00053	( - )
5ª Semana	N	LA	LA	3,20	29,82	0,00063	( - )
6ª Semana	N	LA	LA	3,53	26,38	0,00100	( + )

TABELA III

Resultados médios obtidos com a manteiga adicionada de 0,20% de Ácido Ascórbico

DATA	Caracteres Organolépticos			Acidez (ml. Sol. N %)	Índice de Iodo (g Iodo %)	Peróxidos (moles/Kg)	Rancidez (Kreiss)
	côr	odor	sabor				
1ª Semana	N	N	N	4,25	28,10	zero	( - )
2ª Semana	N	N	N	4,29	26,10	zero	( - )
3ª Semana	N	N	N	4,54	28,76	zero	( - )
4ª Semana	N	N	N	4,47	26,35	zero	( - )
5ª Semana	N	N	N	4,86	28,69	0,00001	( - )
6ª Semana	N	N	N	4,51	26,97	0,00006	( - )
7ª Semana	N	LA	LA	4,70	29,68	0,00005	( - )
8ª Semana	N	LA	LA	4,73	28,60	0,00006	( + )

TABELA IV

Resultados médios obtidos com a manteiga adicionada de 0,03% de Alfa-Tocoferol

DATA	Caracteres Organolépticos			Acidez (ml. Sol. N %)	Índice de Iodo (g Iodo %)	Peróxidos (moles/Kg)	Rancidez (Kreis)
	côr	odor	sabor				
1ª Semana	N	N	N	2,72	25,47	zero	( - )
2ª Semana	N	N	N	3,02	26,01	0,00054	( - )
3ª Semana	N	N	N	3,12	26,18	0,00058	( - )
4ª Semana	N	N	N	3,19	26,93	0,00095	( - )
5ª Semana	N	N	N	3,41	26,05	0,00141	( - )
6ª Semana	N	LA	LA	3,34	24,82	0,00087	( - )
7ª Semana	N	LA	LA	3,41	26,00	0,00160	( + )

#### 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Ao adquirir um alimento, geralmente o consumidor busca nos caracteres organolépticos a verificação do «valor alimentício» do mesmo. Significando para ele a aparência do produto a sua composição centesimal. Pelas TABELAS I, II, III, IV verificamos que os conservadores ensaiados em nada interferiram tanto na côr, como no odor e sabor das manteigas conservadas podendo por êste fato serem utilizados como tal.

A gordura encontra-se na manteiga, principalmente sob a forma de triglicerídeo que em consequência da rancificação sofre hidrólise e os ácidos graxos irão aumentar a acidez da mesma. Portanto através da determinação da acidez podemos acompanhar a alteração da matéria gordurosa da manteiga. Tôdas as amostras com o passar do tempo apresentaram aumento de acidez sendo que na isenta de conservador, êste foi mais intenso (2,16) contrastando com a adicionada de ácido ascórbico cujo aumento foi insignificante (0,48), enquanto as amostras adicionadas de cloreto de sódio e alfa tocoferol apresentaram um aumento de acidez de 0,98 e 0,69, respectivamente. A determinação da aci-

dez demonstrou ser o ácido ascórbico, seguido do alfa tocoferol, o melhor protetor da matéria gordurosa da manteiga.

A rancificação da gordura é explicada através de duas teorias. A primeira delas, a mais antiga, afirma haver durante a rancificação a formação de peróxidos com consequente diminuição das ligações insaturadas enquanto que a segunda teoria se baseia na formação de hidroperóxidos com a manutenção das ligações insaturadas (4). Pela análise das TABELAS I, II, III, IV, vemos que o índice de iodo apresentou apenas pequenas oscilações insuficientes por si só em caracterizar diminuição das ligas insaturadas, pois ao iniciarmos o ensaio as amostras isentas de conservador e adicionadas de cloreto de sódio, ácido ascórbico e alfa tocoferol apresentaram um índice de iodo de 28,72, 27,43; 28,10 e 25,47 respectivamente. Enquanto que ao concluirmos o ensaio, no momento em que se deu a rancificação, tais índices de iodo foram de 27,43; 26,38; 28,60 e 26,00, respectivamente. Concomitantemente, constatamos através da determinação dos peróxidos que houve incorporação de oxigênio a cadeia triglicéridica, assim sendo nossos resultados confirmaram a segunda teoria, antes mencionada. Salienta-se a insignificância do teor de peróxidos formados na amostra adicionada de ácido ascórbico (TABELA III) o que realça mais uma vez a sua notável ação antioxidante.

Para caracterizar o exato momento em que ocorreu a rancificação da manteiga lançamos mão da reação de Kreiss que é positiva quando diante do aldeido epihidrinico (1). A manteiga isenta de conservadores bem como a adicionada de cloreto de sódio (2%) apresentou a reação de Kreiss positiva ao fim de seis semanas enquanto que as adicionadas de ácido ascórbico e alfa tocoferol no fim de oito e sete semanas, respectivamente.

## 5. CONCLUSÕES

- 1) — Que o cloreto de sódio, único conservador permitido pela legislação em vigor, é dotado de baixa capacidade para tal.
- 2) — Que o ácido ascórbico foi entre as substâncias ensaiadas a que por mais tempo evitou a rancificação da manteiga (8 semanas)
- 3) — Que tanto o ácido ascórbico como o alfa tocoferol não interferiram nos caracteres organolépticos da manteiga.

## 6. RESUMO

Os autores compararam o efeito conservador do ácido ascórbico e alfa tocoferol com o do cloreto de sódio em manteigas armazenadas a uma temperatura de 6° C. Demonstraram serem os aludidos antioxidantes mais eficientes do que o cloreto de sódio sem no entanto interferirem nos caracteres organolépticos da manteiga.

## 7. SUMMARY

The authors have made a comparison between the conservative effect of ascorbic acid and alpha tocoferol, and conservative effect of sodium chloride in butter stored in a 6° C temperature. They have demonstrated that the mentioned anti-oxidants are more efficient than sodium chloride, but do not interfere in the organoléptics quality of butter.

## 8. BIBLIOGRAFIA (\*)

- 1 — AENLLE, E.O. — Analisis de grasas, ceras y sus mezclas comerciales. Madrid Editorial Dossat, S.A. 1946 p. 141.
- 2 — ALIFAX, R. — Influence of the unsaponifiable fraction on the stability of butter. Protection of butter by ascorbic acid. *Annls Tecnol. Agric.* 18 (3): 167-85, 1969.
- 3 — BRASIL — Ministério da Agricultura. Serviço de Inspeção de Produtos Agropecuários e Materiais Agrícolas. Regulamento da inspeção industrial e sanitária dos produtos de origem animal. Rio de Janeiro, 1962.
- 4 — BRAVERMANN J.B.S. — Introducción a la Bioquímica de los alimentos. Trad. de Bernabé Pérez e Justino Gonzáles. Barcelona, Ediciones Omega, S. A. 1967, p. 264-269.
- 5 — CAMPOS, M.A.P. — A ciência dos alimentos. Rio de Janeiro, Gazeta da Farmácia Editôra, 1961, p. 265.
- 6 — CIMIANO, P.C. — A determinação de acidez e o sabor a ranço da manteiga. *Rev. Inst. Latic. Cândido Tostes ,Juiz de Fora*, (137): 2-4, março.abr. 1968.

---

(\*) De acôrdo com as normas preconizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, A B N T, 1964.



- 7 — COLAGRANDE, O e FONTANA, P — The effect of to-copherol in preservation of butters. *Lait* 47 (463, 464): 135-43, 1967.
- 8 — DOWNEWEY, W.K. e MURPHY, R.F. — Lipid oxida-tio in packaged butter. *Ir. J. Agric. Res.* 8 (1): 169-71, 1969.
- 9 — FAROOQUEE, M.A. e SIDDIQUI, A.A. — Prevention of rancidity and consequent loss of vitamin A in vanaspati. *Pakistan J medRes.* 8 (1) 22-41, 1965.
- 10 — HILL, L.M. et alii — Protection of milk fat with an-tioxidants. *J. Dairy Sci.* 52 (6): 888, 1965.
- 11 — KOTOVA, O.G. — Prevention of butter spoilage by sorbic acid. *Trudy vologod moloch. Inst.* 55: 171-77, 1967.
- 12 — MARKUZE, Z. — Effect of alpha tocopherol on an-tioxidation of edible fats. *Rocozn paust Zaki Hig.* 17 (5): 433-38, 1966.
- 13 — POUT, E.G. e BIRTWISTLE, R. — L'oxydation des li-pides dans le beurre conservé à froid. *Australian-Journal of Technology* (2): 70, 1966.
- 14 — SÃO PAULO — Instituto Adolfo Lutz. Normas analí-ticas. São Paulo, s.d. v.1. p.161-162, 171-73.
- 15 — TELEGDY, L. et alii — Examination of the protective effect of tocopherols on provitamin A and vitamin A in enriched margarine and butter. *Periodica polytech, Chem Engng.* 10 (4): 513-22, 1966.
- 16 — TOSELLO, A — A indústria de alimentos no Brasil. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas* (23): 1-12, set. 1970.
- 17 — VALEEVA, A.N. e GORYAEV, M.I. — Effect of pro-longed storage on fatty acids of butter oil stabili-zed with antioxidants. *Zzv. vyssh uched. Zaved Pishch Tekhnd.* (1): 41-44, 1968.
- 18 — YOKOYA, F — Recentes contribuições da Tecnologia de Alimentos na nutrição humana. *Boletim do Ins-tituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas*, (23): 49-83, set. 1970.
- 19 — WINTON, A.L. & WINTON K. B. — Análises de Ali-mentos, Barcelona, Editorial Hispano-Americana S.A., 1958 p. 637, 641.
- 20 — WINNACKER, K, et alii — *Tecnologia Química*. To-mo V. Barcelona, Editorial Gustavo Gili, S.A., 1958, p. 365.