

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE GIRASSOL E DO EFEITO DO  
DIMETIL POLISILOXANO EM TERMOXIDAÇÃO E FRITURAS**

**NEUZA JORGE  
Eng. de Alimentos**

**Profa. Dra. LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES  
Orientadora**

**Dra. MARÍA DEL CARMEN DOBARGANES GARCÍA  
Co-orientadora**

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

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por NEUZA JORGE e aprovada pela Comissão Julgadora em 10.12.96.

Campinas, 10 de dezembro de 1996

Profa. Dra. LIRENY AP.G. GONÇALVES  
Presidente da Banca

**CAMPINAS, 1996.**



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

J768e

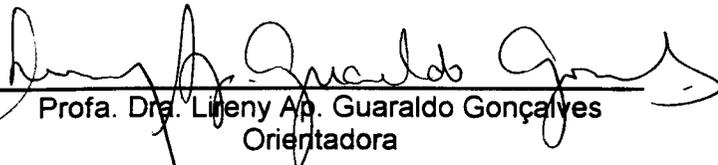
Jorge, Neuza

Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetil polisiloxano em termoxidação e frituras / Neuza Jorge.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves  
Tese (doutorado)-Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.\*Óleo de girassol. 2.Dimetil polisiloxano. 3.Frituras.  
4.Cromatografia. I. Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo.  
II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

**BANCA EXAMINADORA**



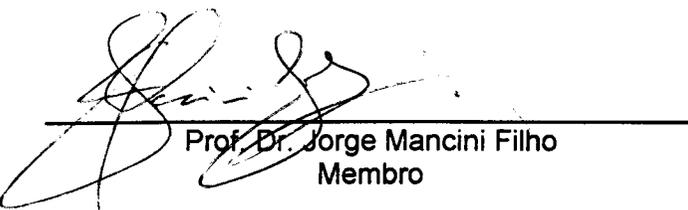
---

Profa. Dra. Lireny Ap. Guaraldo Gonçalves  
Orientadora



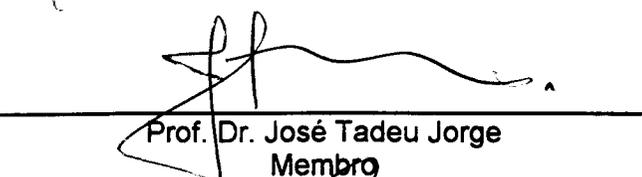
---

Profa. Dra. Marisa A. B. Regitano d'Arce  
Membro



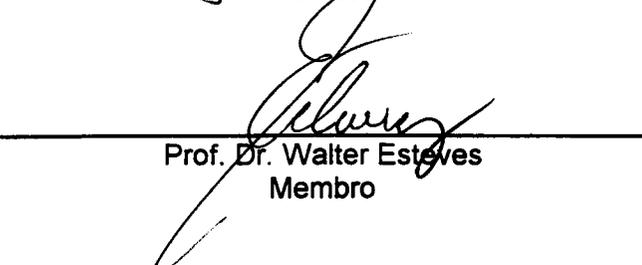
---

Prof. Dr. Jorge Mancini Filho  
Membro



---

Prof. Dr. José Tadeu Jorge  
Membro



---

Prof. Dr. Walter Esteves  
Membro

---

Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy  
Membro

---

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria  
Membro

Campinas, de agosto de 1996.

## AGRADECIMENTOS

Quero expressar os meus mais sinceros agradecimentos à Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves, pela orientação, confiança, incentivo e por suas valiosas sugestões.

Também gostaria de agradecer ao Instituto de la Grasa - Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), na pessoa da Dra. María del Carmen Dobarganes, por ter-me recebido em seu laboratório, a cuja co-orientação, estímulo, eficácia e dedicação se deve a realização desta Tese. Graças a sua equipe de pesquisa, em especial, Mercedes Giménez, Glória Márquez, José Luis Ríos e Manolo Martín, tive a oportunidade de aprender todas as técnicas e métodos analíticos aplicados neste trabalho.

Agradeço, ainda, ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos por ter-me concedido o afastamento integral e todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para a realização desta Tese.

Finalmente, agradeço à CAPES e ao CNPq pela concessão das bolsas de estudo PICD e Sanduiche, respectivamente.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS .....	iv
ÍNDICE DE TABELAS .....	v
ÍNDICE DE ABREVIACÕES .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xi
1.- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	01
1.1.- Introdução .....	01
1.2.- Objetivos .....	03
2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	04
2.1.- Compostos originados durante a fritura e termoxição dos óleos e gorduras .....	04
2.1.1.- Alterações hidrolíticas .....	04
2.1.2.- Alterações térmicas .....	06
2.1.3.- Alterações oxidativas .....	07
2.1.4.- Compostos específicos originados nas gorduras comestíveis termoxiçadadas .....	08
2.2.- Variáveis que influem na alteração termoxiçadativa .....	09
2.2.1.- Composição da gordura .....	10
2.2.2.- Temperatura .....	10
2.2.3.- Tempo e tipo de aquecimento .....	11
2.2.4.- Relação superfície/volume .....	11
2.2.5.- Adição de óleo novo .....	11
2.2.6.- Presença de alimentos .....	12
2.3.- Aditivos em óleos e gorduras .....	13
2.3.1.- Silicones .....	14
2.3.2.- Antioxiçadantes .....	16
2.4.- Aspectos toxicológicos e nutricionais das gorduras de fritura .....	19
2.4.1.- Efeitos tóxicos de gorduras alteradas .....	19
2.4.1.- Ácidos graxos trans em alimentos .....	20
2.5.- Avaliação analítica da alteração .....	21
2.5.1.- Índices analíticos .....	22
2.5.2.- Quantificação da alteração termoxiçadativa .....	23
2.5.2.1.- Determinação da alteração global .....	24
2.5.2.2.- Determinação de compostos específicos da alteração .....	26
2.5.3.- Procedimentos analíticos complexos para a avaliação da alteração .....	29

2.6.- Regulamentação em diversos países com relação aos óleos e gorduras de fritura .....	32
3.- MATERIAL E MÉTODOS .....	35
3.1.- Amostras e tratamentos .....	35
3.1.1.- Amostras iniciais .....	35
3.1.1.1.- Óleos .....	35
3.1.1.2.- Batatas .....	35
3.1.2.- Tratamentos .....	36
3.1.2.1.- Termoxidação .....	36
3.1.2.2.- Fritura descontínua .....	36
3.1.2.3.- Fritura contínua .....	37
3.1.2.4.- Fritura industrial .....	37
3.2.- Determinações analíticas .....	38
3.2.1.- Determinação da acidez de óleos .....	38
3.2.2.- Determinação do índice de peróxido em óleos .....	38
3.2.3.- Determinação da matéria insaponificável .....	38
3.2.4.- Determinação da estabilidade oxidativa .....	39
3.2.5.- Determinação da composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa .....	39
3.2.6.- Determinação quantitativa dos compostos glicéricos minoritários .....	40
3.2.6.1.- Determinação de compostos polares mediante cromatografia em coluna .....	40
3.2.6.2.- Separação dos compostos polares mediante cromatografia de exclusão .....	42
3.2.7.- Determinação quantitativa dos ácidos graxos alterados .....	42
3.2.7.1.- Preparação dos ésteres metílicos .....	42
3.2.7.2.- Separação dos ésteres metílicos polares mediante cromatografia em coluna de sílica .....	44
3.2.7.3.- Determinação quantitativa mediante cromatografia de exclusão .....	44
3.2.8.- Determinação da composição triglicéridica .....	44
3.2.9.- Determinação de $\alpha$ -tocoferol por meio de cromatografia líquida de alta eficiência .....	47
3.2.10.- Determinação de esteróis .....	47
3.2.11.- Determinação da umidade e do teor lipídico do produto frito .....	48
3.3.- Análise estatística .....	48
4.- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.1.- Seleção e precisão das principais técnicas analíticas utilizadas .....	50
4.1.1.- Determinação quantitativa dos compostos polares e distribuição dos compostos minoritários glicéricos .....	50
4.1.2.- Determinação de $\alpha$ -tocoferol .....	57
4.1.3.- Determinação da resistência à oxidação .....	60
4.2.- Termoxidação em ausência de alimentos .....	60
4.2.1.- Avaliação da alteração total e da distribuição dos compostos minoritários glicéricos .....	63

4.2.1.1.- Termoxidação em placa .....	64
4.2.1.2.- Termoxidação em estufa .....	69
4.2.1.3.- Análise de variância: influência das variáveis sobre a alteração dos óleos termoxidados .....	75
4.2.2.-Avaliação do teor de $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa .....	76
4.2.2.1.- Termoxidação em placa .....	77
4.2.2.2.- Termoxidação em estufa .....	82
4.2.3.- Avaliação dos ácidos graxos alterados .....	87
4.2.4.- Modificação na composição de triglicéridos .....	95
4.3.-Estudo da fritura descontínua de laboratório .....	99
4.3.1.- Alteração dos óleos de fritura de batatas .....	99
4.3.2.- Alteração dos óleos do produto .....	103
4.4.- Estudo da fritura contínua .....	106
4.4.1.- Fritura industrial .....	106
4.1.1.1.- Batatas “crisps” .....	108
4.1.1.2.- Batatas tipo palito .....	113
4.4.2.- Fritura de laboratório .....	118
4.4.2.1.- Alteração dos óleos de fritura .....	120
4.4.2.2.- Alteração dos óleos do produto .....	122
5.- CONCLUSÕES .....	126
5.1.- Estudos da termoxidação em ausência de alimentos .....	126
5.2.- Estudo da fritura descontínua de laboratório .....	126
5.3.- Estudo da fritura contínua .....	127
5.4.- Conclusões gerais .....	127
6.- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128
7.- ANEXOS .....	147

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 01.- Modificações em óleos durante o processo de fritura .....	05
FIGURA 02.-Esquema simplificado para quantificação de compostos polares .....	43
FIGURA 03.- Esquema da determinação do teor e distribuição de ésteres metílicos de ácidos graxos alterados e não alterados .....	45
FIGURA 04.- Esquema da determinação de triglicerídeos por CLAE .....	46
FIGURA 05.- Esquema analítico geral para determinação dos compostos minoritários glicéricos .....	56
FIGURA 06.- Determinação quantitativa de $\alpha$ -tocoferol por CLAE .....	59
FIGURA 07.- Determinação da estabilidade oxidativa dos óleos (Método Rancimat) .....	62
FIGURA 08.- Reta da regressão e coeficiente de correlação entre os teores de $\alpha$ -tocoferol e compostos polares para óleos .....	88
FIGURA 09.- Retas da regressão e coeficientes de correlação entre os teores de $\alpha$ -tocoferol e compostos polares em OGAO, OG/OGAO e OG .....	89
FIGURA 10.- Esquema analítico para a determinação dos ácidos graxos alterados .....	91

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 01.- Índices analíticos baseados nas mudanças físico-químicas gerais .....	23
TABELA 02.- Condições utilizadas nas frituras industriais de batatas "crisps" e tipo palito .....	38
TABELA 03.- Características físico-químicas dos óleos originais .....	52
TABELA 04.- Teores dos componentes minoritários em óleos originais .....	52
TABELA 05.- Precisão da determinação dos compostos polares (%) de óleos originais e de fritura descontínua .....	53
TABELA 06.- Precisão da determinação dos polímeros de triglicerídeos (mg/g) de óleos originais e de fritura descontínua .....	53
TABELA 07.- Precisão da determinação dos dímeros de triglicerídeos (mg/g) de óleos originais e de fritura descontínua .....	54
TABELA 08.- Precisão da determinação de triglicerídeos oxidados (mg/g) de óleos originais e de fritura descontínua .....	54
TABELA 09.- Precisão da determinação dos diglicerídeos (mg/g) de óleos originais e de fritura descontínua .....	55
TABELA 10.- Precisão da determinação dos ácidos graxos livres (mg/g) de óleos originais e de fritura descontínua .....	55
TABELA 11.- Precisão da determinação de $\alpha$ -tocoferol (mg/kg) de óleos originais e de fritura descontínua .....	58
TABELA 12.- Precisão da determinação da estabilidade oxidativa (h) de óleos originais e de fritura descontínua .....	61
TABELA 13.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa a 170°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	65
TABELA 14.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa a 170°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	66
TABELA 15.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa a 180°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	67
TABELA 16.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa a 180°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	68

TABELA 17.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos alterados em estufa a 170°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	70
TABELA 18.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos alterados em estufa a 170°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	71
TABELA 19.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos alterados em estufa a 180°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	72
TABELA 20.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos alterados em estufa a 180°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	73
TABELA 21.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa a 170°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	78
TABELA 22.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa a 170°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	79
TABELA 23.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa a 180°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	80
TABELA 24.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa a 180°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	81
TABELA 25.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa a 170°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	83
TABELA 26.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa a 170°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	84
TABELA 27.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa a 180°C e S/V de 0,5 cm <sup>-1</sup> .....	85
TABELA 28.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa a 180°C e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	86
TABELA 29.-Determinação dos ácidos graxos alterados em óleos aquecidos em placa a 170°C/10h e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	93

TABELA 30.-Determinação dos ácidos graxos alterados em óleos aquecidos em estufa a 170°C/10h e S/V de 1,0 cm <sup>-1</sup> .....	94
TABELA 31.- Variações dos triglicerídeos majoritários antes e após a termoxidação do OG/AO, com e sem DMPS, a 170°C (% sobre o óleo inicial) .....	96
TABELA 32.- Variações dos triglicerídeos majoritários antes e após a termoxidação do OG/AO, com e sem DMPS, a 170°C (% sobre o óleo inicial) .....	97
TABELA 33.- Variações dos triglicerídeos majoritários antes e após a termoxidação do OG, com e sem DMPS, a 170°C (% sobre o óleo inicial) .....	98
TABELA 34.- Composição percentual dos componentes majoritários das batatas utilizadas nas frituras de laboratório .....	99
TABELA 35.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos de fritura descontínua doméstica a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> .....	100
TABELA 36.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura descontínua doméstica a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> .....	102
TABELA 37.-Variações majoritárias durante fritura descontínua de batatas em óleo de girassol .....	104
TABELA 38.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos extraídos de batatas fritas a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> , em fritura descontínua .....	105
TABELA 39.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos extraídos de batatas fritas a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> , em fritura descontínua .....	107
TABELA 40.-Resultados obtidos nas fritadeiras industriais de batatas "crisps" e tipo palito .....	108
TABELA 41.-Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos de fritura de batatas "crisps" no processo industrial .....	109
TABELA 42.-Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos extraídos de batatas "crisps" no processo industrial .....	111
TABELA 43.- Valores da constante de alteração devido ao processo (K em %/h) para os períodos controlados na indústria para a determinação de compostos polares .....	112

TABELA 44.- Valores da concentração limite (%) obtidos a partir dos valores médios de K para os cinco tipos de óleos .....	112
TABELA 45.- Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura industrial de "crisps" .....	114
TABELA 46.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos de fritura industrial de batatas tipo palito .....	116
TABELA 47.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura industrial de batatas tipo palito .....	117
TABELA 48.- Valores da constante de alteração devido ao processo (K em %/h) para os períodos controlados na indústria para a determinação de compostos polares .....	118
TABELA 49.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos de fritura contínua doméstica a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> .....	121
TABELA 50.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura contínua doméstica a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> .....	123
TABELA 51.- Variações majoritárias durante fritura contínua de batatas em óleo de girassol .....	124
TABELA 52.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos extraídos de batatas fritas a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> , em fritura contínua .....	125
TABELA 53.-Avaliação dos compostos polares, $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos extraídos de batatas fritas a 175°C e S/V de 0,3 cm <sup>-1</sup> , em fritura contínua .....	125

## ÍNDICE DE ABREVIações

DMPS	Dimetil Polissiloxano
OGAO	Óleo de Girassol Alto Oléico
OGAODMPS	Óleo de Girassol Alto Oléico com Dimetil Polissiloxano
OG/OGAO	Óleo de Girassol Convencional/Óleo de Girassol Alto Oléico
OG/OGAODMPS	Óleo de Girassol/Óleo de Girassol Alto Oléico com Dimetil Polissiloxano
OG	Óleo de Girassol Convencional
OGDMPS	Óleo de Girassol Convencional com Dimetil Polissiloxano
OP	Óleo de Palma
OC/OP	Óleo de Colza/Óleo de Palma
C.P.	Compostos Polares
P-TG	Polímeros de Triglicerídeos
D-TG	Dímeros de Triglicerídeos
TGox	Triglicerídeos Oxidados
DG	Diglicerídeos
AGL	Ácidos Graxos Livres
A.G.A.	Ácidos Graxos Alterados
P-AG	Polímeros de Ácidos Graxos
Dox-AG	Dímeros Oxidados de Ácidos Graxos
DNP	Dímeros Não Polares
Mox-AG	Monômeros Oxidados de Ácidos Graxos
TGNA	Triglicerídeos Não Alterados
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPSEC	High Performance Size-Exclusion Chromatography
AOCS	American Oil Chemists' Society
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BHA	Butil Hidroxi Anisol
TBHQ	T-Butil Hidroquinona
BHT	Butil Hidroxi Tolueno

## RESUMO

Experimentos foram conduzidos na ausência de alimentos para definir a influência das variáveis do processo de fritura, ou seja, insaturação do óleo, temperatura, relação superfície/volume, tipo de aquecimento e adição de dimetil polisiloxano (DMPS). Ênfase especial foi dada para elucidar a ação da adição de baixas concentrações de DMPS em óleos de fritura. Os métodos analíticos aplicados para avaliação direta da alteração incluíram a determinação de compostos polares e quantificação de compostos glicéricos menores. Adicionalmente, o período de indução a 100°C e níveis de  $\alpha$ -tocoferol foram determinados. As análises quantitativas foram conduzidas por técnicas como Cromatografia Gás Líquida (CGL), combinação de Cromatografias de Adsorção e "High Performance Size Exclusion" (CC/HPSEC), Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Da avaliação estatística, baseada no teor de compostos polares, encontrou-se uma forte influência das variáveis relação superfície/volume, adição de DMPS e insaturação do óleo. Entretanto, variações devido à diferença de 10°C na temperatura de fritura não foram significativas. Análises das interações com dois fatores demonstraram que interações entre tipo de aquecimento/adição de DMPS, tipo de aquecimento/insaturação do óleo, relação superfície-volume/adição de DMPS e relação superfície-volume/insaturação do óleo foram significativas, indicando, assim, a complexidade do processo de fritura. Constatou-se, também, que o aumento nos grupos específicos de compostos formados através da polimerização oxidativa, bem como a perda de antioxidante natural dependeram, principalmente, do teor de compostos polares totais e, em segundo nível, da insaturação do óleo.

A seguir, óleos de girassol convencional e alto teor em ácido oléico foram usados para estudar a influência do DMPS (2 mg/kg) em frituras descontínuas, contínuas simuladas de laboratório e industrial, usando batatas como alimento. Resultados indicaram que o DMPS apresentou um forte efeito positivo na fritura descontínua, visto que, diferenças entre amostras com e sem DMPS foram muito elevadas e mais pronunciadas que aquelas atribuídas à insaturação do óleo. Entretanto, DMPS não foi efetivo em frituras contínuas simuladas em laboratório e industrial.

## ABSTRACT

Experiments were carried out in the absence of food to define the influence of significant variables of the frying process, i.e., oil unsaturation, temperature, surface-to-oil volume ratio, type of heating and dimethylpolysiloxane (DMPS) addition. Special emphasis was placed on clarifying the action of the addition of low concentrations of DMPS to frying oils. The analytical methods applied for direct evaluation of alteration included determination of polar compounds and quantification of minor glyceridic compounds. Additionally, induction time at 100°C and  $\alpha$ -tocopherol levels were determined. The quantitative analyses were carried out by techniques as Gas Liquid Chromatography (GLC), combination of Adsorption and High Performance Size Exclusion Chromatography (CC/HPSEC), Thin Layer Chromatography (TLC) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). From statistical evaluation based on the content of polar compounds, the strong influence of the variables surface-to-oil volume ratio, DMPS addition and oil unsaturation was observed. However, changes due to 10°C difference in frying temperature were not significant. Analysis of two-way interactions demonstrated that interactions between type of heating/DMPS addition, type of heating/oil unsaturation, surface-to-oil volume ratio/DMPS addition and surface-to-oil volume ratio/oil unsaturation were significant, thus indicating the complexity of the frying process. It was also found that increase in specific groups of compounds formed through oxidative polymerization as well as loss of natural antioxidants mainly depended on the total content of polar compounds and, in a second level, on the oil unsaturation.

Then, conventional and high oleic sunflower oils were used to study the influence of DMPS (2 mg/kg) on discontinuous and simulated continuous laboratory and industrial frying using potatoes as food. Results indicated that DMPS has a strong positive action in discontinuous frying since differences between samples with and without DMPS were very high and much more pronounced than those attributed to oil unsaturation. However, DMPS was not effective in simulated continuous and industrial frying.

# 1.- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1.- Introdução

Os óleos e gorduras são alimentos fundamentais da dieta e além de constituir a principal fonte energética do organismo, aportam elementos indispensáveis como vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais, esteróides precursores de hormônios, etc, os quais são essenciais para seu correto funcionamento e, ainda, são responsáveis pela palatabilidade e aroma dos alimentos (RUIZ-MÉNDEZ, 1993).

O rápido crescimento de diferentes setores de consumo de óleos nos últimos anos se deve à modificação dos hábitos alimentares em países industrializados como resultado de uma combinação de profundas mudanças sociais, econômicas e tecnológicas, em que se observa o grande desenvolvimento dos setores de restaurantes, de sistema de alimentação coletiva e de alimentos de consumo imediato (POZO-DÍEZ, 1995).

Atualmente, a maior parte dos óleos e gorduras comestíveis é consumida após ser submetida a elevadas temperaturas em processos como a fritura e o forneamento. A principal razão que leva o processo de fritura a ser destacado é que, durante o processo, não só o óleo se incorpora no alimento para modificar positivamente suas propriedades nutricionais e sensoriais, mas também atua como meio de transferência de calor reutilizável muito mais eficiente que o forneamento e muito mais rápido que o cozimento em água. Assim, as altas temperaturas que se utilizam, ao redor de 180°C, produzem uma acelerada penetração de calor levando a uma rápida elaboração dos alimentos, algo sumamente necessário nestes processos.

A utilização crescente deste procedimento proveniente dos países industrializados, devido às novas necessidades de preparação de alimentos rápidos, determinou a expansão de uma indústria de produtos fritos e pré-fritos, onde as fritadeiras domésticas e industriais possibilitam a elaboração dos produtos em grande escala, tanto para consumo imediato como para sua posterior comercialização, sendo responsável por uma mudança significativa daquelas circunstâncias em que o processo era conduzido com a utilização da frigideira nos países do Mediterrâneo (PÉREZ-CAMINO et al., 1988a).

Durante o processo de fritura, ao mesmo tempo que confere ao alimento características organolépticas desejáveis como de flavor e textura, a gordura sofre um complexo processo de degradação devido fundamentalmente à ação das três variáveis - umidade, temperatura e oxigênio- que originam as mudanças mais drásticas em sua estrutura. Por isso, torna-se necessário utilizar óleos e gorduras mais estáveis, entre os quais se destacam o óleo de oliva, de palma e as gorduras hidrogenadas que, como consequência, levam à existência de elevadas quantidades de ácidos graxos saturados e/ou ácidos trans nos produtos fritos. A ingestão de ambos os tipos de ácidos, por outro lado, está relacionada com o aumento do nível de colesterol no plasma, particularmente no colesterol associado às lipoproteínas de baixa densidade (LDL). Atualmente, para contornar este problema, pode-se destacar a obtenção de óleos de elevada estabilidade, obtidos por modificação genética de sementes oleaginosas, cuja composição em ácidos graxos e triglicerídeos é muito diferente dos óleos convencionais (RATTRAY, 1990).

Em 1976, Soldatov desenvolveu um mutante de alto teor oléico seguindo um tratamento das sementes de girassol, denominadas *Peredovik*, com uma solução 0,5% de dimetilssulfato e depois de muitas gerações selecionou progenitores alto teor em oléico do mutante original que se denominaram *Pervenets* (PURDY, 1986; FERNÁNDEZ et al.,

1989). O cruzamento de parentais que apresentam as características que se buscam, como resistência a determinadas enfermidades ou à seca, a excessiva altura da planta, etc, constituiu-se uma longa cadeia de progresso que culminou com a seleção de sementes híbridas de girassol e de outras oleaginosas, cujo conteúdo em ácido oléico é similar ao do óleo de oliva, ao redor de 80%, uma vez que o girassol normal tem entre 25-30% e a relação ácido linoléico/ácido oléico oscila em torno de 0,09% (ANÔNIMO, 1990; MARSIC et al., 1992; McGRADY, 1994). Isso pressupõe um enorme avanço ao ser possível se dispor de óleos de baixo custo e com um previsível bom comportamento durante a fritura (FICK & MINN, 1988; ORTHOEFER, 1988; ANÔNIMO, 1992a; MARSIC et al., 1992; ANÔNIMO, 1994; ERICKSON & FREY, 1994).

O óleo de girassol alto oléico é comercializado nos Estados Unidos desde 1984 e seu consumo experimentou um rápido crescimento (quatro vezes), de 1988 até 1991 (PURDY, 1986; HAUMAN, 1992). Na Espanha se encontra disponível comercialmente desde 1989 (ANÔNIMO, 1992a) e diversas campanhas de promoção foram realizadas por parte das companhias oleíferas para que o produto se tornasse conhecido bem como suas vantagens de utilização. Estudos foram realizados sobre suas características químicas, nutricionais e sua estabilidade durante a termoxidação (PURDY, 1985; PURDY, 1986; FRANKEL & HUANG, 1994). Entretanto, poucas referências sobre seu comportamento durante a fritura de alimentos são disponíveis (DOBARGANES et al., 1993; WARNER et al., 1994). Segundo POZO-DÍEZ (1995), o óleo de girassol, praticamente desprovido de ácido linoléico, é o mais consumido em frituras apesar de sua grande labilidade a altas temperaturas. Alguns autores mencionam que, como todos os óleos insaturados, é preferível não aquecê-los a mais de 180°C, nem utilizá-los para repetidas frituras (mais de oito a dez vezes). No Brasil, o óleo de soja é o mais utilizado em frituras e ainda não existem estudos sobre seu comportamento durante este processo, além de não haver, ainda, normas específicas para seu descarte.

Outra maneira de se promover a estabilidade dos óleos de fritura é através da utilização de aditivos. Dentre eles, a indústria de óleos vegetais utiliza os silicões para melhorar sua estabilidade por reduzir a oxidação e polimerização e, também, evitar a formação de espumas quando expostos a elevadas temperaturas (TIAN & WHITE, 1994).

O uso de dimetil polisiloxano (DMPS) em baixas concentrações tem se comprovado efetivo para aumentar a estabilidade de óleos comestíveis a elevadas temperaturas (FREEMAN et al, 1973; ZWOBADA, 1979; AUGUSTIN et al, 1987), embora não pareça ter uma influência sobre a autooxidação a baixas temperaturas (RHEE, 1978). Mesmo a elevadas temperaturas, no processo como fritura, a eficácia do DMPS mostrou ser muito variável, provavelmente devido à complexidade dos resultados, derivada das muitas variáveis envolvidas no processo e à utilização de diferentes métodos analíticos para a avaliação das amostras (FREEMAN et al., 1973; KUSAKA et al., 1984b; TIAN & WHITE, 1994).

Devido à elevada demanda de produtos fritos e pré-fritos nos últimos anos, os quais estão alcançando maior expressão no mercado nos países industrializados e ao crescente interesse do consumidor pelas propriedades nutricionais dos alimentos, a substituição das gorduras, atualmente utilizadas, por óleos com melhores características será de grande importância para modificar positivamente a qualidade nutricional do produto frito.

## 1.2.- Objetivos

Este trabalho teve como objetivos principais:

a) Avaliar o comportamento dos óleos de girassol, convencional e de alto teor de ácido oléico, sob diferentes condições do processo de fritura, através das seguintes etapas:

\* Estudo da termo oxidação em ausência de alimento, de enorme utilidade, uma vez que permite a possibilidade de um bom controle das variáveis do processo de fritura e é representativa das circunstâncias em que se dão na fritura descontínua;

\* Estudo do processo de fritura descontínua, representativa das características do processo no setor de restaurantes e em fritadeiras domésticas. Nesta se consomem as maiores quantidades de óleo para produção de alimentos de consumo imediato;

\* Estudo do processo de fritura contínua, representativa das características do processo em fritadeiras industriais de grande capacidade, utilizadas para produção de alimentos fritos e pré-fritos de elevado consumo e que são conservados, depois de sua fabricação, à temperatura ambiente ou congelados para posterior consumo.

b) Definir a influência do dimetil polisiloxano (DMPS) sobre a performance de óleos de girassol, de diferentes níveis de insaturação, quando submetidos a elevadas temperaturas em ausência de alimentos, em frituras contínuas e descontínuas.

c) Realizar um estudo de caso, verificando a estabilidade de batatas fritas.

Para alcançar os objetivos propostos foram utilizados diversos métodos analíticos instrumentais que permitem conhecer as modificações globais e os principais grupos de compostos originados durante o processo de fritura. Foram utilizados, igualmente, métodos analíticos complementares de avaliação dos componentes menores que são de utilidade para justificar e complementar os resultados obtidos.

Previamente ao estudo dos resultados obtidos, realizou-se uma justificativa dos principais métodos analíticos utilizados e um estudo da precisão dos mesmos.

## 2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1.- Compostos originados durante a fritura e termoxidação dos óleos e gorduras

Durante o processo de fritura, a gordura está exposta contínua ou repetidamente à ação de vários agentes, os quais causam mudanças em sua estrutura (FRITSCH, 1981; STEVENSON et al., 1984). Destacam-se, principalmente, três agentes: a água dos alimentos, que é a causa da alteração hidrolítica; o oxigênio atmosférico, que penetra no óleo desde a superfície da fritadeira dando lugar à alteração oxidativa e, finalmente, a temperatura, a qual origina a alteração térmica.

As modificações originadas na gordura como consequência da temperatura e do oxigênio atmosférico têm lugar prioritário nos resíduos acilo insaturados constituintes das moléculas de triglicerídeo. Devido à diversidade dos ácidos graxos presentes em uma gordura, suas possibilidades de combinação e as dificuldades para obter conclusões a partir de sistemas complexos, a maior parte da informação mais rigorosa sobre a ação de ambas variáveis obteve-se utilizando moléculas mais simples como triglicerídeos puros, ácidos graxos puros ou seus ésteres metílicos, em condições de alteração bem definidas. O uso de tais sistemas modelo tem sido uma importante contribuição para melhor conhecimento dos compostos de oxidação produzidos a temperaturas elevadas e ao desenvolvimento de métodos analíticos de posterior aplicação a gorduras comestíveis (FRANKEL, 1982).

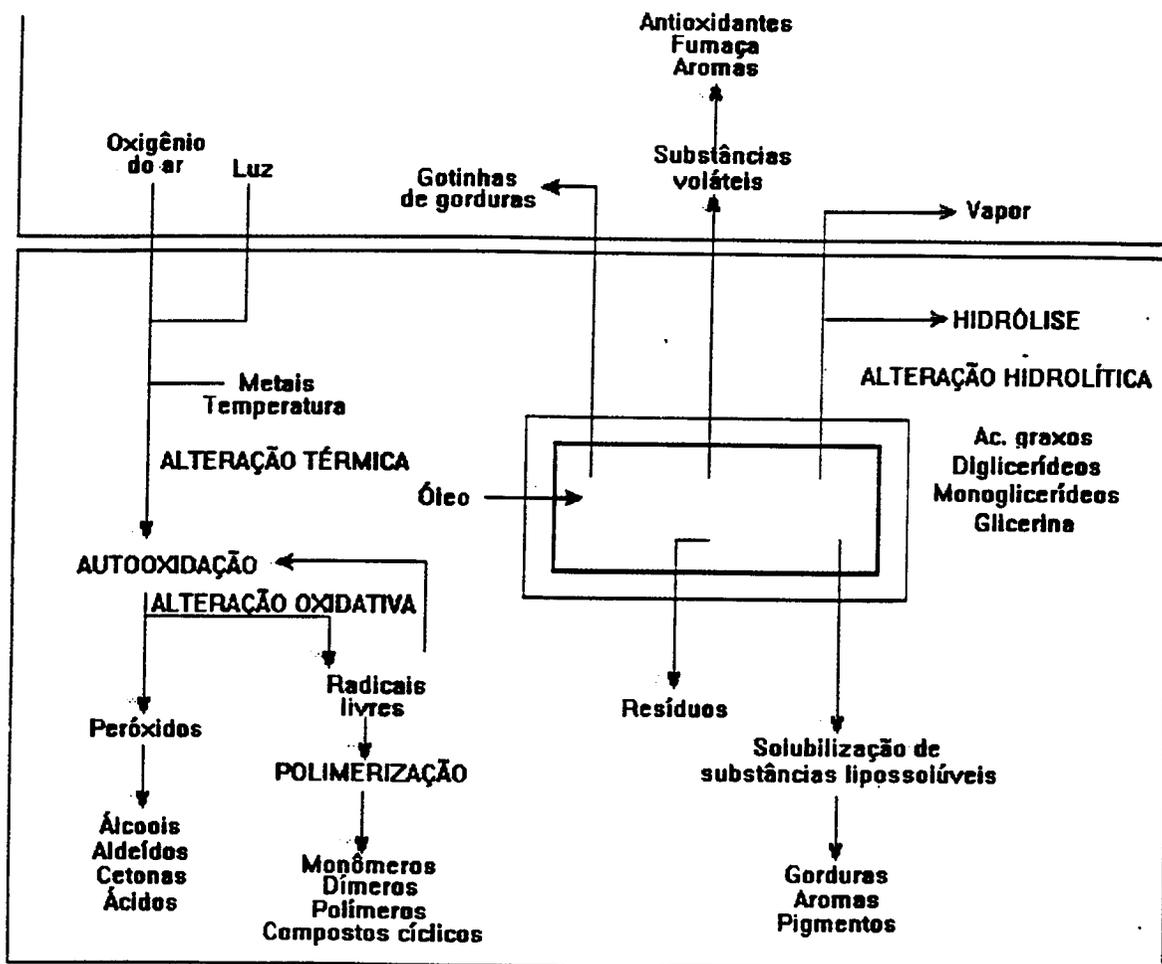
Segundo alguns autores, os produtos de decomposição das gorduras formados durante a fritura podem ser divididos em dois grandes grupos: compostos voláteis e não voláteis. Os compostos voláteis são parcialmente eliminados durante a fritura e sua importância está intimamente relacionada com as características organolépticas da gordura e do produto frito. Os componentes não voláteis, por outro lado, são de grande interesse do ponto de vista nutricional, já que formam parte da dieta ao permanecerem dissolvidos na gordura de fritura quando incorporados no alimento frito. Do ponto de vista analítico, tais compostos se acumulam no óleo desde o começo da fritura e seu nível está relacionado com a alteração total da gordura (FEDELI, 1988; GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).

Na Figura 1 destacam-se esquematicamente as variações que ocorrem durante o processo de fritura tanto no óleo, como no produto frito.

#### 2.1.1.- Alterações hidrolíticas

Estas alterações são as primeiras que aparecem. Segundo DOBARGANES et al., (1986), a alteração hidrolítica é produzida quando o produto a ser frito tem alto conteúdo em água. Os compostos originados inicialmente são ácidos graxos livres com formação paralela de diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol. Os triglicerídeos que possuem ácidos graxos de cadeia curta são mais sensíveis à hidrólise do que os que possuem ácidos graxos de cadeia longa.

Os processos de hidrólise têm lugar principalmente no momento do aquecimento ou resfriamento do óleo (< 100°C) e durante o armazenamento do mesmo, já que, durante a fritura, o óleo se encontra a 180-185°C e a esta temperatura a umidade é eliminada em forma de vapor (MONFERRER & VILLALTA, 1993a).



Fonte: Fritsch, C.W. (1981).

FIGURA 01.- Modificações no óleo durante o processo de fritura.

## **2.1.2.- Alterações térmicas**

Há três grupos de compostos que são produzidos na gordura como consequência da ação de uma elevada temperatura em ausência de oxigênio: a) dímeros e polímeros térmicos, b) monômeros cíclicos e c) ácidos graxos livres e outros compostos minoritários.

### **a) Formação de dímeros e polímeros**

Os principais compostos obtidos na alteração térmica são compostos dímeros em cuja união não participa o oxigênio e cuja formação se explica através de reações Diels-Alder, ou seja, reações entre uma dupla ligação e um dieno conjugado para formar um derivado ciclohexênico tetra substituído.

As reações de polimerização que conduzem à formação destes compostos têm sido estudadas nos ácidos graxos insaturados e exige a presença de ácidos polinsaturados, assim como sua conjugação prévia (PASCHKE et al., 1964; WHEELER & WHITE, 1967; OTTER, 1970; LEONARD, 1975).

Uma vez formado o dímero, a existência das duplas ligações em outros ácidos graxos das moléculas de triglicerídeo pode dar lugar a uma posterior reação produzindo trimeros que podem, por sua vez, continuar a polimerização.

Mediante estudos similares que envolvem o ácido oléico foi demonstrado que a adição Diels-Alder não é o único mecanismo possível na polimerização térmica. Com efeito, a obtenção de dímeros foi também explicada com base na formação e combinação de radicais aliílicos produzidos por perda de um hidrogênio ativo adjacente à dupla ligação (COWAN, 1962; PASCHKE et al., 1964).

A importância relativa de ambas as vias depende da temperatura, da concentração de ácidos graxos polinsaturados e da existência de duplas ligações conjugadas.

### **b) Formação de monômeros cíclicos**

O tratamento térmico conduz, também, à formação de monômeros cíclicos, como demonstrou MICHAEL (1966) a partir do linoleato de metila e do óleo de soja parcialmente hidrogenado por ARTMAN & ALEXANDER (1968). O mecanismo pelo qual estes compostos se originam, parece ser aquele que implica na abstração de um hidrogênio em posição aliílica, seguido de adição intramolecular do radical livre à dupla ligação.

O interesse pelo estudo destes compostos se relaciona com sua potencial toxicidade (ALEXANDER, 1978; GRANDGIRARD et al., 1984; MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1990a), porém sua formação só é significativa em óleos com alto conteúdo em ácido linolênico. Embora os compostos majoritários deste grupo sejam derivados ortodisubstituídos de anéis de seis átomos de carbono, foram detectados derivados ciclopentênicos e ciclopentadiênicos, identificados mediante ressonância magnética nuclear e espectrofotometria de massa (SEBEDIO et al., 1987b).

### **c) Formação de ácidos graxos livres e compostos minoritários**

Dada a importância das reações que afetam as cadeias insaturadas no conjunto dos compostos originados por via exclusivamente térmica, a informação sobre as reações termolíticas têm sido obtidas a partir de triglicerídeos puros constituídos por ácidos graxos saturados (RUIZ-MÉNDEZ, 1993).

Os produtos característicos produzidos no aquecimento destes triglicerídeos são os seguintes: séries de alcanos e 1-alcenos normais predominando o alcano ( $C_{n-1}$ ), ácido graxo ( $C_n$ ), cetonas simétricas ( $C_{2n-1}$ ), oxopropilésteres ( $C_n$ ), propeno e propanodiolésteres, diglicerídeos ( $C_n$ ), acroleína, CO e  $CO_2$  sendo n o número de átomos de carbono (NAWAR et al., 1978; NAWAR, 1985a). Sob o ponto de vista quantitativo, os compostos majoritários são os ácidos graxos livres produzidos por ação termolítica do triglicerídeo (NAWAR, 1985b).

### 2.1.3.- Alterações oxidativas

As reações de oxidação nos óleos se produzem fundamentalmente nas duplas ligações existentes nas cadeias de seus ácidos graxos (STEVENSON et al., 1984). Na literatura há muitas revisões sobre a oxidação dos ácidos graxos insaturados (CHAN, 1987; FRANKEL, 1980; 1988; 1991). Como consequência de tal alteração, odores desagradáveis podem ser produzidos nos óleos vegetais.

Ainda que existam diferenças substanciais entre a alteração oxidativa a baixa e a elevada temperatura, em ambos os casos, a via principal de obtenção de compostos de alteração incluem a formação de hidroperóxidos (FRANKEL, 1988; FRANKEL, 1991).

A autoxidação se dá através de um processo geral que envolve três fases, as quais explicam toda a gama de compostos novos formados, resumidas a seguir por PÉREZ-CAMINO, 1986 e MÁRQUEZ-RUIZ, 1989:

**1) Iniciação.** Abstração de um hidrogênio de um grupo metileno adjacente à dupla ligação formando radicais livres.

**2) Propagação.** Os radicais livres originados na fase anterior reagem com o oxigênio atmosférico dando lugar à formação de peróxidos, os quais interagem com novas moléculas insaturadas para originar hidroperóxidos.

**3) Terminação.** Eliminação de radicais do sistema para formar compostos estáveis.

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

É interessante destacar as principais diferenças observadas pela variável temperatura em um mecanismo tão complexo, levando-se em conta os produtos de degradação obtidos:

a) A baixas temperaturas, a velocidade de formação dos hidroperóxidos é maior que sua decomposição, que tem lugar através da via monomolecular e, portanto, os compostos são, fundamentalmente, monômeros triglicerídeos oxidados (TAUTORUS & McCURDY, 1990).

b) A elevadas temperaturas, a velocidade de ramificação dos ROOH através da decomposição bimolecular é maior que sua formação. A concentração dos hidroperóxidos é praticamente zero e os principais compostos originados são dímeros e polímeros, já que os radicais com possibilidade de interagir são glicerídicos (NAWAR, 1984).

A formação de dímeros constitui o primeiro passo da polimerização e podem ser originados através de quatro reações principais que dão lugar respectivamente a dímeros não

polares (C-C), dímeros ponte éter (C-O-C) e dímeros ponte peróxido (C-O-O-C) (FRANKEL, 1984; FRANKEL, 1991).

Um terceiro grupo de compostos originados na alteração oxidativa se caracteriza por sua elevada volatilidade e baixo peso molecular. Os compostos voláteis incluem só uma parte do total dos compostos de alteração e têm uma extraordinária importância do ponto de vista sensorial, o que contribuiu para o desenvolvimento de pesquisas na área das gorduras. (FORSS, 1972; FRANKEL et al., 1988).

FRANKEL (1982) mostrou que a composição qualitativa dos componentes voláteis originados depende, fundamentalmente, das cadeias insaturadas implicadas e que seu esquema de formação é cíclico, seja utilizando como base ácidos graxos, ésteres metílicos, hidroperóxidos ou triglicerídeos puros. O mesmo autor afirma que, em síntese, os componentes voláteis se originam a partir do radical alcóxilo, por clivagem homolítica, que produz um aldeído estável e um radical R'. Este, por sua labilidade, pode reagir com outros radicais e originar compostos estáveis como hidrocarbonetos, álcoois e hidroperóxidos, os quais podem iniciar o processo de formação de voláteis para originar aldeídos de cadeia mais curta.

A influência da temperatura no teor de componentes voláteis originados é enorme, porém, a maior importância destes compostos está relacionada com o mecanismo de autooxidação a baixa temperatura. Ainda que a temperatura seja baixa, a quantidade de compostos de oxidação total seja pequena, a formação de aldeídos e de cetonas em níveis de detecção muito baixos, ocorre modificação substancial nas características organolépticas da gordura, sendo sua principal consequência o aparecimento de rancidez (FORSS, 1972). A uma elevada temperatura, entretanto, a maior parte destes compostos se elimina do sistema devido a sua volatilidade e o maior interesse se concentra na elevada quantidade de componentes não voláteis originados (DOBARGANES et al., 1986).

#### **2.1.4.-Compostos específicos originados nas gorduras comestíveis termoxidadas**

Uma vez que as gorduras são misturas de triglicerídeos constituídos por ácidos graxos distintos, o resultado da alteração termoxidativa é uma complexa combinação dos produtos de decomposição dos ácidos graxos constituintes.

Visto que a maior parte das gorduras termoxidadas comestíveis é oriunda dos processos de fritura dos alimentos, há que se considerar também, aqueles compostos produzidos especificamente como consequência da presença do substrato, cuja influência no conjunto é complexa para analisar, dada a ampla possibilidade de interações que podem ser estabelecidas entre os produtos de alteração da gordura e outros componentes lipofílicos e não lipofílicos do alimento (SIMS & FIORITI, 1975; POKORNY, 1977; POKORNY, 1980).

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

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

Em síntese, nas gorduras comestíveis que são submetidas a aquecimento coexistem os produtos de alteração térmica, oxidativa e hidrolítica e, no caso específico das gorduras de fritura que são reutilizadas, podem ser encontrados os produtos de oxidação produzidos tanto a baixa como a elevada temperatura. É necessário ter em conta, também, que as alterações estão interrelacionadas. Assim, sabe-se que os ácidos graxos originados da hidrólise são mais suscetíveis à alteração térmica e oxidativa que quando estão esterificados (FRANKEL, 1982), ainda que, a água diminua a reatividade dos hidroperóxidos (CHEFTEL, 1976) e estabeleça uma barreira à solubilização do oxigênio atmosférico quando a temperatura é superior a 100°C (POKORNY, 1981).

MÁRQUEZ-RUIZ (1989) conclui que a superposição das três alterações mais importantes que experimentam as gorduras e a possibilidade de solubilização de componentes lipofílicos do alimento, dão lugar a uma complexidade tal que é impossível prever, "a priori", a composição quali ou quantitativa da mistura de produtos resultantes da fritura de um alimento. Afirma que, embora o processo seja degradativo e inevitável a ação das três variáveis, é possível selecionar as melhores condições das variáveis externas para diminuir a alteração total produzida, dentre as quais se destaca, por sua importância, o grau de insaturação da gordura.

A influência da composição da gordura está diretamente relacionada com a suscetibilidade à oxidação dos ácidos graxos e foi comprovado que a velocidade de autooxidação dos três principais ácidos graxos constituintes da gordura (oléico, linoléico e linolênico) é proporcional a 1: 40-50: 100, no que se refere à absorção de oxigênio e a 1: 12: 25, quanto à formação de hidroperóxidos (FRANKEL, 1985). Segundo o mesmo autor, os resultados indicam que a oxidação aumenta enormemente quando se passa do ácido oléico ao linoléico. A explicação é simples, considerando a fase de iniciação da cadeia autoxidativa pois, dada a posição das duplas ligações no caso dos ácidos polinsaturados, existe um sistema pentadiênico com um carbono em posição especialmente ativada pela influência simultânea de duas duplas ligações. Esta situação, que não pode existir no caso do ácido oléico, se encontra duplicada no ácido linolênico.

A alteração obtida em gorduras de fritura de diferentes graus de insaturação não reproduz, contudo, as diferenças que seriam de se esperar a partir dos resultados anteriores, obtidos em sistemas modelo de ácidos graxos ou ésteres metílicos puros, devido, fundamentalmente, à ação catalítica dos ácidos graxos polinsaturados relacionados aos de menor insaturação e à importância da alteração hidrolítica que afeta a ligação éster e não depende da insaturação da gordura. Não obstante, está suficientemente comprovado o papel prioritário da oxidação na formação dos compostos de menor valor nutricional e a importância de utilizar na fritura, gorduras de insaturação média ou baixa, isentas de pró-oxidantes (MÁRQUEZ-RUIZ, 1989).

## **2.2.- Variáveis que influem na alteração termoxidativa**

Segundo PÉREZ-CAMINO (1986), a preocupação existente pela manutenção de um baixo nível de alteração em gorduras comestíveis tem levado muitos pesquisadores a definir as melhores condições de utilização de uma gordura a elevada temperatura, cujo interesse é obvio se considerar que parte da gordura é absorvida pelo alimento. Existe um considerável número de estudos sobre a influência das principais variáveis que afetam a alteração, realizados com triglicérides puros, gorduras aquecidas em ausência de alimento e gorduras de fritura.

Entre os resultados obtidos, nem sempre concordantes, destacam-se o importante efeito de: composição da gordura, temperatura, tempo e tipo de aquecimento, relação superfície/volume, adição de óleo novo e presença de alimento.

### 2.2.1.- Composição da gordura

A insaturação da gordura tem sido considerada há muito tempo como uma das variáveis mais importantes, devido à distinta reatividade dos ácidos graxos insaturados. A maioria dos autores recomenda a utilização de gorduras de insaturação média ou baixa, de elevada qualidade inicial e isenta de pró-oxidantes (STEVENSON et al., 1984). Quando se dispõe de várias gorduras com semelhante e baixo grau de insaturação, deve-se esperar altas estabilidades para as mesmas, entretanto, podem-se observar diferentes resultados dependendo de sua qualidade inicial. Garantir a qualidade inicial antes de sua utilização é de grande interesse em nível industrial e pode mediante vários índices que asseguram que a gordura apresenta uma boa resistência ao tratamento térmico e à oxidação, como são os testes de oxidação acelerada (60 horas), o ponto de fumaça inferior a 200°C, o índice de peróxidos entre 1-2 meqO<sub>2</sub>/kg, a acidez livre inferior a 0,1% e que a gordura tenha um sabor e odor suave e uma ligeira cor (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

Dada a complexidade da gordura e a impossibilidade de uma definição completa da mesma, é difícil separar a influência da composição em ácidos graxos do efeito de componentes menores (SIMS et al., 1972; POKORNY, 1980; HUANG et al., 1981), tanto devido às diferenças na qualidade inicial (peróxidos, ácidos graxos livres, etc), como da composição dos insaponificáveis (tocoferóis, esteróis, pigmentos, etc), que podem atuar como aceleradores ou inibidores da alteração termooxidativa.

Em resumo, ainda que existam resultados discrepantes, a maioria dos autores recomenda a utilização de gorduras de qualidade, isentas de pró-oxidantes e de insaturação média ou baixa (STEVENSON et al., 1984).

### 2.2.2.- Temperatura

A influência da temperatura sobre a alteração das gorduras foi descrita por muitos autores (PERKINS & AKKEREN, 1965; LOMANNO & NAWAR, 1982; FEDELI, 1988), constatando-se que a partir de aproximadamente 200°C o efeito é muito mais drástico (GERE, 1983a).

As frituras devem ser realizadas à menor temperatura possível (usualmente 180-185°C), sem variações bruscas. Para isso, deve-se dispor de um bom termostato (MONFERRER & VILLATA, 1993a). É aconselhável, para evitar o superaquecimento do óleo, estabelecer correntes de convecção, ou simplesmente, agitar o cesto da fritadeira durante a fritura.

FEDELI (1988) descreveu que a velocidade de degradação de um óleo é proporcional à temperatura de aquecimento e ao tempo de duração da fritura. ROBERTSON (1967) afirmou que a temperatura de fritura não deve ser tão alta que queime a gordura, inclusive localmente. Segundo o mesmo autor, o calor requerido para a fritura deve ser distribuído o mais uniformemente possível ao longo de uma ampla área de superfície de aquecimento.

Ainda que o incremento da temperatura diminua a capacidade de absorção de oxigênio pela gordura, a maior velocidade das reações oxidativas favorece a entrada contínua de ar. Ademais, nestas condições, aumentam as reações puramente térmicas nas camadas mais baixas do recipiente onde é mais difícil o acesso de ar (FRITSCH, 1981; STEVENSON et al., 1984).

É importante comentar que a fritura é um processo dinâmico onde a temperatura do banho varia conforme a adição do alimento e os processos de evaporação da água e absorção da gordura (CUESTA & SÁNCHEZ-MUNIZ, 1994; GUILLAUMIN, 1988).

### 2.2.3.- Tempo e tipo de aquecimento

Um incremento do tempo de aquecimento se traduz, logicamente, em um incremento do nível de alteração (MORRISON & ROBERTSON, 1978; BRACCO et al., 1981), porém, sua principal consequência é a diferente composição quantitativa dos compostos de alteração.

Assim, enquanto um tempo de aquecimento curto pode dar idéia da velocidade de formação dos diferentes grupos de compostos, o incremento do tempo mostra mais a estabilidade relativa dos compostos originados (NAWAR, 1985b). Um dos exemplos mais claros se encontram na formação de polímeros, os quais podem ser incluídos entre os compostos de maior estabilidade a longo prazo, porém sua proporção, dentro dos produtos de alteração obtidos em tempos de aquecimento curtos, é insignificante.

Segundo PEERS & SWOBODA (1982), o tipo de aquecimento também é decisivo, se descontínuo, provoca maior degradação na gordura que o aquecimento contínuo. Em temperatura elevada as reações oxidativas têm lugar, fundamentalmente, na superfície de contato com o ar, enquanto que durante o resfriamento, ao diminuir a velocidade da oxidação, aumenta a solubilidade do ar, favorecendo a sua entrada na massa levando à formação de hidroperóxidos e radicais livres (GUILLAUMIN, 1979; PEERS & SWOBODA, 1982; GERE, 1983b). As fritadeiras, por esta razão, levam uma tampa de metal apropriado para limitar o contato do óleo com o ar e evitar a incidência da luz durante os longos períodos de tempo em que não é utilizado. Uma maior degradação do óleo acarreta uma menor qualidade do produto frito.

### 2.2.4.- Relação superfície/volume

O incremento da relação superfície/volume tem um drástico efeito sobre a velocidade de alteração, uma vez que o aumento significa uma maior superfície específica de gordura em contato com o ar, afetando a velocidade das reações oxidativas (PÉREZ-CAMINO, 1986). De um modo geral, valores selecionados para a relação superfície/volume variam, em média, de 0,5 a 1,0 cm<sup>-1</sup>, correspondendo àqueles normalmente usados nas frituras em fritadeiras domésticas e em frigideiras, respectivamente (PÉREZ-CAMINO et al., 1987; DOBARGANES et al., 1993; SÁNCHEZ-MUNIZ et al., 1993a; POZO-DÍEZ, 1995).

### 2.2.5.- Adição de óleo novo

É corrente a adição de óleo novo ao recipiente onde se realiza a fritura para compensar o absorvido pelo alimento. Um dos mais importantes fatores que afetam a qualidade da gordura é o período de renovação com óleo novo ou "turnover", que se define como o tempo necessário para que o volume de óleo adicionado, para compensar as perdas, seja igual ao volume total da fritadeira (PÉREZ-CAMINO et al., 1988; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

$$\text{Grau de renovação (h)} = \frac{\text{capacidade total da fritadeira, L}}{\text{volume de óleo adicionado, L / h}}$$

Também foi definido como a proporção de óleo que se deve repor por hora, para compensar as perdas produzidas pelo arraste e absorção de óleo por parte do produto (MONFERRER & VILLALTA, 1993a).

$$\text{Grau de renovação (\%)} = \frac{\text{óleo adicionado por hora}}{\text{capacidade da fritadeira}} \cdot 100$$

Em estabelecimentos de pequeno porte, onde se realizam frituras, o grau de renovação não é favorável devido, principalmente, ao fato de que o óleo se mantém durante prolongados períodos de tempo, à temperatura de fritura, sem ser usado para a mesma, devido às flutuações na demanda dos produtos fritos e em consequência da gordura deve ser descartada após um certo tempo (STEVENSON et al., 1984; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

A renovação com óleo novo é de grande importância em operações comerciais em grande escala, como em indústrias de alimentos fritos, já que, a fritura se realiza continuamente e de maneira rotineira, onde se unem o bom desenho das fritadeiras, práticas de fritura adequadas e em que costuma ser comum um período de renovação de 12 horas ou menos, o que é suficiente para manter a gordura indefinidamente (POZO-DÍEZ, 1995).

Boas práticas em operações de fritura podem ser resumidas em: não encher demasiadamente a fritadeira, assegurar a temperatura mais alta somente durante o tempo estritamente necessário e manter a produção ao máximo, onde é preferível fritar por um longo período de tempo do que durante curtos períodos.

Dois princípios máximos se destacam: que a quantidade de gordura retida no sistema seja a estritamente necessária para a fritura de um determinado alimento e que a fritadeira seja projetada para alcançar a máxima capacidade de produção.

O nível de produção por hora deve ser o mais alto possível, com a finalidade de aumentar o grau de renovação do óleo e diminuir o tempo em que este se encontra submetido a altas temperaturas. Por isso, é melhor realizar produções máximas em períodos curtos do que manter a fritadeira em funcionamento durante longos períodos em baixa produção (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

Entretanto, para alguns autores seria benéfico adicionar óleo frequentemente (ROBERTSON, 1967; BILLEK, 1985; PÉREZ-CAMINO et al., 1987; SÁNCHEZ-MUNIZ et al., 1993b), porque se produz uma diluição dos produtos de alteração, ao mesmo tempo em que se evita o aumento da relação superfície/volume. Já, outros autores, mediante experiências de frituras realizadas em laboratório, em paralelo com e sem adição de óleo novo, verificaram uma maior deterioração do óleo quando existia reposição, que atribuíram ao efeito catalítico dos produtos de alteração presentes em óleos usados (GERE, 1983a; GERE, 1983b).

#### **2.2.6.- Presença de alimentos**

O alimento também exerce seu efeito sobre o processo e a qualidade da gordura através de diversos fatores relacionados com o mesmo que são: composição, tamanho e forma na qual é preparado.

A influência do alimento sobre a alteração termooxidativa é difícil de ser analisada dada a complexidade das interações envolvidas no processo e as diferentes composições dos substratos que são submetidos à fritura (POKORNY, 1981). Assim, alimentos de alto conteúdo

em gorduras podem modificar a composição do óleo de fritura ao se solubilizarem no mesmo (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991; PÉREZ-CAMINO et al., 1991); compostos menores solubilizados podem ter efeitos duplos segundo seu caráter pró-oxidante (ERICKSON et al., 1971; CASTANG, 1981) ou antioxidante (CLEMENTS et al., 1973; POKORNY, 1980). Por outra parte, a absorção preferencial de compostos polares pelo produto frito (ALIM & MORTON, 1974; HUSAIN & MORTON, 1974) ou a capacidade de proteínas e produtos da reação de Maillard de formarem complexos com metais pró-oxidantes, teria uma influência positiva na qualidade do produto (MORITA et al., 1976; KAWASHIMA et al., 1977). A complexa situação foi revisada por POKORNY (1980) e proporciona uma idéia muito clara da impossibilidade de fazer previsões sobre esta influência.

Ainda com respeito à composição do alimento, a umidade pode facilitar a ruptura da gordura, presente em grandes quantidades, através da alteração hidrolítica. Resultados obtidos com sistemas inertes, simuladores de substrato, com alto conteúdo em umidade demonstraram que a fritura é menos prejudicial que o simples aquecimento em igualdade com as variáveis restantes (CHANG et al., 1978; GERE, 1982a; STEVENSON et al., 1984). Se considerar que a água favorece o desenvolvimento das reações hidrolíticas com a formação de ácidos graxos livres e incremento na alteração (KHATEBB & ZEANY, 1983; STEVENSON et al., 1984), a única explicação razoável para este efeito benéfico é supor que, com a eliminação da água, uma camada de vapor é formada sobre o recipiente, que reduz o contato da gordura com o ar, ao mesmo tempo que ajuda a volatilizar e eliminar peróxidos superficiais (FRITSCH, 1981; GERE, 1982a).

O tipo de preparação do alimento também contribui; se está empanado, partículas da superfície podem se desprender para o óleo e serem queimadas, carbonizando o óleo, originando seu escurecimento e conferindo sabores e aromas desagradáveis ao alimento, ao mesmo tempo que aceleram a degradação do óleo. A fritura de alimentos, que contém níveis elevados de sólidos de ovo, pode contribuir para a rápida formação de espuma pela solubilização da lecitina no banho de óleo de fritura (STEVENSON et al., 1984; SUDERMAN, 1990). O sal e o açúcar também têm um papel importante no processo de fritura, ligando água e diminuindo a alteração da gordura do banho, em comparação com a fritura de alimentos sem a adição de açúcar e sal (CHU & LUO, 1994).

Alimentos tais como as cebolas ou pescado podem contribuir, também, com outros sabores e odores desagradáveis no meio.

Deve-se assegurar que o produto a fritar seja de tamanho uniforme, o mais livre possível de um excesso de água e de partículas provenientes do alimento para reduzir ao máximo a alteração da gordura (STEVENSON et al., 1984; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

### **2.3.- Aditivos em óleos e gorduras**

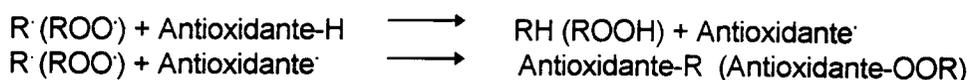
Com a finalidade de manter os óleos utilizados para fritura nas melhores condições, são empregados os denominados aditivos. O uso destas substâncias permite um prolongamento da vida útil dos óleos e uma melhora da qualidade organoléptica dos produtos fritos (HAMILTON, 1989; MONFERRER & VILLALTA, 1993b).

Segundo a maioria dos autores revisados, para evitar a autooxidação do óleo há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem:

- . mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que é responsável pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres;
- . evitando a presença de traços de metais no óleo;
- . evitando ao máximo o contato com o oxigênio;
- . bloqueando a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação das gorduras.

A concentração de antioxidantes tem uma influência decisiva na qualidade dos óleos vegetais e deve ser avaliada sob dois pontos de vista: um inerente à preservação antes de seu uso e outro, à prevenção da autooxidação durante a fritura.

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



Os antioxidantes com função de radical livre devem ser estáveis ao ataque pelo oxigênio, pois eles mesmos não podem atuar como propagadores da autooxidação. As estruturas fenólicas quando bloqueiam um radical livre não se regeneram, porque a quantidade de antioxidante é limitada. Os antioxidantes não revertem os processos de oxidação, e sim evitam sua propagação, por isso, é inútil seu uso quando o óleo se encontra em estado avançado de oxidação. O maior inconveniente no uso de antioxidantes é que a grande maioria apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas (MONFERRER & VILLALTA, 1993). Informações adicionais encontram-se no item 2.3.2..

### 2.3.1.- Silicones

O uso de silicones como agente antiespumante é bem conhecido e largamente aplicado (FREEMAN et al., 1973; KUNDU, 1981; MIURA, 1993). Na indústria de óleo vegetal, metil siloxano é adicionado aos óleos não só para evitar espumas mas também para aumentar sua estabilidade oxidativa a altas temperaturas (TANGEL JR. et al., 1977; KUSAKA et al., 1977; SAKATA et al., 1985; OHTA et al., 1987). Esta supressão de espumas é o resultado indireto da inibição da oxidação, conforme FREEMAN et al. (1973) e KUNDU (1981).

Vários estudos foram conduzidos para elucidar o mecanismo pelo qual o silicone evita a deterioração térmica dos óleos de fritura (KUSAKA et al., 1977; KUSAKA et al., 1984a; KUSAKA et al., 1984b; KUSAKA et al., 1985; KUSAKA et al., 1986a; KUSAKA et al., 1986b; OHTA et al., 1987). Tudo parece indicar que, durante o processo de fritura, há formação de uma monocamada inerte à atmosfera formando uma barreira protetora na superfície do óleo em contato com o ar (OHTA et al., 1987; TIAN & WHITE, 1994)

A influência de silicone sobre a convecção no óleo de soja foi investigada no sentido de se conhecer o mecanismo pelo qual o silicone suprime sua deterioração térmica. O grau de convecção foi observado utilizando-se da adição de uma gota de óleo de soja colorido com Sudan III ao óleo com ou sem silicone, aquecido a diferentes temperaturas. O tempo entre a adição e o desaparecimento do pigmento foi medido. O pigmento permaneceu no óleo com

DMPS por um maior período de tempo do que no óleo sem DMPS. Verificou-se, portanto, que o silicone diminui lentamente a corrente de convecção no óleo de fritura (KUSAKA et al., 1985).

Neste mesmo contexto, a importância das correntes de convecção na oxidação de óleo aquecido já havia sido demonstrada por ROCK & ROTH (1964), os quais mostraram que a taxa de oxidação do óleo foi dependente da velocidade e duração das correntes de convecção. ROCK et al. (1967) e FREEMAN et al. (1973) também verificaram que o silicone proporcionou um efeito protetor quando o óleo foi aquecido em placa, mas não quando aquecido em estufa, atribuindo este efeito à diferença na temperatura da interface óleo-ar.

Estudos foram realizados por KUSAKA et al. (1984b), com óleos de soja e linhaça sem e com 1 ppm de silicone através de aquecimento em placa e em estufa, por diferentes tempos e temperaturas. Os óleos aquecidos em placa deterioraram muito mais que aqueles aquecidos em estufa. O silicone apresentou um efeito protetor em todos os óleos, particularmente sobre aqueles aquecidos em placa. Quando estudaram a influência do silicone sobre a deterioração térmica de alguns óleos e ésteres metílicos, aquecidos sob fluxo de nitrogênio, concluíram que o silicone não teve efeito protetor sobre qualquer glicerídeo insaturado conjugado ou não-conjugado.

Quando foi estudada a influência do silicone sobre a dissolução de ferro em óleos sem e com silicone (0,1-100 ppm), aquecidos com placa de ferro a 180°C, por diferentes tempos, observou-se que o teor de ferro nos óleos aquecidos com silicone foi menor que naqueles sem silicone. Assim, o silicone parece ter evitado a dissolução de ferro em óleos de frituras. Por outro lado, quando se tratou o óleo de soja sem e com silicone (1 ppm), com 5% de ferro em pó a 100°C, por 10 minutos, verificou-se, após aquecimento a 180°C, por 4 horas, que o óleo tratado com ferro e com silicone, deteriorou muito mais do que o óleo não tratado, indicando que, uma certa quantidade de silicone no óleo tratado com ferro foi adsorvida pelo ferro em pó (KUSAKA et al., 1986b).

Ainda que o DMPS se mostre efetivo, o atual e crescente interesse dos consumidores, por produtos "naturais" está limitando seu uso (TIAN & WHITE, 1994). O uso deste aditivo em alimentos induziu a investigações para determinar seu efeito em animais, uma vez que durante o processo de fritura, há formação de uma camada de silicone na superfície do óleo e, elevadas quantidades são absorvidas pelos alimentos (MONFERRER & VILLALTA, 1993a). Constatou-se que certas concentrações destes compostos podiam se tornar um fator importante sob o ponto de vista toxicológico. Em vista disto, em muitos países, autoridades médicas avaliam o nível aceitável de silicones em alimentos. Nos EUA, a concentração de silicone em alimentos não deve exceder o nível de 10 ppm (KUNDU, 1981).

SIMS et al. (1972), testaram metil siloxano (0,5 ppm) durante o aquecimento de óleo de girassol. Segundo YAN & WHITE (1991), os fabricantes regularmente adicionam cerca de 2,5 ppm deste mesmo aditivo em óleo de milho. Por outro lado, TANGEL et al. (1977) sugeriram que uma baixa concentração de metil siloxano (0,03 ppm) é suficiente para inibir a oxidação dos óleos de frituras, indicada por alterações em suas propriedades físico-químicas após prolongado período de aquecimento e aumento do ponto de fumaça em 14°C. Os mesmos autores conduziram um estudo sobre gorduras de frituras utilizando óleo de manteiga com 10 ppm de metil siloxano e observaram melhor estabilidade, não só por reduzir os teores de espumas, mas também, por aumentar o ponto de fumaça. Batatas fritas neste óleo apresentaram um "flavor" de alta aceitabilidade e maior preferência. FREEMAN et al. (1973) mostraram que uma quantidade de até 2 ppm é necessária para dar um efeito protetor aos óleos. Os mesmos autores detectaram que quando batatas "chips" eram fritas em óleo contendo mais que 2 ppm de metil siloxano, este se reduzia a menos de 1 ppm, sendo o restante absorvido pelas batatas.

Estudos conduzidos para verificar a influência de alguns aditivos sobre a qualidade de óleos comestíveis indicaram que a deterioração da gordura durante sucessivas frituras foi extremamente reduzida pela adição de 1 ppm de silicone, enquanto que a formação de ácidos graxos alterados (oxidados ou polimerizados) e espuma foi notadamente reduzida com concentrações de silicone variando de 0,5-50 ppm durante 20 ciclos de aquecimento consecutivos a menos de 240°C. Com o uso de 2-5 ppm de silicone, não foram observados efeitos prejudiciais sobre a aparência e sabor nos óleos (ZWOBADA, 1979).

Alterações físico-químicas de amostras de óleos de girassol e de milho, com e sem metil silicone, durante a simulação de frituras, foram comparadas. Ambos os óleos apresentaram estabilidades bem próximas. A adição de metil silicone reduziu significativamente o escurecimento dos óleos durante a fritura (HUANG et al., 1981).

Sinergismo entre antioxidantes primários e metil siloxano foi observado por FRANKEL et al. (1985). Após 19 horas de aquecimento e frituras intermitentes de cubos de pão a 190°C, óleo de soja não hidrogenado com a adição de t-butil hidroquinona (TBHQ), ácido cítrico e metil siloxano apresentou as melhores notas de odor. Os mesmos compostos apresentaram menor eficiência antioxidante quando utilizados sozinhos. Segundo RHEE (1978), a combinação de TBHQ e metil silicone resultou em melhor proteção contra oxidação e polimerização, ainda que o metil siloxano atue mais na redução de oxidação e polimerização. Baseados nestes resultados, recomenda-se o uso do aditivo na faixa de  $1,0 \pm 0,5$  ppm em óleo vegetal para melhoria da estabilidade na fritura.

### 2.3.2.- Antioxidantes

Com o fim de manter as melhores condições possíveis durante o processo de fritura, utilizam-se antioxidantes. Obtém-se produtos de melhor qualidade organoléptica e, ao mesmo tempo, de maior estabilidade. O uso de antioxidantes na indústria de alimentos e seus mecanismos funcionais têm sido estudados extensivamente (PLESSIS et al. 1981; ANON, 1992b; MUKAI et al., 1993).

Antioxidantes podem ser usados em baixas concentrações (0,01-0,05%) para prolongar o período de indução oxidativa (GWO et al., 1985). Atuam reagindo com radicais lipídicos para formar produtos relativamente estáveis, os quais interrompem o estágio de propagação da reação em cadeia oxidativa. Quando presentes nos óleos são consumidos lentamente e o final do período de indução corresponde ao tempo no qual os antioxidantes são completamente consumidos. Tocoferóis são antioxidantes primários, mas também têm atividade de vitamina E. É importante que a dieta contenha suficiente quantidade de tocoferóis não reagidos, especialmente  $\alpha$ -tocoferol, o qual é biologicamente mais ativo. A presença de outros antioxidantes primários pode reduzir a perda de tocoferóis (GORDON & KOURIMSKÁ, 1995).

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria de óleos vegetais e em alguns óleos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos (alfa, beta, gama e delta) segundo a localização dos grupos metila no anel. Enquanto sua potência biológica como vitamina E decresce conforme a sequência alfa, beta, gama, delta (YOSHIDA et al., 1991), sua atividade como antioxidante aumenta. Sua pouca estabilidade a temperaturas de fritura e sua elevada relação peso/dose limitam seu uso nestes processos (MONFERRER & VILLALTA, 1993).

Variações no teor de tocoferóis durante aquecimento e estocagem de óleos vegetais foram estudadas por POKORNY et al. (1973). Após longo período de armazenagem, à temperatura ambiente, somente traços de tocoferóis foram detectados, em sua quase total

conversão à dímeros e oligômeros. Segundo o mesmo autor, durante a fritura, o teor de tocoferol manteve-se relativamente estável, 150 minutos de fritura a 150-210°C reduziu sua concentração em óleo de soja em 50% (de 120 a 60 ppm). A destruição do tocoferol por FeCl<sub>3</sub> em meio lipídico foi muito mais baixa, tendo sido inibida por butil hidroxil anisol (BHA).

Variações nos teores de tocoferol em óleo utilizado em frituras de batatas têm sido estudadas. Resultados indicam que o alfa-tocoferol é perdido mais rapidamente do que beta, gama ou delta-tocoferol, com redução de 50% de alfa-tocoferol após 4-5 operações de fritura comparados com valores de cerca de 7 e 7-8 operações de frituras para beta e gama-tocoferol, respectivamente, sem adição de antioxidantes. Entretanto, a presença de extrato de alecrim ou ascorbil palmitato no óleo de fritura causa uma redução marcante na perda de tocoferóis (GORDON & KOURIMSKÁ, 1995).

A retenção de tocoferol em frituras de batatas com e sem cobertura foi estudada por MIYAGAWA et al. (1991). Tocoferóis diminuíram com o aquecimento; melhor retenção foi observada em batatas com cobertura. As taxas de decomposição do tocoferol foram na ordem gama>delta>alfa para os três isômeros em ambos os processos de fritura.

Óleos de soja e de girassol foram aquecidos por POKORNY et al. (1973) a 180°C por 0-12 horas sob condições simuladas de frituras. A decomposição de tocoferol em óleo de soja foi mais rápida do que em óleo de girassol e comportou-se conforme uma reação de primeira ordem. A decomposição do tocoferol foi mais rápida na seguinte ordem: alfa>beta>gama>delta, especialmente na presença de ácidos. Adição de 0,1% de ácido cítrico, ascórbico, palmítico ou fosfórico em óleo de fritura aumentou a taxa de decomposição do tocoferol seguindo essa ordem, ou seja, o ácido cítrico apresentou menor efeito.

Teores de tocoferóis de nove óleos vegetais foram determinados antes e após frituras sob condições simuladas. A perda de tocoferol, após tratamento, foi muito maior nos óleos saturados do que em alguns insaturados. Uma tendência similar foi observada quando óleos saturados enriquecidos com mistura de tocoferol comercial foram tratados sob as mesmas condições (YUKI & ISHIKAWA, 1976).

As mudanças provocadas pelo aquecimento foram estudadas em óleo de milho com adição de 179 mg/100g de tocoferóis. Os resultados indicaram que a temperatura do óleo atingiu 160°C durante a fritura e os teores de tocoferóis foram, somente, ligeiramente reduzidos; formação de polímeros foi observada após a terceira fritura e mudanças em oxidação, após a segunda fritura. O óleo extraído das batatas fritas mostrou-se semelhante ao óleo original e com baixa incidência de efeitos térmicos, provavelmente como um resultado da considerável evaporação da água do substrato (GASPAROLI & FEDELI, 1980).

A decomposição térmica de tocoferol em vários óleos vegetais e/ou estabilidade oxidativa foram estudadas a 180°C. A quantidade residual de tocoferol em óleos e estabilidade oxidativa foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e testes em estufa, respectivamente. O grau de decomposição térmica do tocoferol em óleos aquecidos foi maior em girassol com alto teor em ácido oléico, óleo de colza com baixo teor em ácido erúico e cártamo com alto teor de oléico do que em cártamo com baixo teor de ácido oléico, girassol convencional e óleo de colza com alto teor de ácido erúico (KAJIMOTO et al., 1991).

Por outro lado, vários pesquisadores mostraram que alfa tocoferol em alta concentração atua como um pró-oxidante durante a autooxidação de ácidos graxos polinsaturados. Este efeito pró-oxidante do alfa tocoferol começa com aumento de hidroperóxidos com uma estrutura conjugada de dieno (MUKAI et al., 1993).

Segundo YOSHIDA et al. (1991), a estabilidade de tocoferóis a 180°C é relativamente boa em função do tipo de gordura e a estabilidade térmica de tocoferóis é maior em gorduras com maior índice de iodo. Resultados semelhantes foram encontrados por YOSHIDA et al. (1990) ao observarem que a quantidade de tocoferóis diminuiu substancialmente nos óleos de oliva e palma, enquanto que em óleos de soja e milho, 90% do teor de tocoferol original foi mantido após aquecimento. O mesmo foi observado pelo mesmo autor ao estudar a relação entre estabilidade oxidativa de vitamina E em óleos durante aquecimento em microondas. De acordo com seus resultados, tocoferóis em óleos insaturados são muito mais estáveis que em óleos saturados (YUKI & ISHIKAWA, 1976), quando aquecidos em microondas. Estes autores usam a premissa de que os hidroperóxidos formados em óleos altamente insaturados durante o aquecimento decompõem-se rapidamente antes de reagir com tocoferóis.

JUNG & MIN (1990) definiram concentrações ótimas de 100 ppm de alfa, 250 ppm de gama e 500 ppm de delta tocoferóis para aumentar a estabilidade oxidativa de óleos. Os tocoferóis apresentaram significantes efeitos pró-oxidantes em concentrações acima destes níveis.

Estudos de YOSHIDA et al. (1993), para avaliar os efeitos de alfa, beta, delta e gama-tocoferóis em diferentes concentrações sobre a estabilidade oxidativa em óleos aquecidos em forno de microondas, concluíram que as concentrações ótimas foram de 100 para alfa, 150-200 para beta e gama, e 500 ppm para delta-tocoferol. O efeito antioxidante dos tocoferóis diminuiu na ordem alfa>beta> gama>delta. Entretanto, o alfa-tocoferol foi consumido primeiramente, seguido do beta ou gama-tocoferol e, o delta-tocoferol foi consumido mais lentamente. Os tocoferóis não apresentaram atividades antioxidantes significantes em concentrações maiores que 500 ppm.

O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais, é usado em sinergismo com outros antioxidantes e é amplamente aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis. Muitos estudos têm sido conduzidos com o intuito de investigar o sinergismo entre o tocoferol e outras substâncias, tais como: antioxidantes fenólicos, ácidos, aminoácidos, fosfolípides, metabólitos microbianos e outros (ISHIKAWA et al., 1984; AOYAMA et al., 1983a; 1983b; 1983c; 1984; 1985a; 1985b; 1985c; 1985d; 1985e; 1986a; 1986b).

De acordo com GORDON & MAGOS (1984), os antioxidantes comercialmente usados, tais como tocoferol, butil hidroxi anisol (BHA), butil hidroxi tolueno (BHT) e t-butil hidroquinona (TBHQ) e propil galato, são efetivos para proteger oxidação à temperatura ambiente, mas são sensíveis ao calor e voláteis, perdendo rapidamente a atividade antioxidante nas temperaturas de frituras.

Os efeitos sinérgicos do tocoferol em combinação com ácido cítrico e penta polifosfato de sódio foram observados por NOMURA et al. (1987) que verificaram que a estabilidade oxidativa do óleo de colza refinado e hidrogenado, sebo e banha refinados aumentou cerca de 2, 3 e 1,5 vezes, respectivamente, quando comparada com os controles, como meios de fritura.

O efeito de uma mistura de tocoferol natural (NTM) foi comparado com o BHA em gorduras utilizadas em frituras. O tocoferol mostrou boa termoestabilidade e o seu teor foi constante (cerca de 80%) durante a fritura quando a superfície da gordura foi protegida do ar. BHA também mostrou boa termoestabilidade, segundo YUKI et al. (1971), provavelmente devido à baixa temperatura de fritura e alta taxa de renovação da gordura.

O óleo de amendoim utilizado em fritura de batatas "chips" perdeu 55% de tocoferóis e 54% de TBHQ durante a fritura, enquanto que o óleo de algodão conservou estes compostos

nos níveis originais. Os tocoferóis também foram mais conservados em "chips" obtidos em óleo de algodão do que em óleo de amendoim (PLESSIS et al., 1981).

O efeito da qualidade do óleo de fritura com TBHQ sobre a vida útil de batatas "crisps" foi estudado por ASAP & AUGUSTIN (1986). A vida útil do produto foi significativamente afetada quando o óleo foi deteriorado além do limite aceitável para qualidade de fritura. O TBHQ apresentou efeito protetor em um nível de 200 µg/g. Segundo os mesmos autores, baseado em outros trabalhos previamente publicados sobre a volatilidade de BHA, BHT e TBHQ em óleo de soja a 180°C com e sem injeção de vapor, após 4 horas de aquecimento, a concentração inicial de 200 ppm para todos os aditivos baixou para 60 ppm. Similarmente, houve variação nas concentrações de BHA e propil galato no óleo, antes e após quatro horas de fritura de batatas a 170°C, onde a concentração inicial de 100 ppm foi reduzida a cerca de 10 ppm.

A adição de 0,02% de ascorbil palmitato reduziu o desenvolvimento de cor e apresentou capacidade de inibir a degradação termoxidativa de óleos e gorduras de frituras (GWO et al., 1985).

## **2.4.- Aspectos toxicológicos e nutricionais das gorduras de fritura**

Visto que as gorduras termoxidadas são ingeridas na dieta, é de grande interesse conhecer as conseqüências de sua ingestão. Por isso, foram realizados vários estudos toxicológicos e nutricionais com o fim de conhecer os efeitos fisiológicos das gorduras submetidas a condições de termoxidação ou de fritura e existem várias revisões sobre o tema, entre as quais se destacam as realizadas por POTTEAU & CAUSERET (1971), PERKINS (1976), ALEXANDER (1978), RUIZ (1987), VIOLA & BIANCHI (1988), MÁRQUEZ-RUIZ et al., (1990b) e CLARK & SERBIA (1991).

### **2.4.1.- Efeitos tóxicos de gorduras alteradas**

Existe uma grande quantidade de estudos sobre os compostos originados no tratamento de gorduras alteradas termicamente em presença de oxigênio, porém, em ausência de alimento (ARTMAN & ALEXANDER, 1968; ARTMAN & SMITH, 1972; CHANG et al., 1978; ROJO & PERKINS, 1987; PERKINS & PINTER, 1988; CHRISTOPOULOU & PERKINS, 1989a; CHRISTOPOULOU & PERKINS, 1989b; CHRISTOPOULOU & PERKINS, 1989c). A principal razão de escolher este tipo de tratamento se deve a sua similaridade com o processo de fritura, visto que os compostos que se originam são representativos dos originados durante a fritura de alimentos. Conseqüentemente, os estudos nutricionais e toxicológicos realizados com gorduras aquecidas a elevada temperatura em ausência de alimento são numerosos e relativamente escassos aos que descrevem os efeitos das gorduras que foram previamente utilizadas em frituras (MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1990b).

Não obstante, os resultados obtidos da maioria dos estudos chegaram a conclusões muito díspares (ARTMAN, 1969; MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1990b). Para alguns autores, o consumo de gorduras termoxidadas produz a morte nos animais de experimentação; outros sustentam que unicamente provocam diferentes conseqüências fisiológicas como retardamento do crescimento, alterações gastrointestinais, diarreias, depósitos anormais de gordura, necroses de órgãos, metabolismo anormal da água, papilomas, desordens enzimáticas, deficiências nutricionais, excreção de lípidos endógenos, ruptura do endotélio cardiovascular, incremento do tamanho do fígado, hepatomegalias, alteração dos microssomas hepáticos, glomerulonefrites, necrose dos tubos coletores renais e uma certa atividade mutagênica (BILLEK, 1979a; BILLEK,

1979b; ALEXANDER, 1983; HAGEMAN et al., 1989; EL-SHATTORY et al., 1991; MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1991; MÁRQUEZ-RUIZ & DOBARGANES, 1992c; RUIZ & MURIANA, 1992) enquanto que outros estudos não encontraram diferenças entre gorduras aquecidas e frescas (ALEXANDER, 1978; PERKINS & TAUBOLD, 1978; RUIZ & MURIANA, 1992).

A maioria dos autores concorda que os compostos mais nocivos são os monômeros cíclicos e oxidados, assim como os dímeros polares, quando se administram em frações concentradas nos produtos alterados (SHUE et al., 1968; IWAOKA & PERKINS, 1978; RUIZ, 1987; MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1990b).

A conclusão mais aceita na atualidade resume-se na idéia de que as gorduras usadas em frituras contêm quantidades pequenas de substâncias que são tóxicas para os animais de experimentação, quando se administram doses muito elevadas, ainda que a utilização total da gordura de que provém não produza efeitos apreciáveis nos animais que as consomem, ou seja, que estas substâncias se consomem na dieta em níveis tão baixos que, praticamente, não têm significado dietético (MÁRQUEZ-RUIZ et al., 1990b; CLARK & SERBIA, 1991).

#### 2.4.2.- Ácidos graxos trans em alimentos

Os ácidos graxos "trans" são produzidos, fundamentalmente, na hidrogenação de óleos vegetais comestíveis, ainda que também existam vários trabalhos que isolaram tais isômeros em óleos tratados termicamente e em óleos de fritura (AUST & THOMPSON, 1981; THOMPSON & AUST, 1983; SEBEDIO et al., 1990; GURR, 1992; FRANKEL & HUANG, 1994).

Nos últimos anos foram descritos efeitos nutricionais adversos dos mesmos. Uma revisão destes efeitos foi realizada considerando-se um consumo dos ácidos graxos trans entre 8-39 g/pessoa/dia (GURR, 1992; HUNTER & APPLEWHITE, 1993).

Os isômeros geométricos posicionais dos ácidos graxos, cis e trans, uma vez ingeridos e absorvidos, são incorporados aos fosfolípidos e triglicéridos do fígado, rins, baço, pulmões, músculos e cérebro. Entre suas propriedades se destaca a de inibir a  $\Delta^6$  dessaturase acarretando seu acúmulo nas membranas celulares, especialmente das mitocôndrias de todos os tecidos e nos fosfolípidos das membranas dos eritrócitos. Estes ácidos graxos interferem no metabolismo de ácidos graxos insaturados n-6, inibindo a conversão do ácido linoléico em araquidônico. Ao mesmo tempo, a acumulação pode levar de um lado, a um aumento na permeabilidade das membranas mitocondriais, o que faz aumentar a velocidade de dilatação nos meios hipotônicos e de outro, à diminuição da resistência de hemólise dos eritrócitos (RUIZ, 1987).

Os últimos estudos realizados demonstraram que o ácido eláidico se incorpora aos fosfolípidos do coração, fígado e rins, encontrando-se, também, no leite humano. Incorpora-se às cadeias acilas de fosfatidilcolina, etanolamina e fosfatidil inositol sempre em substituição a ácidos graxos saturados, não afetando os polinsaturados (WOLFF et al., 1985; GURR, 1992).

A acumulação é dependente de outros constituintes da dieta e os ácidos graxos essenciais reduzem a acumulação dos isômeros trans no organismo, assim como não se armazenam irreversivelmente nos tecidos, mas vão desaparecendo progressivamente quando desaparecem na alimentação. Tais ácidos são liberados pelas hidrolases apropriadas a partir de triglicéridos e ésteres de colesterol e, uma vez livres, são degradados pela via da  $\beta$ -oxidação (RUIZ, 1987; GURR, 1992).

A maior importância desses isômeros relaciona-se com as enfermidades cardiovasculares. O efeito dos ácidos graxos trans sobre as lipoproteínas séricas parece ser similar aos dos ácidos graxos saturados, com um incremento dos níveis de lipoproteína de baixa densidade (LDL) e uma diminuição de lipoproteína de alta densidade (HDL), ainda que alguns estudos indiquem que não têm efeito que acarrete hipercolesterolemia (ANÔNIMO, 1992c; GURR, 1992).

## **2.5.- Avaliação analítica da alteração**

A avaliação da alteração e o conhecimento dos compostos que se formam durante a fritura de alimentos são de grande importância e interesse, não só para os pesquisadores, como também para o consumidor, a indústria de alimentos e as administrações ligadas à saúde pública (POZO-DÍEZ, 1995).

Devido à complexidade das reações que ocorrem durante a fritura e a quantidade de compostos originados, a medição do nível de alteração de gorduras termoxidadas e de frituras tem sido baseada, exclusivamente, desde há muitos anos, em índices analíticos de caráter geral que medem as mudanças físico-químicas mais significativas, produzidas em tais gorduras alteradas, sem possibilidade de estabelecer uma relação entre a variação destes índices e a alteração total (MÁRQUEZ-RUIZ, 1989).

Nos últimos anos, os pesquisadores têm feito uso de métodos mais sofisticados e de combinação de técnicas analíticas que permitem determinar o nível de alteração, assim como quantificar compostos específicos originados durante a fritura (POZO-DÍEZ, 1995).

Segundo alguns autores (DOBARGANES, 1980; GUTIÉRREZ & DOBARGANES, 1988; DOBARGANES & PÉREZ-CAMJNO, 1991), durante as operações de fritura ocorre uma série de mudanças físico-químicas na gordura, algumas delas facilmente observáveis:

- variação das características organolépticas, caracterizadas pelo desenvolvimento de odores e sabores típicos de gorduras aquecidas a altas temperaturas, relacionados com os componentes voláteis;
- incremento da viscosidade e da densidade, como consequência das reações de polimerização;
- escurecimento atribuído à presença de compostos carbonílicos insaturados ou componentes polares do alimento solubilizados na gordura;
- tendência à formação de espuma relacionada também, com os produtos de polimerização e substâncias anfífilas procedentes do alimento;
- diminuição do ponto de fumaça devido à eliminação de componentes voláteis;
- incremento do índice de refração e da extinção específica a 232 e 270 nm, como consequência da formação de duplas ligações conjugadas e compostos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados;
- variação na composição de ácidos graxos, caracterizada pela diminuição dos ácidos graxos mais insaturados já que são mais susceptíveis à alteração;
- aumento da acidez livre devido a reações de hidrólises e;

- diminuição do índice de iodo que ocorre à medida que se eliminam duplas ligações nas reações de polimerização, ciclização, etc.

Todas estas mudanças gerais nas gorduras de fritura foram avaliadas durante décadas, utilizando-se numerosos índices analíticos físico-químicos para determinar o grau de alteração de gorduras quando submetidas a elevadas temperaturas e que se encontram resumidos na Tabela 1 (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991). Tais mudanças serviram para estabelecer diferenças no comportamento de óleos e gorduras sob a influência de distintas variáveis ou para avaliar a correlação entre as medidas que tais índices proporcionam (MORRISON et al., 1973; FRITSCH et al., 1979; GRAZIANO, 1979; SMITH et al., 1986; WU & NAWAR, 1986; KIM et al., 1988b; AL-KAHTANI, 1991; EL-SHAMI et al., 1992; AL-HARBI & KAHTAMI, 1993).

### 2.5.1.- Índices analíticos

Entre as características dos testes, mostradas na Tabela 1, destacam-se a fácil e rápida realização analítica, não exigindo equipamentos custosos ou de difícil manejo e com resultados exatos e precisos. Estas vantagens favorecem sua adoção como métodos de controle em indústrias de fritura de alimentos. Deste ponto de vista, os índices clássicos estão sujeitos a alguns inconvenientes (DOBARGANES et al., 1984a; GUTIÉRREZ & DOBARGANES, 1988; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991; WHITE, 1991):

- não são facilmente interpretáveis, visto que não existe um valor de referência comum para os distintos óleos e gorduras;
- não são específicos da degradação produzida durante o aquecimento.
- dependem de outros fatores alheios à alteração da gordura, como pode ser a solubilização de compostos do alimento, que nem sempre exercem efeito negativo sobre a alteração da gordura.

Em princípio, estas desvantagens não parecem afetar os métodos colorimétricos disponíveis comercialmente, ainda que, sem base muito clara, parece que estão relacionados com os compostos de oxidação e com a acidez total. Tais índices desenvolvidos comercialmente têm sido utilizados em comparação com outros métodos analíticos, dado que existe o interesse de se dispor de um procedimento simples e rápido, que pode ser utilizado com certa segurança, inclusive em fritadeiras domésticas. No entanto, os resultados não são de todo consistentes (MEYER, 1979; CASTANG, 1981; CROON et al., 1986; LITOVSKY et al., 1991).

Merece ser comentada a determinação dos ácidos oxidados insolúveis em éter de petróleo, a qual é a primeira determinação baseada na quantificação direta de produtos de alteração utilizada em gorduras de fritura. O procedimento inclui a saponificação da gordura, eliminação do insaponificável, filtração, dissolução em metanol da fração insolúvel em éter de petróleo e determinação gravimétrica dos ácidos oxidados, prévia evaporação do solvente. A determinação, além de ser muito extensa, unicamente determina uma parte dos ácidos oxidados de estrutura desconhecida. Em diversos países estabeleceu-se que a gordura devia ser descartada quando eram alcançados valores de 1% de ácidos oxidados insolúveis em éter de petróleo, porém substituiu-se pela determinação do nível global de alteração mediante cromatografia de adsorção (PÉREZ-CAMINO, 1986).

**TABELA 1.- Índices analíticos baseados nas mudanças físico-químicas gerais.**

<b>Índices Analíticos</b>	<b>Relação com os Compostos Polares</b>
<b>1.- Testes Físicos</b>	
Viscosidade	Polímeros
Cor	Compostos Carbonílicos $\alpha$ , $\beta$ -insaturados
Espuma	Polímeros
Absorção Ultravioleta	Dienos e Trienos Conjugados
Constante Dielétrica	Compostos Polares
Características Organolépticas	Componentes Voláteis
<b>2.- Testes Químicos</b>	
Índice de Acidez	Ácidos Graxos Livres
Índice de Iodo	Ligações Duplas
Índice de Peróxidos	Peróxidos
Reações Colorimétricas	Ácidos Graxos Oxidados

Fonte: Dobarganes, M.C. & Pérez-Camino, M.C. (1991).

BLUMENTHAL et al. (1985) e BLUMENTHAL & STOCKLER (1986) descreveram uma prova rápida para compostos contaminantes alcalinos em óleos. CROON et al. (1986) usando 100 amostras de óleo de fritura provenientes de restaurantes comuns e de instalações de produção de alimentações rápidas, compararam quatro métodos de provas rápidas: Foodoil Sensor (FOS), Test Oxifrit (R) (E. Merck, Darmstadt, Alemanha; chamado antes Prova Rau), Fritest (R) (E. Merck) e a Prova da Mancha ("Spot Test") para medir ácidos graxos livres (ROBERN & GRAY, 1981). FOS teve a mais alta correlação com o método padrão para determinar compostos polares (IUPAC, 1982). Os resultados da Prova Oxifrit e Fritest também se correlacionaram bem com o método padrão. O nível de ácidos graxos livres não foi um indicador confiável do grau de deterioração das gorduras de fritura. Valores FOS de 3,1 e 3,5 corresponderam a valores de compostos polares de 27 e 29%, respectivamente (27% indicava que o óleo se encontrava deteriorado). As leituras da Prova Oxifrit de 3,5 corresponderam a valores de compostos polares de 25 a 29%.

### **2.5.2.- Quantificação da alteração termoxidativa**

Estão sendo desenvolvidos muitos métodos analíticos, os quais estão diretamente relacionados com a melhoria de técnicas cromatográficas, tais como cromatografia em coluna, cromatografia gás líquido e cromatografia líquida de alta eficiência; os quais estão direcionados, principalmente, para obter uma medida direta e total da alteração produzida, baseada especificamente em compostos estreitamente relacionados com a degradação originada (POZO-DÍEZ, 1995).

Os métodos encontram-se divididos em vários grupos segundo se determina a alteração global ou grupos específicos de compostos formados na degradação (POZO-DÍEZ, 1995).

A medida direta da alteração tem a enorme vantagem de eliminar os inconvenientes dos índices clássicos, já que, junto à possibilidade de avaliar compostos especificamente

relacionados com a degradação, existe um claro valor de referência para a gordura inicial, onde a quantidade dos compostos alterados deve ser praticamente nula (PÉREZ-CAMINO, 1986).

### 2.5.2.1.- Determinação da alteração global

O objetivo destas determinações é a separação da amostra em duas frações, contendo uma delas a parte da gordura que fica sem alterar; enquanto na segunda, se concentram os produtos de degradação. A diferença de polaridade entre ambos os grupos de compostos constitui a base desta separação que pode ser realizada partindo da própria gordura, o que sem dúvida, simplifica a metodologia analítica, ou obtendo previamente derivados mais simples de triglicerídeos, ésteres metílicos, para diminuir a complexidade da amostra.

A determinação da alteração partindo diretamente da gordura tem utilizado a cromatografia líquida de alta eficiência (AITZETMÜLLER, 1973a; AITZETMÜLLER, 1973b; AITZETMÜLLER & GUHR, 1976) e a cromatografia clássica em coluna, ou seja, coluna aberta com sílica (SEN GUPTA, 1976; BILLEK et al., 1978; GERTZ, 1979; GUHR & WAIBEL, 1979).

No primeiro caso, a análise se realiza em 20 minutos com resultados muito reprodutíveis, mas exige um complicado sistema de acondicionamento da coluna, assim como disponibilidade de um instrumental sofisticado. Por outro lado, a obtenção de resultados confiáveis está condicionada a um tratamento complicado do eluente da coluna consistindo na eliminação do solvente, combustão e redução dos produtos de pirólise a metano que passa finalmente a um detector de ionização de chama. Ao contrário, o método que utiliza a cromatografia em coluna, também de elevada reprodutibilidade, caracteriza-se pela simplicidade dos meios requeridos sendo recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) para avaliação das gorduras de fritura.

Quanto aos métodos de avaliação total da alteração partindo dos ésteres metílicos, cabe destacar o semi-micrométodo desenvolvido por Guillaumin para a determinação de espécies químicas novas mediante cromatografia em coluna de alumina, obtendo frações distintas eluídas com solventes de polaridade crescente (GUILLAUMIN, 1973) e a determinação de compostos não eluídos em cromatografia gás-líquido (WALTKING, 1975). Não obstante, a reprodutibilidade destes métodos, que partem de uma pequena quantidade de amostra, é muito inferior à dos procedimentos mencionados anteriormente.

VIGNERON et al. (1973) publicaram um método para determinar quantitativamente espécies químicas novas em gorduras alteradas por meio de cromatografia gás-líquido a partir dos ésteres metílicos obtidos a frio e utilizando heptadecanoato de metila como padrão interno.

A cromatografia gás-líquido também foi utilizada para quantificar os polímeros totais em óleos aquecidos usando uma complexa fórmula que relaciona a área do pico de um padrão interno com a quantidade de compostos não eluídos (WALTKING & ZMACHINSKI, 1970; WALTKING, 1975; WALTKING et al., 1975). O método apresenta baixa exatidão e sua utilização em trabalhos de pesquisa é limitado (CASTELLÓN, 1989).

Entretanto, devido à pequena quantidade de amostra de partida, o inconveniente é que tais métodos apresentam baixa reprodutibilidade, considerando-os, unicamente, como semiquantitativos (PÉREZ-CAMINO, 1986).

Outro método que permite determinar a alteração global produzida faz uso da cromatografia clássica em coluna. Em 1981, a determinação foi recomendada pela IUPAC, método 2507, (WALTKING & WESSELS, 1981; IUPAC, 1982), três anos depois da publicação

do método original (GUHR & WAIBEL, 1978). Foi adotado como método padrão, assim como método oficial em alguns países para avaliar gorduras de fritura (FIRESTONE et al., 1991). Este consiste na separação em coluna de sílica gel hidratada a 5% de um grama de gordura em condições muito bem padronizadas. Mediante eluição com éter de petróleo:éter etílico (87:13), obtêm-se os triglicerídeos não alterados e em uma posterior eluição com éter etílico são recolhidos os compostos mais polares, determinado-se, ambas frações, gravimetricamente, após evaporação dos solventes. WALKING & WESSELS (1981) especificaram que o método é exato e reprodutível, uma vez que, conforme os resultados obtidos em 19 laboratórios, encontraram um coeficiente de variação inferior a 5% para a média de compostos polares.

Uma pequena modificação no método recomendado pela IUPAC consiste na eluição dos triglicerídeos não alterados com hexano:éter etílico 90:10 e desta maneira se obtém uma melhor separação da fração não alterada sem que apareça nesta fração uma pequena parte dos triglicerídeos alterados (DOBARGANES et al., 1984a; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1985a; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1985b; PÉREZ-CAMINO, 1986; DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1988a). Estes resultados foram confirmados por outros autores (GRANDGIRARD & JULLIARD, 1984; PERRIN et al., 1985a).

GRANDGIRARD & JULLIARD (1984) indicaram que com o método padronizado da IUPAC para compostos polares aparecem monômeros cíclicos, tanto na fração polar, como na fração que contém os triglicerídeos não alterados.

SEBEDIO et al. (1986) utilizaram cartuchos de Sep-Pak (Waters Chromatography, Milford, Massachusetts, USA) para fracionar óleos de fritura comerciais, obtiveram resultados similares aos encontrados aplicando o método da IUPAC e, constataram, ainda, economia de tempo e necessidade de menor quantidade de dissolvente, que com a coluna cromatográfica.

O método recomendado pela IUPAC ou suas modificações não permite distinguir entre moléculas que tenham um, dois ou três grupos alterados, uma vez que separa os triglicerídeos não alterados dos que sofreram alteração. Como a alteração produz resíduos acila constituintes da molécula de triglicerídeo, em cada molécula que se separa como alterada podem existir até dois resíduos sem alterar. Além disso, em óleos e gorduras com uma alteração hidrolítica muito significativa obtêm-se valores muito elevados para a fração polar, já que nela estão incluídos compostos de maior polaridade que os triglicerídeos não alterados, como ácidos graxos livres, monoglicerídeos e diglicerídeos, todas elas moléculas que não apresentam resíduos acila alterados (PÉREZ-CAMINO, 1986; GUTIÉRREZ & DOBARGANES, 1988).

Para elucidar todos estes inconvenientes do método recomendado pela IUPAC, DOBARGANES et al. (1984a), DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO (1985b), PÉREZ-CAMINO (1986) e DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO (1988a) propuseram uma técnica para aplicar aos ésteres metílicos a metodologia recomendada pela IUPAC e, desta maneira, determinar os ésteres metílicos não alterados e os alterados. Em primeiro lugar, faz-se a transesterificação da gordura e a partir daí, um grama de ésteres metílicos é transferido para uma coluna cromatográfica seguindo exatamente a metodologia recomendada pela IUPAC, exceto no que se refere à relação hexano:éter, que neste caso é 96:4, para compensar a diferença de polaridade entre os triglicerídeos e os ésteres metílicos. Desta forma, obtém-se uma medida quantitativa dos ácidos graxos que sofreram alteração, com os mesmos valores de reprodutibilidade que a determinação na que se baseia e além disso, as frações obtidas podem ser utilizadas para a obtenção de maior informação sobre outros compostos produzidos durante a alteração. Tais resultados foram confirmados por PERRIN et al. (1985a), HERNÁNDEZ et al. (1989), CUESTA et al. (1991a) e CUESTA et al. (1991b).

### 2.5.2.2.- Determinação de compostos específicos da alteração

Um dos objetivos mais perseguidos na análise de gorduras teroxidadas é o de encontrar compostos específicos da alteração que possam ser quantificados com exatidão. Entre os mais representativos figuram os monômeros cíclicos e os compostos de oxidação e poliméricos, cujas determinações têm sido avançadas sensivelmente na última década, ainda que, podem, todavia serem melhoradas (MÁRQUEZ-RUIZ, 1989).

#### a) Monômeros cíclicos

A importância destes compostos, que se originam por ciclização intramolecular de ácidos graxos poliinsaturados, é devida tanto a sua toxicidade potencial, como a sua especificidade relacionada à alteração térmica.

A determinação quantitativa dos monômeros cíclicos dos ácidos graxos se baseia, fundamentalmente, em analisar, mediante cromatografia em fase gasosa, os correspondentes monômeros cíclicos de ácidos graxos ou seus correspondentes ésteres metílicos hidrogenados que previamente foram isolados e concentrados na fração que não forma aductos com a uréia (GERE et al., 1984; SEBEDIO et al., 1987b; ROJO & PERKINS, 1987; ROJO & PERKINS, 1991).

GENTE & GUILLAUMIN (1977) publicaram um método para a determinação específica de monômeros cíclicos de tipo ciclohexano, ciclohexeno e ciclohexadieno dissubstituído em C<sub>18</sub>. A técnica baseia-se em cromatografia gás-líquido utilizando colunas capilares a partir dos ésteres metílicos dos ácidos graxos hidrogenados com óxido de platina e utilizando octacosano como padrão interno. O método é rápido e simples e evita a pré-concentração da amostra a partir da fração dos compostos que não formam aductos com a uréia.

Para eliminar os ésteres metílicos não alterados e obter uma maior concentração dos mesmos POTTEAU et al. (1970) e GERE et al. (1984) determinaram-nos também, mediante cromatografia gás-líquido, porém com um método mais complexo a partir dos ésteres metílicos que não formam aductos com a uréia. Em primeiro lugar, procede-se a eliminação do insaponificável e a partir dos sabões são liberados os ácidos graxos, os quais são metilados e aqueles que não formam aductos com a uréia são quantificados cromatograficamente. Pelo mesmo motivo, MELTZER et al. (1981) incluíram uma etapa intermediária de cristalização a baixa temperatura.

Devido à natureza química ainda desconhecida de alguns dos monômeros cíclicos originados, a sua baixa concentração na amostra total e a complexidade da metodologia utilizada, a exatidão e a reprodutibilidade do método foram discutidas (GRANDGIRARD & JULLIARD, 1983). O método proposto por POTTEAU et al. (1970) para quantificar os monômeros cíclicos foi modificado. Uma vez obtidos os ésteres metílicos, estes foram hidrogenados com óxido de platina e procedeu-se à inclusão com uréia. Os ésteres hidrogenados que não formam aductos com uréia foram separados por cromatografia gás-líquido utilizando metilheptadecanoato como padrão interno.

Em três estudos similares, ROJO & PERKINS (1987), SEBEDIO et al. (1987a) e SEBEDIO et al. (1987b), incluíram o isolamento dos monômeros de ácidos graxos cíclicos de uma gordura aquecida, mediante melhoria nas técnicas de purificação e separação, oferecendo perspectivas mais favoráveis.

Porém, todos os métodos analíticos para os monômeros cíclicos de ácidos graxos têm um número de limitações, ou seja, não existe segurança total na identificação, há falta de

resolução por substâncias que interferem, há impossibilidade de adoção de padrões puros, ambigüidade das condições analíticas utilizadas e necessidade de um longo tempo de análise por amostra (ROJO & PERKINS, 1991).

## **b) Compostos de oxidação**

Os índices físico-químicos utilizados para determinar a alteração oxidativa nas gorduras, tais como o índice de ácido tiobarbitúrico, índice de peróxidos, índice de p-anisidina, índice de Kreiss, etc., foram substituídos por técnicas mais complexas como utilização da cromatografia líquida para analisar lipídeos oxidados e compostos intermediários da oxidação, tais como epoxi-triglicéridos, hidroperóxidos e hidroxi-triglicéridos (HAMMOND & IRWIN, 1988).

A análise de produtos finais do processo oxidativo, tais como aldeídos e hidrocarbonetos foi realizada por cromatografia gasosa de espaço livre, cromatografia gasosa acoplada a um detector de espectroscopia de massas ou cromatografia gasosa de dessorção térmica. O dialdeído malônico foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência e outros produtos secundários foram analisados por cromatografia de sílica e foi caracterizado por técnicas, como infravermelho e/ou ultravioleta. A utilização da ressonância magnética nuclear parece oferecer grandes possibilidades na determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras e de compostos de oxidação (FRANKEL et al., 1977; FRANKEL et al., 1979; HITCHCOCK & HAMMOND, 1980; FRANKEL et al., 1982; FRANKEL et al., 1984; FRANKEL et al., 1987; FRANKEL et al., 1988; WANASUNDARA et al., 1995).

CLEMENTE (1988) verificaram que com a cromatografia líquida de alta eficiência pode-se realizar um acompanhamento do fenômeno oxidativo no tempo, já que esta oferece a possibilidade de evidenciar todas as frações oxidadas, não oxidadas e os produtos de transformação utilizando detector de ultravioleta (230 nm), unicamente comparando os cromatogramas obtidos de óleos vegetais distintos submetidos a tratamentos térmicos durante 12 horas. No entanto, não oferece dados que identifiquem os picos obtidos, nem dados quantitativos.

## **c) Compostos poliméricos**

A determinação dos compostos poliméricos é de grande interesse por sua grande relação com as mudanças físicas mais visíveis produzidas nas gorduras, porém é bastante difícil obter uma boa separação destes compostos, pois constituem um grupo heterogêneo, não só no que se refere a seu peso molecular, mas também a sua polaridade, conforme menciona FIRESTONE (1963), ao determinar as diferenças entre dímeros térmicos e dímeros oxidativos em óleos aquecidos, mediante cromatografia gás-líquido.

Os dímeros formados nas primeiras etapas das reações de polimerização são dignos de especial atenção e sua avaliação é menos problemática partindo-se de ésteres metílicos. NELSON & MILUN (1974) e PARADIS & NAWAR (1981) avaliaram os dímeros formados na primeira etapa da reação de polimerização a partir dos ésteres metílicos mediante cromatografia gás-líquido utilizando colunas curtas e fases não polares, de menor vazão que suportem as elevadas temperaturas. O pico duplo que se obtém denota a existência de, ao menos, dois tipos de dímeros que se quantificam juntos.

VEAZEY (1986) considerou que, no método de NELSON & MILUM (1974), a separação dos trimeros e dos dímeros é incompleta e que se produz uma degradação da amostra durante a análise devido à utilização de elevadas temperaturas. A partir daí desenvolveu um método

utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ionização de chama para análise dos ácidos graxos polinsaturados e ácidos diméricos.

A maioria dos métodos analíticos que avaliava os compostos de polimerização, triglicerídeos diméricos e oligoméricos em gorduras aquecidas utilizava cromatografia de permeação em gel, a partir diretamente da amostra de gordura ou a partir dos ésteres metílicos (AITZETMÜLLER 1972; AITZETMÜLLER, 1973b; PERKINS et al., 1973; UNBEHEND et al., 1973; WALKING et al., 1975). Apresentavam a inconveniência de serem procedimentos longos e incompletos (WHITE, 1991).

O desenvolvimento da cromatografia de alta eficiência de exclusão molecular representa uma grande alternativa para análise de compostos de polimerização, em substituição às metodologias baseadas na formação de aductos com a uréia, destilação ou diferença de polaridades (DOBARGANES & MÁRQUEZ RUIZ, 1993).

Os primeiros a proporem a utilização da cromatografia de exclusão de alta eficiência para a determinação de triglicerídeos poliméricos em óleos aquecidos foram PERRIN et al. (1984). Utilizaram três colunas de poliestireno divinilbenzeno, separadas e em série, usando um detector de índice de refração. Mencionaram que poderia conseguir uma boa separação parcial dos ácidos graxos, monoglicerídeos, triglicerídeos mais triglicerídeos oxidados, triglicerídeos diméricos e polímeros mais trimeros. A eficácia da separação foi reiterada por KUPRANYCZ et al. (1986) que utiliza o método para determinar o incremento no nível de alteração em diferentes óleos.

WHITE & WANG (1986) também utilizaram a cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência para a avaliação de óleos submetidos a tratamento térmico. Empregaram duas colunas de  $\mu$ -esferogel de 500 e 1000Å, conectadas em série e um detector de comprimento de onda variável para medir, seletivamente, unicamente os compostos de natureza polar de alto peso molecular. Inicialmente provaram com três comprimentos de onda (234, 254 e 270 nm). Selecionaram o comprimento de 234 nm baseado na sua sensibilidade. Como fase móvel utilizaram cloreto de metileno e como padrão externo, poliestireno de diversos pesos moleculares para determinar aproximadamente o peso molecular dos compostos separados na coluna. A amostra foi preparada, diluindo-se no solvente empregado como fase móvel e centrifugando durante dois minutos. Foram obtidos quatro picos que correspondiam a triglicerídeos oxidados (1000 g/mol), triglicerídeos diméricos (2000 g/mol), triglicerídeos tetraméricos (4000 g/mol), triglicerídeos poliméricos (4000-6000 g/mol). Não detectaram os triglicerídeos não alterados nem os diglicerídeos e os ácidos graxos. Porém, mencionaram que o método pode proporcionar medidas qualitativas sobre os compostos de alto peso molecular formados nos óleos alterados e que, inclusive, pode-se fazer estimativas sobre a quantidade relativa de tais compostos. Sugeriram que pode ser um teste rápido de utilidade em indústrias de óleos para poder comparar a estabilidade entre vários óleos.

Igualmente, GOMES & CATALANO (1988) utilizaram a cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência para separar triglicerídeos diméricos em amostras de óleos vegetais para poderem distinguir entre diferentes classes de óleos refinados, utilizando colunas de copolímeros de estireno e divinilbenzeno.

HUSAIN et al. (1988) publicaram o uso de cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência para determinar exatamente a média de pesos moleculares em um número de óleos e gorduras e suas misturas binárias. Os autores discutiram as condições sob as quais o método deve ser adequado para determinar adulteração em certos óleos e gorduras. Da mesma maneira, HUSAIN et al. (1991) aplicaram a cromatografia de exclusão para determinar a média de pesos moleculares em óleos aquecidos a 180°C, oito horas diárias e durante oito dias. A

análise, que dura 40 minutos, foi realizada em um cromatógrafo líquido com duas colunas conectadas em série, também de copolímeros de estireno divinilbenzeno, de limite 1000-10000 e com detector de índice de refração. A calibração foi realizada com padrões de polipropilenoglicol e constituem a separação de ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos mais triglicerídeos oxidados, triglicerídeos diméricos, triglicerídeos triméricos, tetrâmeros de triglicerídeos e polímeros.

Em 1991, a Comissão de Óleos, Gorduras e Derivados da IUPAC publicou o resultado dos estudos interlaboratoriais obtidos a nível internacional, entre 10 e 17 laboratórios, durante os anos 1986-1987, para a análise de triglicerídeos polimerizados, mediante cromatografia de alta eficiência de exclusão por tamanho molecular, utilizando colunas empacotadas com gel esférico de copolímeros de estireno divinilbenzeno e detector de índice de refração. Os resultados encontrados, dois para cada amostra, em cada um dos laboratórios, depois de avaliar oito amostras diferentes, com variação no conteúdo de polímeros, encontraram que a exatidão era, em geral, alta, porém que a reprodutibilidade era pequena nas amostras com baixos teores de polímeros. Finalmente, a comissão decidiu adotar a metodologia geral, porém com uma limitação em sua aplicação para amostras que contenham 3% ou mais de triglicerídeos polimerizados (WOLFF et al., 1991).

BURKOW & HENDERSON (1991a) isolaram e quantificaram polímeros em óleos de pescado oxidados mediante cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência utilizando uma coluna de ultrastyragel<sup>TM</sup> de 500 Å e um detector "light scattering" evaporativo. Verificaram que a resposta do detector só era linear em uma faixa de 30-200 µg, com um limite de detecção de 4 µg e que a não linearidade do detector poderia dever-se à opacidade das partículas, ao índice de refração ou ao tamanho das partículas do aerosol. Para evitar isso, as quantificações se baseiam na adição às amostras de uma quantidade constante de padrão interno glicerol. Também conseguiram a separação dos polímeros acoplando em série três colunas e obtiveram uma faixa de fracionamento efetivo de 100-30000 daltons (BURKOW & HENDERSON, 1991b).

A fração aromática dos ésteres metílicos de ácidos graxos dimerizados foi determinada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com sistema de detecção ultravioleta (ADELHARDT et al., 1991).

Pode-se assinalar que a maioria dos autores indica que a cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência dá uma idéia clara sobre a quantidade de compostos polares, tendo em conta as percentagens relativas de todos os picos, exceto o dos triglicerídeos não alterados. Seria conveniente injetar, separadamente, a fração polar e a não polar, isoladas mediante cromatografia de adsorção (HUSAIN et al., 1991).

### **2.5.3.- Procedimentos analíticos complexos para a avaliação da alteração**

Um terceiro nível de avaliação das gorduras termoxidadas está relacionado com os procedimentos complexos, que incluem o fracionamento e a análise estrutural dos produtos de alteração, cujo objetivo é obter uma informação completa e detalhada da distribuição dos compostos degradados. Esta informação permite relacionar a incidência dos diferentes grupos de compostos sobre os efeitos fisiológicos e para o desenvolvimento de métodos analíticos mais simples que possam servir de controle da alteração. Os sistemas clássicos estão baseados em diferenças de solubilidade (PRIVET, 1959) ou na distinta capacidade dos compostos para formarem aductos com a uréia (BOELHOWVER et al., 1967; PERKINS et al., 1973).

Um exemplo deste tipo foi exposto por ARTMAN & SMITH (1972), que utilizaram a técnica de adsorção e a cromatografia gás-líquido para a identificação de monômeros no destilado dos ésteres metílicos que não formavam aductos com a uréia.

Um procedimento muito semelhante foi conduzido por SEBADIO et al. (1987a), separando, primeiramente, os ésteres metílicos por cromatografia de adsorção e a partir da fração não polar, os ésteres metílicos que não formavam aductos com a uréia eram separados por cromatografia gás-líquido.

Na impossibilidade de obter separações bem definidas utilizando diferentes solubilidades, na possibilidade de formação de diferentes compostos durante a destilação e na dificuldade dos ácidos graxos mais insaturados de formar aductos, a aplicação destas técnicas de separação se tomou limitada para determinar aspectos qualitativos da alteração, ao mesmo tempo que foram substituídas por outras técnicas cromatográficas.

OTTAVIANI et al. (1979) desenvolveram um esquema baseado exclusivamente em separações cromatográficas aplicadas aos ésteres metílicos para obter cinco grupos de compostos de características bem definidas. Tal esquema se baseava em obter duas frações por cromatografia de partição em fase reversa que, posteriormente, eram recromatografadas em base a diferenças de polaridade e de peso molecular. Este estudo deu uma importante contribuição ao conhecimento dos produtos de alteração, mas não ofereceu resultados do ponto de vista quantitativo (GUTIÉRREZ & DOBARGANES, 1988).

GERE (1983b) propôs um procedimento complexo para avaliar gorduras alteradas partindo diretamente dos triglicerídeos, desenvolvendo-o em duas seqüências independentes. Na primeira realiza-se uma separação por peso molecular, seguida de um fracionamento por polaridades; enquanto que, na segunda, realiza-se um fracionamento inverso: primeiro sobre coluna de sílica por polaridade e, em continuação, por pesos moleculares utilizando a cromatografia de permeação em gel.

Este procedimento permite o isolamento e caracterização dos mais importantes grupos de compostos, ao mesmo tempo que define sua importância quantitativa. Deste modo, os grupos de compostos mais importantes originados nas gorduras aquecidas, triglicerídeos não alterados, triglicerídeos oxidiméricos, oxipoliméricos, diglicerídeos, ácidos graxos e outros compostos polares com baixo peso molecular, podem ser isolados com base em sua diferente polaridade e determinados quantitativamente, expressos em percentagem sobre o peso da amostra.

Também merece ser destacado um esquema complexo fazendo uso de métodos analíticos precisos e com fins quantitativos, desenvolvido por DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO (1984a), DOBARGANES E PÉREZ-CAMINO (1985b), PÉREZ-CAMINO (1986), que combina a análise dos triglicerídeos e os ésteres metílicos utilizando as técnicas de cromatografia em coluna e gás-líquido. O procedimento permite, em uma primeira separação da amostra de gordura em uma coluna de sílica (IUPAC, 1982; modificado por DOBARGANES et al., 1984a), determinar a percentagem dos triglicerídeos alterados e não alterados. A partir dos triglicerídeos alterados, a fração que contém todos os compostos produzidos na alteração termoxidativa, são obtidos os ésteres metílicos, os quais são recuperados quantitativamente. A seguir, são submetidos a uma segunda separação por cromatografia de adsorção, eluindo a fração não polar com hexano:éter etílico, 88:12. A técnica permite obter os ésteres metílicos não alterados e os dímeros não polares, os quais podem ser determinados quantitativamente mediante cromatografia gás-líquido. Uma posterior eluição com éter etílico permite separar os monômeros oxidados e os compostos poliméricos, cuja alta concentração facilita sua posterior análise. Desta maneira evita quantificar dois tipos de dímeros que se separam juntos como

ocorria na técnica de NELSON & MILLUN (1974) e PARADIS & NAWAR (1981). Juntamente com a possibilidade de determinar vários parâmetros representativos da degradação, o processo tem a vantagem de ser aplicado a todos os tipos de gorduras e permite distinguir o tipo de alteração predominante e o nível total de alteração. Além disso, os autores acham que, a existência de uma alta percentagem de ésteres metílicos não alterados na fração correspondente aos triglicerídeos polares poderia indicar uma alteração hidrolítica e a ausência de dímeros não polares, inclusive se existe um alto nível de alteração, indicaria uma alteração oxidativa.

PERRIN et al. (1984) também comprovaram que a separação por cromatografia líquida de exclusão molecular da fração polar, previamente obtida por cromatografia de adsorção, consegue eliminar o pico correspondente aos triglicerídeos não alterados, os quais se sobrepõem ao pico dos dímeros na fração não polar.

PERRIN et al. (1985a, 1985b) separaram e quantificaram distintos constituintes das frações dos ésteres metílicos de distinta polaridade, aplicando a combinação da cromatografia de adsorção e de exclusão molecular, determinando triglicerídeos polares, ésteres metílicos polares, ésteres polimerizados, triglicerídeos polimerizados e constituintes da fração dos ésteres polares. Utilizaram e modificaram o esquema analítico de OTTAVIANI et al. (1979) para o fracionamento dos ésteres metílicos totais e o de DOBARGANES et al. (1984a) e, em seguida, aplicaram a cromatografia de exclusão para determinar os ésteres polimerizados.

WHITE & WANG (1986) aplicaram a cromatografia de exclusão molecular às frações separadas por cromatografia em coluna, separando os picos que correspondiam com os triglicerídeos não alterados e os triglicerídeos oxidados, respectivamente.

O método desenvolvido e aperfeiçoado por DOBARGANES et al. (1988) e MÁRQUEZ-RUIZ (1989), baseia-se na combinação das cromatografias de adsorção e de exclusão molecular de alta eficiência, aplicadas diretamente sobre a gordura, para aumentar a sensibilidade e ampliar a aplicação quantitativa da determinação de polímeros a qualquer tipo de óleo ou gordura submetido a um tratamento térmico ou não. Aplica-se à fração polar obtida previamente por cromatografia em coluna de sílica e, desta maneira, consegue-se separar e quantificar polímeros de triglicerídeos, dímeros de triglicerídeos, triglicerídeos oxidados, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos, sendo obtidos valores representativos e quantitativos dos três tipos de alterações provenientes da fritura de alimentos, alterações térmica, oxidativa e hidrolítica.

Segundo os autores, as vantagens que o método proporciona em comparação com a aplicação direta da exclusão molecular de alta eficiência, à amostra total de gordura, é que, devido à concentração de compostos de alteração, aumentam as possibilidades para determinar todos os grupos destes compostos. Além disso, como os triglicerídeos não alterados eluem na fração não polar, pode-se dizer que a medida dos triglicerídeos oxidados é uma medida independente da alteração oxidativa, assim como que, também é possível determinar compostos indicativos da alteração hidrolítica, como os diglicerídeos, os quais, se se partisse da amostra total de gordura se sobreporiam com o pico correspondente aos triglicerídeos.

Mesmo assim, MÁRQUEZ-RUIZ (1989) e MÁRQUEZ-RUIZ et al. (1990a) propuseram um interessante esquema analítico partindo dos ésteres metílicos para avaliar e quantificar a alteração oxidativa e térmica, fazendo uso, novamente, da combinação de cromatografias de adsorção e de exclusão molecular de alta eficiência. Permitiu-se, assim, a determinação quantitativa na fração dos ésteres metílicos de baixa polaridade dos ésteres metílicos de ácidos graxos não alterados, assim como dos dímeros de ácidos graxos não polares e, na fração polar,

os monômeros oxidados de ácidos graxos, dímeros polares de ácidos graxos e polímeros de ácidos graxos.

Outro método para a análise de diferentes classes de lipídeos entre os que estão incluídos os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos, assim como esteróis, ésteres de esteroi, tocoferóis e carotenóides, baseado na extração em fase sólida e cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência foi desenvolvido por HOPIA et al. (1992). Em primeiro lugar, uma mistura de padrões de lipídeos foi fracionada em parte polar e não polar mediante extração em fase sólida (fase amino) e, posteriormente, foram analisadas por cromatografia de exclusão molecular de alta eficiência com três colunas de estireno-divinilbenzeno com tamanho de poro de 100 e 50 Å, usando como sistema de detecção "light scattering". Entretanto, houve problema com o detetor ao não mostrar uma resposta linear sobre a faixa de peso molecular.

Outro procedimento complexo, ainda que não quantitativo, baseou-se em uma modificação do utilizado por OTTAVIANI et al. (1979), PERRIN (1985a) e DOBARGANES et al. (1988), incluindo a identificação dos componentes majoritários contidos em cada uma das frações. Compararam, qualitativamente, os compostos formados entre triglicerídeos durante a fritura de batatas e de olestra utilizada para fritura. Olestra nada mais é do que uma mistura de octa, hepta e hexaésteres de sacarose formados com longas cadeias de ácidos graxos. O método incluiu uma transesterificação da amostra, os ésteres metílicos foram separados por cromatografia de adsorção e extração em fase sólida, para isolar as frações utilizou-se cromatografia gasosa capilar de alta resolução e cromatografia líquida. Utilizou-se, também, espectrometria de massa e análise de infravermelho para identificar a presença de aldeídos, epóxidos, cetonas, álcoois, fitosteróis e ésteres metílicos diméricos inferiores a 5 ppm em amostras originais (GARDNER et al., 1992; HENRY et al., 1992).

## **2.6.- Regulamentação em diversos países para os óleos e gorduras de fritura**

É crescente a conscientização sobre os aspectos nutricionais das gorduras de fritura e dos alimentos fritos, o que faz com que um grande número de países tenha adotado regulamentações formais para controlar a qualidade das gorduras de frituras. Tais regulamentações foram muito bem revisadas por FIRESTONE et al. (1991) e serão descritas a seguir.

Arábia Saudita, Austrália, Brasil, Canadá, Holanda, Inglaterra, Irlanda, Israel, Itália, Japão, Luxemburgo, Malásia, Nova Zelândia, Países Escandinavos, África do Sul e Suíça não têm legislação específica que controla o uso dos óleos e gorduras de fritura na produção de alimentos e nos restaurantes. A CEE tampouco tem regulamentações específicas para as gorduras de fritura, entretanto, as regulamentações em vários países europeus limitam a presença de compostos polares (determinados pelo método IUPAC 2.507) em óleos e gorduras. A seguir estão apresentadas informações sobre o controle dos óleos e gorduras em vários países europeus, Japão e Estados Unidos.

**Áustria.** A seção de Gorduras de Fritura do capítulo B30 da terceira edição do Código Austríaco de Matérias Alimentícias (Codex Alimentarius Austríaco) recomenda que as gorduras de fritura não devem exibir sabor, nem odor desagradáveis, aspecto não aceitável (cor escura, espuma) ou grande quantidade de resíduos carbonizados. Além disso, as gorduras de fritura devem ter um índice de acidez de no máximo 2,5%, ponto de fumaça acima de 170°C, no máximo 27% de compostos polares, menos de 1% de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo. As gorduras de fritura devem ser aquecidas a temperaturas inferiores a 180°C.

**Bélgica.** Um Decreto Real do ano de 1974 definiu os padrões de qualidade dos óleos comestíveis. Em 1978, um Decreto Real relacionou os aditivos permitidos em óleos comestíveis, incluindo até 3 mg de dimetil polisiloxano/kg de óleo de fritura. Os óleos de fritura devem ser rotulados como "óleos para fritar" e, se contêm o aditivo dimetil polisiloxano, este deve ser especificado. Uma lei (Bélgica, 1988) proíbe a preparação de alimentos fritos com gorduras de fritura aquecidas acima de 180°C ou com um teor de ácidos graxos livres maior de 2,5%, de dímeros e polímeros de triglicerídeos (TGDP) maior que 10%, de compostos polares acima de 25%, com uma viscosidade acima de 37 mPa.seg a 50°C para gorduras ou de 27 mPa.seg a 50°C para óleos ou um ponto de fumaça abaixo de 170°C. Os óleos de fritura também não podem conter mais de 2% de ácido linoléico e os óleos e gorduras de fritura não podem conter mais que 25g de compostos polares/100 g de gordura ou óleo.

**França.** Uma lei constitucional de 1905 autorizou o governo francês a regulamentar a preparação de alimentos e a especificar as condições de análises (França, 1986). Uma regulamentação do ano de 1973 especifica que os óleos e gorduras usados em frituras de imersão não podem conter mais de 2% de ácido linoléico. É permitido o uso de antioxidantes sintéticos (BHA, BHT, galatos) e concentrados de tocoferóis naturais em óleos e gorduras para uso industrial em embalagens de até 5 kg, porém não estão permitidos os aditivos de silicone. A legislação vigente (França, 1986) especifica que os óleos e gorduras com mais de 25% de compostos polares são inadequados para o consumo humano. O Instituto Francês de Gorduras avaliou as alterações produzidas nos óleos e gorduras de fritura (GUILLAUMIN, 1979) e não encontrou anomalias nos estudos de toxicidade de óleos usados em frituras e administrados em ratos durante 90 dias.

**Alemanha.** Na Alemanha não existem leis ou regulamentações específicas para controlar as gorduras de fritura. Entretanto, as recomendações adotadas nos simpósios da Sociedade Alemã de Gorduras (DGF) sobre gorduras de fritura são aplicadas normalmente para o controle dos óleos e gorduras comestíveis. Estas recomendações foram estabelecidas depois de informados sobre uma grande quantidade de casos de evidências de distúrbios gastrointestinais. De acordo com as recomendações de 1973, as gorduras de fritura usadas são consideradas deterioradas se apresentarem: a) sabor e gosto inaceitáveis; b) um ponto de fumaça abaixo de 170°C e um conteúdo de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo de 0,75% ou mais; c) um conteúdo em ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo de 1,0%.

As recomendações da DGF que permitem um máximo de 27% de compostos polares se aplicam a alimentos. Em 1979, foi considerado que a presença de 27% de compostos polares totais correspondia a 0,7% de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo. O teste de compostos polares é usado correntemente em substituição ao de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo.

**Espanha.** Uma regulamentação que protege os consumidores (Espanha, 1989) especifica que os óleos e gorduras não devem ter compostos estranhos, devem ser organolepticamente aceitáveis e devem conter menos de 25% de compostos polares totais (determinados pelo método 2.507 da IUPAC).

**Holanda.** A legislação alimentária da Holanda se faz cumprir por 16 serviços de Inspeção de Alimentos, cada um deles cobre uma área que abrange ao redor de 1 milhão de habitantes. Foram pesquisados métodos de avaliação de qualidade para triglicerídeos poliméricos, compostos polares, FOS, índice de epoxi, índice de carbonilo e índice de acidez. Por meio de experimentos de aquecimento determinou-se a relação entre triglicerídeos poliméricos e compostos polares. Além da avaliação organoléptica, as gorduras e os óleos de

fritura são avaliados sobre a base do índice de acidez (máximo 4,5%) e o conteúdo de triglicerídeos poliméricos (máximo 16%).

**Japão.** O Japão não tem regulamentações formais para a vigilância e controle de qualidade dos óleos e gorduras usados para fritar. As pautas para os pratos diários nas instituições requerem que a fritura seja interrompida e a gordura descartada quando o ponto de fumaça for menor de 170°C, o índice de acidez, maior que 2,5% ou o valor de carbonilo, maior que 50.

**Países Escandinavos.** Os países escandinavos não têm leis nem regulamentações específicas para as gorduras de fritura. As regulamentações gerais vigentes para todos os alimentos são aplicadas também aos óleos e gorduras cosmestíveis. As leis noruegas requerem que os alimentos estejam livres de compostos contaminantes e tóxicos e especificam que somente podem agregar-se aos óleos e gorduras, tocoferóis e ácido cítrico, como antioxidantes. Para o controle prático em restaurantes e estabelecimentos de comidas rápidas, os inspetores noruegos podem realizar uma avaliação organoléptica ou usar kits de provas rápidas.

**Suiça.** A legislação suíça dos alimentos controla os óleos e gorduras de fritura em restaurantes, "caterings" e fornece normas para a preparação e venda dos alimentos. Os aditivos e antioxidantes incluídos nas listas de aditivos permitidos não podem ser empregados para os óleos de fritura e o uso de silicones está proibido. Os inspetores visitam os estabelecimentos onde ocorrem as operações de fritura e fiscalizam o odor, sabor, fumaça e cor do óleo de fritura. Uma fritura sob suspeita é analisada no lugar com provas rápidas e se o resultado é positivo, analisa-se no laboratório verificando seu conteúdo em compostos polares, segundo o método da IUPAC e aplicam a recomendação que os óleos não devem conter mais de 24% de compostos polares.

**Estados Unidos.** A Agência Federal de Administração de Alimentos e Medicamentos (FDA) não estabeleceu, ainda, regulamentações específicas para o controle das gorduras nos EUA. Entretanto, o Ministério da Agricultura estabeleceu normas para o óleo de fritura usado em fábricas que produzem carnes fritas. O Manual de Inspeções de Aves e Carnes do Ministério da Agricultura indica que grandes quantidades de sedimentos e um teor de ácidos graxos livres maior que 2% são geralmente indicação de que as gorduras de fritura não são idôneas e requerem ser reacondicionadas ou substituídas. O manual também dá normas para as temperaturas e os tempos de fritura, o uso de antioxidantes e agentes antiespumantes e para a limpeza das fritadeiras comerciais.

### **3.- MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1.- Amostras e tratamentos**

##### **3.1.1.- Amostras iniciais**

###### **3.1.1.1.- Óleos**

Todos os óleos utilizados nos experimentos de laboratório, realizados no Instituto de la Grasa, em Sevilha, foram fornecidos pelo Grupo Raisio da Finlândia. Os óleos de girassol recebidos, contidos em recipientes plásticos (polietileno) de 5 litros, constavam de quatro tipos de amostras, ou seja, dois óleos de girassol de diferentes graus de insaturação, com e sem aditivo, perfazendo um total de 20 litros.

Para o estudo do comportamento do óleo de girassol, optou-se pela escolha de níveis diferentes de insaturação do mesmo. Em todos os ensaios de laboratório foram utilizados as mesmas amostras de óleos de girassol convencional (OG) e de girassol com alto teor de ácido oléico (OGAO). Uma mistura (50:50) de ambos (OG/OGAO), usada somente nos ensaios de termoxidação em ausência de batatas, foi preparada no laboratório antes de iniciar tais ensaios. Igualmente foram preparadas amostras paralelas dos óleos que continham 2 (dois) mg/kg de dimetil polisiloxano (DMPS) pela indústria. Os seis óleos originais foram conservados a -70°C para evitar modificações durante o período utilizado para realização de todo o trabalho.

Do ponto de vista industrial, recomenda-se o uso de gorduras mais saturadas para boa estabilidade do produto. O óleo de palma tem sido bastante difundido para esta finalidade. Por outro lado, o óleo comestível de colza (baixo teor de ácido erúico) apresenta grande disponibilidade no mercado europeu.

Os ensaios de fritura industrial de batatas tipo "crisps" foram realizados com os mesmos óleos utilizados nos ensaios de termoxidação e de frituras de laboratórios, ou seja, óleos de girassol convencional e de girassol com alto teor em oléico, com e sem adição de DMPS. Para fritura de batatas tipo "crisps", utilizou-se, também, óleo de palma (OP) como referência, por ser geralmente usado no processo. Para os ensaios de fritura de batatas tipo palito foram selecionados dois novos óleos, ou seja, de lotes diferentes: girassol convencional e girassol com alto teor de oléico, com características muito similares aos utilizados anteriormente. Como referência foi utilizada uma mistura de óleo de colza e palma parcialmente hidrogenada (OC/OP), a qual é normalmente empregada neste processo. Neste caso, o DMPS não foi utilizado por não apresentar nenhum efeito nos testes realizados previamente em fritura de batatas "crisps". As amostras de óleos de palma e da mistura colza e palma parcialmente hidrogenada, utilizadas como referência, foram fornecidas em quantidades suficientes para as análises e foram armazenadas à temperatura de aproximadamente -20°C.

###### **3.1.1.2. Batatas**

Para os ensaios de fritura contínua e descontínua, conduzidos no laboratório do Instituto de la Grasa em Sevilha-Espanha, utilizaram-se batatas da variedade Jaerla, comercialmente disponíveis, adquiridas no mercado andaluz. Para os testes de frituras industriais, utilizaram-se batatas das variedades sueca Sabina e holandesa Rekord, para obtenção de batatas "crisps" e tipo palito, respectivamente. Apenas os ensaios das frituras

de batatas “crisps” e tipo palito foram realizados em Pyhäntä e em Vihanti - Finlândia, Grupo Raisio, respectivamente.

### 3.1.2.- Tratamentos

#### 3.1.2.1.- Termoxidação

Os testes para a termoxidação dos óleos (OGAO, OG e OG/OGAO, com e sem DMPS), apresentados no item 3.1.1.1., foram conduzidos em um aquecedor de placa, utilizando-se béqueres de 150 mL contendo 25 e 50 mL de amostra com relação superfície/volume (S/V) de 1,0 e 0,5 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores selecionados para a relação S/V (de 1,0 e 0,5 cm<sup>-1</sup>) correspondem àqueles normalmente usados nas frituras em frigideira e em fritadeira, respectivamente. As temperaturas utilizadas foram 170 e 180°C. Os aquecimentos foram conduzidos de modo contínuo por diferentes períodos de tempo (2,5, 5, 10 e 20 horas) e resultaram alterações superiores ao limite permitido pela regulamentação europeia (25% de compostos polares). Os mesmos parâmetros foram utilizados para termoxidação de óleos em estufa com circulação de ar a 170°C e 180°C (PÉREZ-CAMINO et al., 1987; DOBARGANES et al., 1993; SÁNCHEZ-MUNIZ et al., 1993a; POZO-DÍEZ, 1995).

A principal diferença entre ambos os sistemas de aquecimento está na existência de um gradiente de temperatura desde o fundo até a interface ar-óleo na placa, enquanto que, na estufa, a temperatura está distribuída de modo uniforme e constante.

Todas amostras, a diferentes intervalos de tempo, foram recolhidas em tubos de ensaio e armazenadas em “freezer” à temperatura de aproximadamente -20°C por um período de até 12 meses, para evitar posteriores alterações oxidativas incontrolláveis. Foram descongeladas apenas no momento das análises.

#### 3.1.2.2.- Fritura descontínua

Os óleos utilizados nos testes de fritura descontínua foram: OGAO e OG, com e sem DMPS, os quais foram alterados usando duas fritadeiras domésticas comerciais, com capacidade de 1 L e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>. A temperatura empregada foi de 175°C. Dez lotes, com aproximadamente 200 g de batatas cortadas em fatias foram fritos por um período de 10 minutos para cada lote. Foram empregados intervalos de 20 minutos entre cada operação de fritura. Os óleos foram aquecidos por um período total de seis horas, sem nenhuma reposição.

Um litro de óleo (OGAO e OG), com e sem DMPS, foi colocado, simultaneamente, em cada fritadeira. Estes foram submetidos a aquecimento por um período de 50 minutos antes de iniciar as frituras. Ao término da última fritura, ou seja, após 5,5 horas de alteração, as fritadeiras continuaram ligadas por mais 30 minutos em ausência de alimento, completando, assim, as seis horas de aquecimento.

Amostras de óleo foram coletadas nos tempos correspondentes a 1 h, 3,5 h, 5,5 h e 6 h de aquecimento, correspondendo às primeira, sexta e décima frituras, assim como a amostra final e, em seguida, armazenadas em “freezer” para análises.

As batatas foram descascadas, cortadas automaticamente em fatias (cerca de 0,3 cm de espessura), submersas em água até o momento da fritura, escorridas e pesadas

antes e após cada processo de fritura. Em seguida, foram embaladas com folha de alumínio e estocadas em "freezer" a -20°C até o momento das análises.

### 3.1.2.3.- Fritura contínua

As alterações dos óleos (OGAO e OG, com e sem DMPS) foram conduzidas utilizando-se dois cestos alternadamente para simular uma fritura contínua. O objetivo fundamental era manter continuamente o alimento no banho de fritura. Os parâmetros, temperatura e relação S/V, foram os mesmos usados na fritura descontínua. Neste caso, foram utilizados 32 lotes de 200 g de batatas, por um período de dez minutos de fritura para cada lote. Por se tratar de uma fritura contínua, não houve intervalos entre cada operação de fritura. Os óleos foram aquecidos por um período de seis horas, com reposição de 250 mL após a vigésima primeira fritura.

Antes de dar início aos processos de fritura, os óleos (OGAO e OG) com e sem DMPS, foram submetidos a um aquecimento por um período de tempo de 20 minutos para estabelecer um bom controle de temperatura na fritadeira. Após a última fritura, a fritadeira permaneceu ligada por 20 minutos em ausência de alimento, para ambos os tipos de óleos, até completar o período de 6 horas de aquecimento.

Amostras de óleos foram tomadas a diferentes intervalos de tempo (0,5 h, 3,8 h, 5,7 h e 6 h), ou seja, após primeira, vigésima primeira, trigésima segunda frituras e amostra final e, em seguida, foram estocadas em "freezer" à temperatura de -20°C.

As batatas foram preparadas de maneira similar àquela utilizada nas frituras descontínuas. Ambos os tipos de amostras, óleos de fritura e batatas fritas foram armazenadas em "freezer" à temperatura de -20°C.

### 3.1.2.4.- Fritura industrial

Experiências utilizando uma mistura de óleos de colza e palma parcialmente hidrogenados (OC/OP), óleos de palma (OP), de girassol convencional (OG) e de girassol com alto teor de ácido oléico (OGAO) foram conduzidas em indústrias de frituras de batatas "crisps" e tipo palito. As condições para as frituras estão apresentadas na Tabela 2. Estas frituras industriais foram realizadas anteriormente na Finlândia e, posteriormente, foram enviadas para o Instituto de la Grasa para o desenvolvimento deste trabalho, financiado pela Comunidade Econômica Européia.

Para as batatas "crisps", os ensaios industriais foram conduzidos em Pyhantä-Finlândia, Grupo Raisio. Os testes foram conduzidos em três grupos e o óleo de palma (OP), o qual é normalmente usado neste processo, foi usado como referência em cada grupo. Os mesmos óleos utilizados anteriormente foram testados neste estudo: óleo de girassol convencional (OG) e girassol com alto teor em ácido oléico (OGAO), ambos foram testados também com o dimetil polisiloxano (DMPS). No primeiro grupo utilizou-se OP, OG e OGAODMPS; o segundo, OP, OG e OGDMP; e o terceiro grupo, OG, OGAO e OGAODMPS. Cada óleo foi usado por dois dias (20 horas). O produto foi embalado em saco laminado com 175 gramas para análises posteriores.

Amostras de óleo foram tomadas após 0, 5, 10, 15 e 20 horas de fritura; enquanto que, amostras do produto, após um e dois dias de fritura, o que corresponde a 10 e 20 horas, respectivamente.

No que se refere às frituras industriais de batatas tipo palito, os testes foram conduzidos em Vihanti-Finlândia e os óleos foram utilizados conforme descrito para os ensaios de fritura industrial no item 3.1.1.1.. Especificamente no caso de batatas tipo palito foram utilizadas amostras tais como as disponíveis comercialmente no mercado europeu, ou seja, batatas palito pré-fritas e congeladas.

Amostras de óleo foram tomadas após 0, 4, 8, 12, 24 e 48 horas de fritura. Todas as amostras recebidas, a diferentes intervalos de tempo, foram armazenadas em "freezer" à temperatura de aproximadamente -20°C para evitar posteriores alterações oxidativas incontroláveis, sendo descongeladas apenas no momento das análises.

**TABELA 2.- Condições utilizadas nas fritadeiras industriais de batatas "crisps" e tipo palito.**

PARÂMETROS	"CRISPS"	TIPO PALITO
Temperatura	180°C	180°C
Volume	700L (800L)	400L (600L)
Comprimento	5,50 m	2,50 m
Largura	0,50 m	0,80 m
Área superficial	2,75 m <sup>2</sup>	2 m <sup>2</sup>
Profundidade (óleo)	0,25 m	0,17-0,20 m
Produto frito	140 kg/h	1500 kg/h

### 3.2.- Determinações analíticas

#### 3.2.1.- Determinação da acidez de óleos

Utilizou-se o método da AENOR-UNE 55-011 (1991) para o cálculo da porcentagem de ácidos graxos livres expressos como ácido oléico. Neste método, se comparado à metodologia da AOCS, usa-se exclusivamente solvente a frio (mistura previamente neutralizada de álcool etílico e éter etílico, 50:50).

#### 3.2.2.- Determinação do índice de peróxidos em óleos

Denomina-se índice de peróxidos aos miliequivalentes de oxigênio ativo contidos em um quilograma de óleo, calculados a partir do iodo liberado do iodeto de potássio, operando nas condições indicadas no método proposto pela AENOR-UNE 55-023 (1991), semelhante ao método da AOCS.

#### 3.2.3.- Determinação da matéria insaponificável

Designa-se como matéria insaponificável um grupo de substâncias solúveis na matéria graxa, as quais, depois de efetuada a saponificação, são insolúveis em água e solúveis em éter etílico. A determinação foi realizada segundo o procedimento descrito na

AENOR-UNE 55-004 (1991). O resíduo obtido desta determinação foi reservado para a determinação de esteróis.

#### **3.2.4. - Determinação da estabilidade oxidativa**

Denomina-se estabilidade de um óleo ou gordura, ao tempo, expresso em horas, que se requer para atingir o período de indução característico do processo autoxidativo.

A determinação da estabilidade oxidativa tanto dos óleos como das batatas fritas em estudo, foi obtida pelo método Rancimat (LÄUBLI & BRUTTEL, 1986), baseado na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. Tais compostos são arrastados e borbulhados em água destilada, medidos por condutividade, a qual é registrada automaticamente. O período de indução foi determinado graficamente mediante a detecção do ponto de intersecção tangencial na curva experimental. O ponto de inflexão da curva de condutividade registrada coincide com o período final de indução do processo de oxidação da amostra e se expressa em horas.

Utilizou-se o equipamento Rancimat modelo 679 (Metrohm) nas seguintes condições: 2,5 gramas de óleo ou 5,0 gramas de batatas fritas liofilizadas; fluxo de ar 20 mL/min.; temperatura de 100°C e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo os eletrodos.

As medidas das estabilidades oxidativas dos óleos foram obtidas e registradas automaticamente, segundo duas formas de avaliação: a primeira, mediante Período de Indução, em horas e, a segunda, expressa entre parênteses, dada quando a distância perpendicular à base inicial da curva é de 25 microsiemens/cm, registradas somente nos casos em que as amostras não obtiveram período de indução, por falta de estabilidade (AOCS, 1994).

#### **3.2.5.- Determinação da composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa**

O método seguido é o proposto pela AENOR-UNE 55-037 (1991) baseado na separação e determinação por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos.

Pesou-se 50 mg de amostra em um tubo de ensaio e adicionou-se 1 mL de hexano. Após agitação, foram adicionados 150 µL de KOH/MeOH 2N. Depois de outra agitação, a amostra foi mantida em repouso. Houve formação de duas fases. Os ésteres metílicos contidos no hexano (fase superior) foram retirados por meio de uma microseringa e injetados 2 µL no cromatógrafo.

Utilizou-se o cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5890, com detector de ionização de chama acoplado a um integrador de áreas, utilizando-se uma coluna de sílica fundida (Supelcowax 10) como fase estacionária. O comprimento da coluna usada foi de 30 m e o diâmetro interno de 0,32 mm, com temperatura de trabalho de 180°C (isotérmica). A temperatura de trabalho do injetor e do detector foi de 250°C (RUÍZ-MÉNDEZ, 1993).

A identificação dos picos realizou-se através dos tempos de retenção dos padrões conhecidos. Em função da coluna utilizada, os ésteres metílicos dos ácidos graxos

aparecem no cromatograma em ordem crescente de seus átomos de carbono e de insaturação.

A percentagem de cada ácido graxo (Cx) na amostra é dado pela seguinte expressão:

$$Cx (\% \text{ em peso}) = \frac{\text{Área de Cx}}{\text{Área Total}} \cdot 100$$

### **3.2.6.- Determinação quantitativa dos compostos glicéricos minoritários**

As determinações das alterações foram realizadas utilizando-se uma combinação de técnicas envolvendo a cromatografia clássica em coluna e a cromatografia de exclusão de alta resolução.

O objetivo da primeira determinação (3.2.6.1.) é a separação da amostra em duas frações, contendo uma delas a parte do óleo sem alterar, enquanto que, na segunda, concentram-se os produtos de degradação. A diferença de polaridade entre ambos os grupos de compostos constitui a base desta separação.

A aplicação posterior da cromatografia de exclusão (3.2.6.2.) permite a separação dos principais grupos de compostos da alteração (polímeros, dímeros, monômeros oxidados de triglicerídeos, diglicerídeos e ácidos graxos livres), baseando-se em suas diferenças em termos de peso molecular.

#### **3.2.6.1.- Determinação de compostos polares mediante cromatografia em coluna**

Aplicou-se o método proposto pela IUPAC (WALTKING & WESSELS, 1981) com uma pequena modificação: o uso de hexano:éter etílico 90:10, ao invés de 87:13, para eluir a fração não polar, pois obtém-se uma melhor separação (DOBARGANES et al., 1984a).

##### **Preparação da coluna:**

Vinte gramas de sílica gel foram pesados em um béquer e adicionados 50 mL de hexano:éter (90:10). A mistura foi transferida à coluna, cuja extremidade inferior estava revestida por uma camada de algodão. O dissolvente em excesso era eliminado sem que, em nenhum momento, deixasse de cobrir a sílica. Por último, foram adicionados dois gramas de areia do mar para facilitar a posterior fixação da amostra.

Um grama de amostra foi pesado em um béquer de 25 mL. Adicionou-se 2 a 3 mL da mistura hexano:éter (90:10) e, por meio de uma pipeta pasteur, esta dissolução foi transferida à coluna. Os componentes não polares foram eluídos com 150 mL de hexano:éter (90:10) que foram recolhidos em um balão de 250 mL previamente tarado. O fluxo foi ajustado para que os 150 mL passassem através da coluna em 60 a 70 minutos. Após a eluição, a saída da coluna foi lavada para eliminar qualquer resto da amostra. A eluição dos componentes polares foi feita com 150 mL de éter que foram recolhidos em outro balão previamente tarado. O dissolvente de ambas as frações foram eliminados utilizando um rotoevaporador com banho de água a 60°C e sob corrente de nitrogênio. Uma vez evaporado o dissolvente, ambas frações foram determinadas gravimetricamente.

Uma grande vantagem do método é a possibilidade de controlar a eficácia da separação mediante cromatografia em camada delgada. Cada uma das frações obtidas, não polar e polar, foi diluída em éter e tetrahidrofurano, respectivamente. Aplicou-se 10 µL em uma placa de sílica gel de 0,25 mm de espessura e deixou-se eluir em hexano:éter:acético (80:20:1). A revelação foi feita com vapores de iodo.  $R_f$  com valores próximos de 1 indicam presença de compostos polares.

O teor de triglicerídeos não alterados, mg/g de óleo, é dado pela fórmula:

$$TGNA = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

onde, TGNA: triglicerídeos não alterados (FI)

$m_1$ : massa em gramas da fração não polar

$m$ : massa em gramas da amostra adicionada à coluna.

O teor de compostos polares, em g/100g de óleo, foi calculado a partir dos triglicerídeos não alterados, considerando que os compostos polares retidos estejam incluídos na fração polar:

$$\text{Fração polar} = 100 - TGNA$$

A obtenção gravimétrica da fração polar também pode ser calculada da seguinte maneira:

$$Fp \text{ (g/100g)} = \frac{m_2}{m} \cdot 100$$

onde, Fp: fração polar (FII)

$m_2$ : massa em gramas da fração polar eluída com éter etílico

$m$ : massa em gramas da amostra adicionada na coluna.

A percentagem de compostos polares retidos é igual a:

$$R \text{ (g/100 g óleo)} = \frac{m - (m_1 + m_2)}{m} \cdot 100$$

onde, R: retido

$m_1$ : massa em gramas da fração não polar

$m_2$ : massa em gramas da primeira fração polar

$m$ : massa em gramas da amostra adicionada na coluna.

Assim, o teor de compostos polares em g/100g de óleo nas amostras é obtido pela seguinte expressão:

$$Cp \text{ (g/100g)} = Fp + R$$

### **3.2.6.2.- Separação de compostos polares mediante cromatografia de exclusão**

A aplicação da cromatografia de exclusão, conforme o método proposto por DOBARGANES et al (1988), permite identificar e quantificar cinco grupos de compostos da alteração baseando-se em suas diferenças de peso molecular: dímeros e polímeros, originados pela elevada temperatura; monômeros oxidados de triglicerídeos, devido à ação do oxigênio atmosférico e, diglicerídeos e ácidos graxos livres, formados como consequência da umidade do alimento quando submetido ao processo.

Cerca de 50,0 mg de compostos polares obtidos pela técnica de separação em coluna aberta foram pesados em um balão aferido de 5 mL, cujo volume foi completado com tetrahidrofurano. As amostras assim preparadas foram submetidas à análise em um cromatógrafo líquido KONIK 500 Å acoplado a um detector de Índice de Refração HP-1037A e integrador de áreas HP 3390A, utilizando-se duas colunas de Ultrastyrigel de 100 e 500Å conectadas em série, de 30 cm de comprimento cada uma e 7,5 mm de diâmetro interno. Injetou-se 10 µL de amostra com fluxo de 1,0 mL/min. de tetrahidrofurano como fase móvel, em condições isocráticas. A Figura 2 ilustra o esquema simplificado para quantificação de compostos polares.

A concentração dos componentes glicerídicos polares da amostra (polímeros e dímeros de triglicerídeos, triglicerídeos monômeros oxidados, diglicerídeos e ácidos graxos) foi calculada assumindo um fator de resposta similar para os componentes presentes. A determinação quantitativa realizou-se a partir da quantidade de compostos polares obtidos por cromatografia de adsorção, tendo em conta a percentagem de cada um dos compostos sobre a área total obtida por cromatografia líquida de exclusão molecular.

### **3.2.7.- Determinação quantitativa dos ácidos graxos alterados**

A determinação quantitativa dos ácidos graxos alterados, partindo dos ésteres metílicos, obtidos por meio da transesterificação da amostra (3.2.7.1.), foi conduzida utilizando-se da combinação das cromatografias de adsorção e de exclusão.

A primeira determinação (3.2.7.2.) tem como objetivo separar a amostra em duas frações, umas contendo a parte não alterada do óleo e a outra os produtos concentrados de alteração. A diferença de polaridade entre ambos os grupos de compostos constitui a base desta separação.

Posteriormente, a aplicação da cromatografia de exclusão (3.2.7.3) permite identificar e quantificar cinco grupos de compostos: ácidos graxos não alterados, dímeros de ácidos graxos não polares, monômeros de ácidos graxos oxidados, dímeros de ácidos graxos polares e polímeros de ácidos graxos.

#### **3.2.7.1.- Preparação dos ésteres metílicos**

Aplicou-se basicamente a AENOR-UNE 55-037 (1991), com ligeiras modificações quando comparada ao item 3.2.5. e resume-se a seguir:

Pesou-se 1,2 gramas de óleo em um balão de 100 mL no qual se adicionou 30 mL de solução de metilato sódico 0,2 N em metanol. Após aquecimento em refluxo durante 20 minutos até obtenção de uma só fase, o aquecimento foi interrompido e adicionaram-se

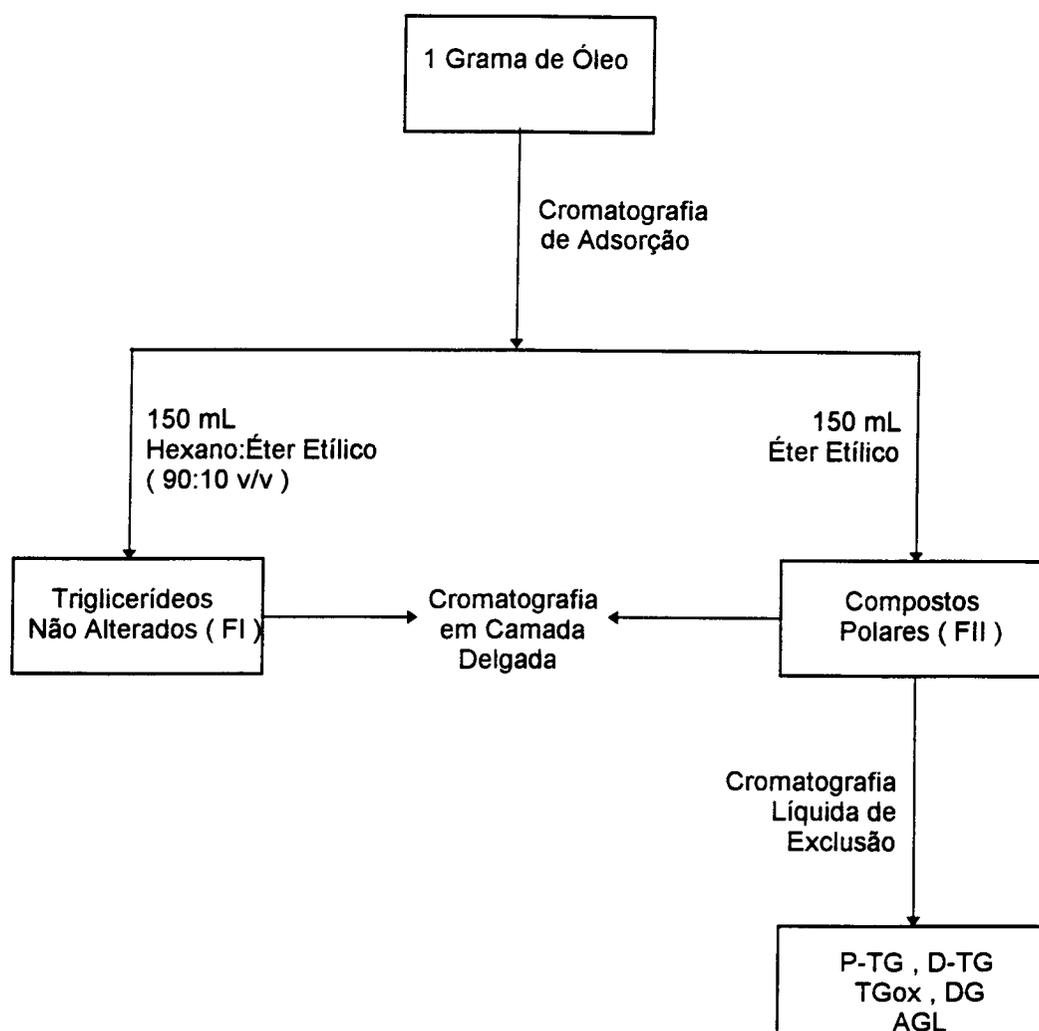


FIGURA 02 - Esquema simplificado para quantificação de compostos polares.

gotas de fenolftaleína e solução de  $H_2SO_4$  a 2% em metanol até viragem do indicador. Um excesso de 5-10 mL de  $H_2SO_4$  foi adicionado e a amostra foi mantida em ebulição por mais 10 minutos. Após resfriamento, a amostra foi transferida para um funil de separação onde foi submetida a extrações com hexano, hexano:éter (1:1) e éter sucessivamente até obter uma extração total dos ésteres metílicos. Em seguida, o solvente foi evaporado em um rotoevaporador e, posteriormente, sob corrente de nitrogênio.

### **3.2.7.2.-Separação dos ésteres metílicos polares mediante cromatografia em coluna de sílica**

Um grama de ésteres metílicos foi pesado, com precisão de mg, dissolvido em 20 mL de hexano:éter etílico (88:12) e transferido à coluna cromatográfica seguindo o método recomendado pela IUPAC, detalhado no item 3.2.6.1., exceto no que se refere à relação hexano:éter etílico utilizada para a eluição da primeira fração que é, neste caso 88:12.

A eficácia da separação foi comprovada mediante cromatografia em camada delgada, conforme explicado no referido item.

### **3.2.7.3.-Determinação quantitativa mediante cromatografia de exclusão**

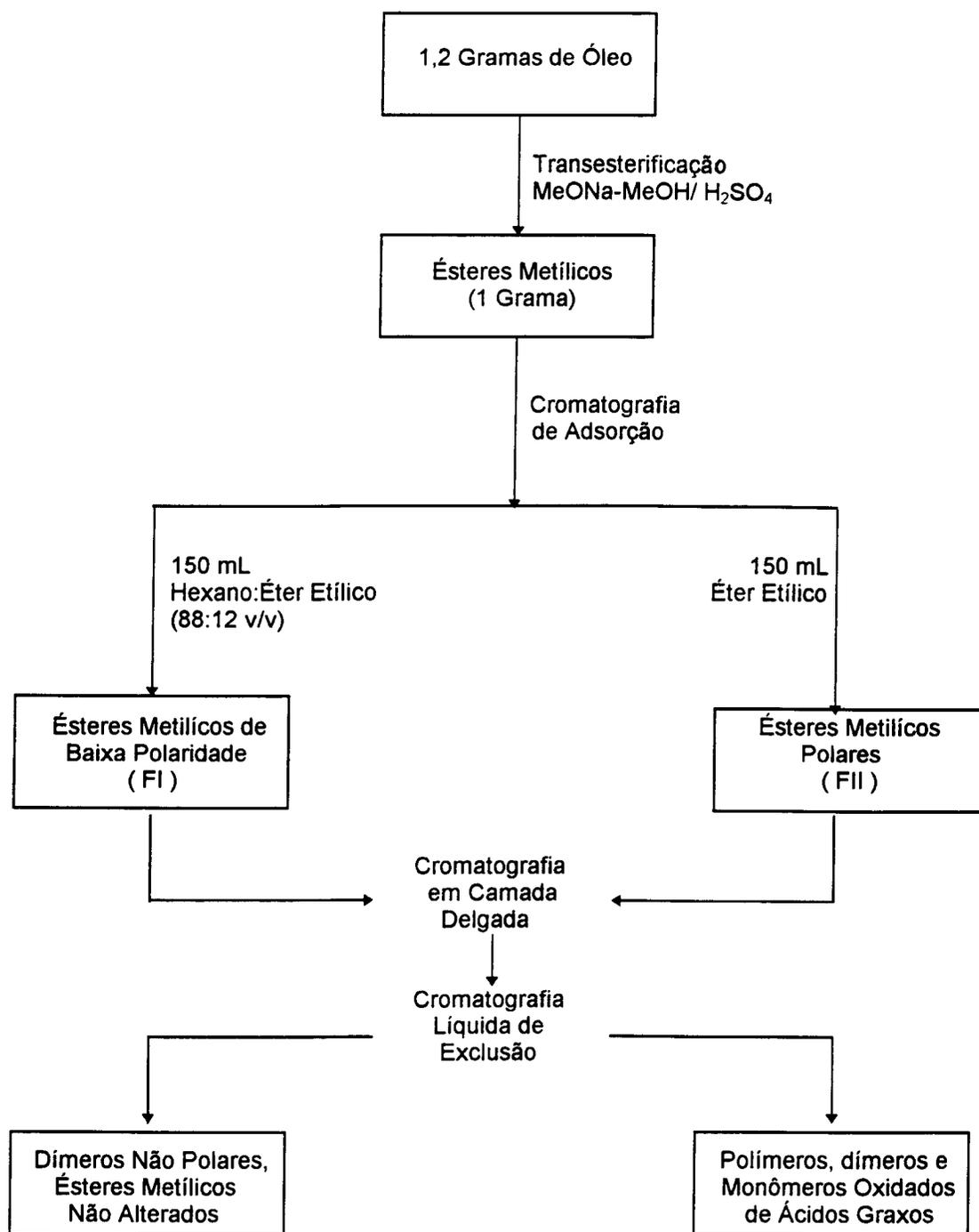
Ambas frações (obtidas pela técnica de separação em coluna), compreendidas em torno de 50 mg foram pesadas, com precisão de mg, em balões aferidos de 5 mL, cujo volume foi completado com tetrahidrofurano. As amostras foram analisadas em um cromatógrafo KONIK 500Å utilizando as mesmas condições apresentadas no item 3.2.6.2.. Na Figura 3 apresenta-se o esquema da determinação do teor e distribuição de ésteres metílicos de ácidos graxos alterados e não alterados.

A concentração dos componentes da amostra, ésteres metílicos de ácidos graxos não alterados e dímeros não polares, polímeros e dímeros de ácidos graxos e monômeros de ácidos graxos oxidados, foi calculada assumindo um fator de resposta similar para os compostos presentes a partir da quantidade de ésteres metílicos de baixa polaridade e dos ésteres metílicos polares, obtidos por cromatografia de adsorção, tendo em conta a percentagem de cada um dos compostos sobre a área total obtida por cromatografia líquida de exclusão molecular.

### **3.2.8.- Determinação da composição triglicerídica**

Para a determinação da composição de triglicerídeos, utilizou-se a norma proposta pela IUPAC (1992a). O método para a separação e determinação quantitativa dos triglicerídeos em óleos vegetais baseia-se em seus pesos moleculares e no grau de insaturação como função do seu número de carbono equivalente.

Utilizou-se 0,50 grama de amostra, obtida da fração não polar por cromatografia de adsorção, a qual foi dissolvida em 10 mL de acetona. Esta solução foi utilizada para a injeção direta em um cromatógrafo líquido KONIK 500 Å acoplado a um detector de Índice de Refração HP-1047A e integrador de áreas, utilizando-se coluna (25 cm x 4 mm d.i.), Lichrospher 100 RP-18, recheada com micropartículas de sílica de 5  $\mu$ m de tamanho médio. Injetou-se 10  $\mu$ L de amostra com fluxo de 1,15mL/min. de acetona-acetonitrila (1:1) como fase móvel em condições isocráticas. A Figura 4 apresenta o esquema da determinação de triglicerídeos por CLAE.



**FIGURA 03.- Esquema da determinação do teor e distribuição de ésteres metílicos de ácidos graxos não alterados e alterados.**

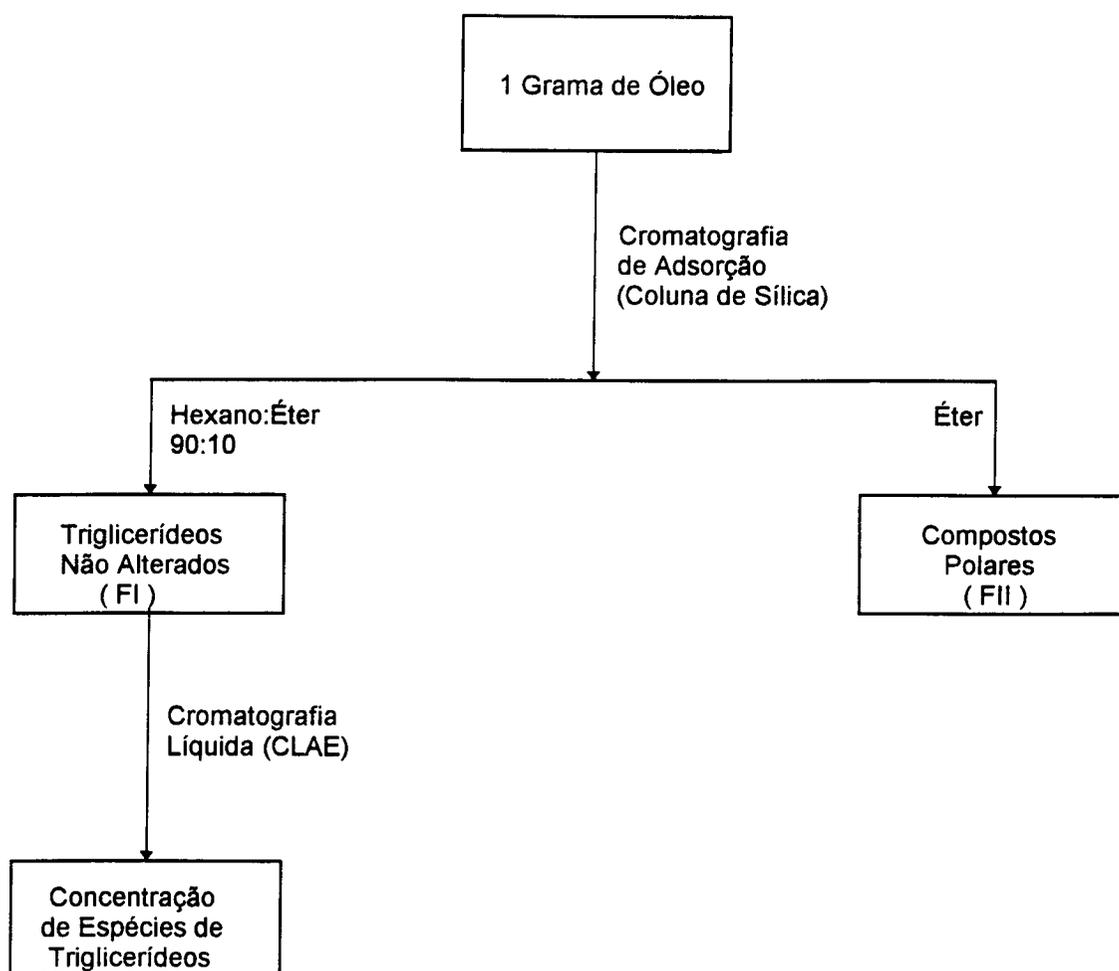


FIGURA 04.- Esquema da determinação de triglicerídeos por CLAE.

A concentração dos triglicerídeos da amostra foi calculada assumindo um fator de resposta similar para todos eles a partir da concentração de triglicerídeos não alterados, obtidos por cromatografia de adsorção, levando em consideração a percentagem de cada um dos triglicerídeos sobre a área total obtida por CLAE.

### 3.2.9.- Determinação de $\alpha$ -tocoferol por meio de cromatografia líquida de alta eficiência

Para a determinação do  $\alpha$ -tocoferol utilizou-se a norma nº 2432 proposta pela IUPAC (1992a). O óleo no solvente orgânico é introduzido diretamente na coluna cromatográfica para a separação individual dos tocoferóis, obtendo-se, previamente, os fatores de respostas mediante soluções padrões de alfa, beta, gama e delta tocoferóis. Nesta metodologia, o limite de detecção encontra-se em torno de 5 mg/g.

Cerca de 0,50 grama de óleo foi diluído a 25 mL com hexano. 20  $\mu$ L desta solução foram injetados diretamente no cromatógrafo líquido KONIK 500 Å acoplado a um detector de fluorescência HP 1046A a 290 nm de comprimento de onda de excitação e 330 nm de emissão e integrador de áreas HP 3390A, utilizando-se coluna Lichrospher (25 cm x 4 mm d.i.) recheada com micropartículas de sílica 60 de 5  $\mu$ m de tamanho médio. A concentração da amostra foi de 20-30 mg de óleo/mL hexano e o volume injetado foi de 20  $\mu$ L com fluxo de 1 mL/min. de hexano:isopropanol (99:1) como fase móvel.

Todas as determinações foram conduzidas em um cromatógrafo líquido HP 1050 munido de um injetor automático, o qual permite analisar uma série de até 34 amostras, onde os três primeiros vias são destinados aos padrões com diferentes concentrações de  $\alpha$ -tocoferol, os quais são injetados, em triplicata, em distintos pontos da sequência das amostras.

Para a identificação e quantificação dos picos utilizou-se uma mistura padrão de tocoferóis. O teor de cada tocoferol na amostra calculou-se através da seguinte expressão:

$$\text{Tocoferol (mg / g)} = \frac{C.a.D}{A.m}$$

onde:

C: concentração de tocoferol na mistura padrão (mg/L)

A: área do pico correspondente ao mesmo tocoferol na mistura padrão

a: área do pico correspondente ao mesmo tocoferol na amostra

m: peso da amostra em g

D: volume total de solução da amostra em mL.

### 3.2.10.- Determinação de esteróis

Para o isolamento da fração esterólica e separação de seus componentes seguiu-se a AENOR-UNE 55-019 (1991). O procedimento consta de três fases:

a<sub>1</sub>) saponificação da gordura e extração da matéria insaponificável. Pesou-se 5 g de gordura em um balão de 250 mL e adicionou-se 1 mL de uma solução padrão de colesterol de pureza cromatográfica com 0,1 mg/mL. Continuou-se o procedimento descrito previamente para a obtenção da fração insaponificável;

a<sub>2</sub>) isolamento dos esteróis por cromatografia em camada delgada e;

a<sub>3</sub>) separação dos componentes da fração esterólica por cromatografia gasosa

Uma vez extraída a fração insaponificável da matéria graxa, conforme item 3.2.3., esta foi dissolvida em 1,5 mL de éter etílico e aplicada em uma placa cromatográfica de sílica gel 60 G de 0,25 mm de espessura. Aplicou-se, como referência, uma quantidade aproximada de 35 µg de colesterol nas extremidades da placa para certificação da área a ser raspada.

A placa foi eluída em mistura de hexano:éter etílico 70:30. Após o desenvolvimento, a placa foi seca ao ar e a banda relativa à referência foi revelada com iodo para localização dos esteróis. Os esteróis isolados da sílica foram recolhidos com 10 mL de éter isopropílico.

1 µL desta solução foi injetada em um cromatógrafo a gas Hewlett Packard 5890, equipado com uma coluna capilar com recheio de 5% difenilpolisiloxano 95% dimetil polisiloxano (HP 5), 25 m x 0,32 mm d.i. e 0,17 mm espessura, sob temperatura de 275°C (isotérmica). A temperatura do injetor e detector de ionização de chama foi de 300°C.

O teor de cada esterol (E) na amostra é dado pela expressão:

$$E (\% \text{ em peso}) = \frac{\text{Área de E}}{\text{ÁreaTotal}} \cdot 100$$

### 3.2.11.- Determinação da umidade e do teor lipídico do produto frito

Após os processos de frituras descontínua e contínua, 20 g do produto, obtidos de várias frituras, foram triturados e, então, congelados à temperatura de -20°C por um período de 10 horas, aproximadamente. Posteriormente, foram submetidos à liofilização para remoção da água residual. Para isso, foi utilizado um liofilizador Virtis, modelo Freemobile 3, sob temperatura de -70°C. A percentagem de umidade do produto foi obtida através da relação entre o peso de água eliminada do produto pelo peso da amostra total.

Para a determinação do teor de lipídeos utilizou-se o método descrito pela AENOR-UNE 55.062 (1991). Extração de óleo de 8 a 10 g de amostra do produto liofilizado foi conduzida em um extrator Soxhlet modelo Büchi 810 à temperatura de 35°C por um período de seis horas, utilizando 100 mL de éter etílico. A percentagem de matéria lipídica foi calculada a partir da relação entre a quantidade de matéria extraída e o peso da amostra total.

### 3.3.- Análise estatística

Os estudos da termoxidação incluíram a avaliação geral das variáveis mais importantes no processo de fritura. Foram estabelecidas as seguintes variáveis: temperatura, relação superfície/volume, presença ou ausência de aditivo, tipo de aquecimento e grau de insaturação. Nestes estudos, mais especificamente, foi considerado um experimento fatorial 2<sup>5</sup>, desenhado para determinar os efeitos que estas variáveis exercem sobre a alteração dos óleos termoxidados a elevadas temperaturas.

No estudo da fritura descontínua, os resultados foram submetidos à análise de variância para determinar a influência do aditivo e do grau de insaturação sobre a alteração

dos óleos finais, em quatro repetições, seguindo um esquema fatorial, cujas médias foram comparadas por meio do teste de Tukey.

As equações das retas de regressão e os coeficientes de correlação foram obtidos através de uma regressão linear simples para a avaliação da tendência da variação entre as variáveis  $\alpha$ -tocoferol e compostos polares.

## 4.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1.- Seleção e precisão das principais técnicas analíticas utilizadas

A principal metodologia analítica empregada neste estudo utiliza a combinação das técnicas cromatográficas de adsorção e de exclusão para obter, em primeiro lugar, uma avaliação objetiva e direta da alteração total do óleo e, posteriormente, uma medida quantitativa dos produtos da alteração térmica, oxidativa e hidrolítica, aproveitando a diferença dos pesos moleculares entre os mesmos.

Junto à determinação da qualidade da gordura foram estabelecidas duas medidas complementares de particular interesse para conhecer as influências do processo no comportamento do produto frito durante sua posterior conservação. Foram selecionados para este fim a determinação quantitativa dos antioxidantes naturais utilizando-se a cromatografia líquida acoplada à detecção de fluorescência, assim como resistência à oxidação das gorduras de frituras e dos produtos fritos usando o método Rancimat.

Em todos os casos foi utilizada uma única medida, cujos limites de confiança foram calculados partindo de quatro determinações em seis amostras, com distintos teores de compostos polares, antioxidantes naturais e diferentes susceptibilidades à oxidação.

Outras técnicas analíticas que ajudam a interpretar os resultados obtidos, como a determinação quantitativa de ácidos graxos polares e depreciação dos triglicerídeos, foram aplicadas sobre um número selecionado de amostras e sua significação se detalhará em outra seção.

#### 4.1.1.- Determinação quantitativa dos compostos polares e distribuição dos compostos minoritários glicéricos

O aparecimento do método de determinação de compostos polares desenvolvido por GUHR & WAIBEL (1978) e, posteriormente, proposto pela IUPAC como método padrão para gorduras de fritura (WALTKING & WESSELS, 1981), tem sido, sem dúvida nenhuma, de grande valia para a melhoria nas análises das gorduras aquecidas. Sua simplicidade, reprodutibilidade, precisão da determinação gravimétrica e a possibilidade de comprovar a eficiência da separação produzida, juntamente como base do método, tem contribuído para seu uso generalizado tanto na pesquisa, como no controle de qualidade em laboratório. A determinação da quantidade total dos produtos de alteração, originados como consequência do processo, constitui a base das limitações de uso do óleo existentes em muitos países europeus, estabelecida em torno de 25% de compostos polares (FIRESTONE et al., 1991).

Por outro lado, o uso da combinação de técnicas cromatográficas de adsorção e de exclusão permite aumentar o conhecimento da degradação das gorduras de fritura. Assim, a determinação da distribuição dos compostos polares se realiza mediante cromatografia líquida de exclusão (HPSEC), partindo de uma solução de cerca de 10-15 mg/mL de compostos polares em tetrahidrofurano e efetuando a separação em duas colunas em série de 100 e 500Å de Ultrastyrigel conectadas a um detector de índice de refração. Utiliza-se como fase móvel, tetrahidrofurano, com fluxo de 1 mL/min. (DOBARGANES et al., 1988). A determinação permite distinguir os compostos de polimerização, originados pela elevada temperatura, os compostos de oxidação, devido à ação do oxigênio atmosférico e os compostos de hidrólise, que se formam em decorrência da umidade do alimento submetido ao processo.

Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentadas as características físico-químicas e os teores de componentes menores dos óleos originais, os quais encontram-se dentro dos valores obtidos para óleos refinados. A composição em ácidos graxos está em ordem crescente de insaturação e os óleos diferem, fundamentalmente, em ácido oléico e linoléico, com 71,8% e 20,3% (oléico) e 17,9% e 66,7% (linoléico), para OGAO e OG, respectivamente. A estabilidade oxidativa está igualmente relacionada com o grau de insaturação, apresentando, conseqüentemente, diferentes níveis entre os óleos. Em contrapartida, nas demais determinações contêm valores muito similares.

As Tabelas 5 a 12 apresentam os resultados quantitativos obtidos para as amostras de OG e OGAO originais e alterados após 6 horas de fritura descontínua, com e sem DMPS. Nestas se expressam o valor médio ( $\bar{x}$ ), o desvio padrão dos dados ( $S_x$ ), o coeficiente de variação (CV), juntamente com os limites de confiança ( $tS_x$ ) obtidos a partir de quatro determinações independentes em cada caso. Na Tabela 5, estão apresentados os resultados dos compostos polares obtidos na primeira separação mediante cromatografia em coluna de sílica. Por se tratar de determinações gravimétricas, os coeficientes de variação são superiores para as amostras iniciais, as quais apresentam baixas quantidades de compostos polares totais. A seguir, estão mostrados a distribuição de compostos polares em grupos de diferentes pesos moleculares, quantificados mediante "High Performance Size Exclusion Chromatography" (HPSEC), na sequência de eluição: polímeros de triglicerídeos, dímeros de triglicerídeos, triglicerídeos oxidados, diglicerídeos e ácidos graxos.

Os valores de  $tS_x$  da Tabela 5 correspondem a um nível de confiança de 95% e três graus de liberdade ( $t = 3,18$ ). Como se pode observar, resultados reprodutíveis são obtidos, cujos valores se encontram dentro daqueles obtidos por WALKING & WESSELS (1981) para determinação de compostos polares em óleos de fritura. Em geral, intervalos de confiança de aproximadamente  $\pm 1\%$  independem da percentagem de compostos polares para uma única determinação. Isso significa que, amostras com diferenças de 2% em compostos polares seriam significativamente diferentes.

No tocante aos resultados inerentes aos compostos menores glicerídicos, obtidos por HPSEC, observa-se que a reprodutibilidade das determinações é elevada e de mesma ordem que a determinação de compostos polares, conforme Tabelas 6 a 10. Os coeficientes de variação superiores se obtêm para as amostras iniciais, independentemente da quantidade de compostos, conforme Tabela 9. Isso indica que a análise mediante cromatografia de exclusão é muito precisa e que a principal variação é introduzida pela determinação inicial de polares totais. Isso é lógico, uma vez que, em todos os casos antes da análise mediante cromatografia líquida de exclusão se comprova a existência de uma boa separação mediante cromatografia em camada delgada e, em caso contrário, recorre-se a uma nova repetição na determinação.

A Figura 5 mostra o esquema analítico geral para a determinação dos compostos menores glicerídicos, onde se realça a separação através da cromatografia de adsorção. A utilização da cromatografia em camada fina é uma garantia de que não existem compostos polares na fração eluída em hexano:éter e a ausência de triglicerídeos não alterados na fração polar. A precisão da determinação é, por isso, muito elevada e depende, fundamentalmente, do erro na determinação gravimétrica.

Associado aos resultados quantitativos que o método analítico desenvolvido proporciona é interessante destacar as vantagens do procedimento e as possibilidades que este oferece na análise de compostos menores presentes em gorduras aquecidas.

**TABELA 3.- Características físico-químicas dos óleos originais.**

Determinação analítica		OGAO	OG
% AGL (% em oléico)		0,023	0,018
Peróxido (meq/kg)		0,9	0,8
Estabilidade (h)*		20,8	9,0
Composição em ácidos graxos majoritários (%)	C16:0	4,0	6,2
	C18:0	4,3	4,7
	C18:1	71,8	20,3
	C18:2	17,9	66,7
	Outros	2,0	2,1

\*2,5 gramas de óleo, temperatura:100°C, fluxo de ar: 20 mL/min.

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OG: óleo de girassol

**TABELA 4.- Teores dos componentes minoritários em óleos originais.**

Determinação analítica		OGAO	OG
Compostos polares (%) <sup>a</sup>		2,9	3,2
Matéria insaponificável (%) <sup>a</sup>		1,0	1,0
$\alpha$ -tocoferol (mg/kg)		650	603
Esteróis (%) <sup>b</sup>	campesterol	8,6	9,9
	stigmasterol	8,9	8,1
	$\Delta_7$ -campesterol	2,8	2,6
	$\beta$ -sitosterol	54,7	54,8
	$\Delta_5$ -avenasterol	2,3	1,8
	$\Delta_5$ -2- 4estigmastadienol	1,3	1,2
	$\Delta_7$ -estigmastenol	13,3	14,1
	$\Delta_7$ -avenasterol	4,3	4,6
	outros	3,8	2,9

a percentagem calculada em função do peso do óleo

b percentagem calculada em função da % de esteróis totais

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OG: óleo de girassol

**TABELA 5.- Precisão da determinação dos compostos polares (%) em óleos originais e de fritura descontínua (Cromatografia em coluna).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	2,7	16,8	5,3	2,8	20,2	7,5
2	2,9	17,5	6,0	3,1	21,0	6,8
3	3,2	17,4	5,9	3,3	20,4	7,2
4	2,6	17,0	6,0	3,4	20,1	7,2
$\bar{x}$	2,9	17,2	5,8	3,2	20,4	7,2
$S_x$	0,26	0,33	0,34	0,26	0,40	0,29
CV(%)	9,0	1,9	5,9	8,1	2,0	4,0
$tS_x$	0,83	1,05	1,08	0,83	1,27	0,92

**TABELA 6.- Precisão da determinação dos polímeros de triglicerídeos (mg/g) em óleos originais e de fritura descontínua (HPSEC da fração polar).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	n.d.	20,6	2,7	n.d.	26,5	3,1
2	n.d.	21,0	2,0	n.d.	27,3	2,7
3	n.d.	21,4	2,4	n.d.	27,3	3,2
4	n.d.	20,7	2,5	n.d.	26,6	3,1
$\bar{x}$	-	20,9	2,4	-	26,9	3,0
$S_x$	-	0,36	0,29	-	0,43	0,22
CV (%)	-	1,7	12,1	-	1,6	7,3
$tS_x$	-	1,14	0,92	-	1,37	0,70

Não detectado (n.d.)

Média ( $\bar{x}$ )

Desvio padrão dos dados ( $S_x$ )

Coefficiente de variação (CV)

Limite de confiança ( $tS_x$ )

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 7.- Precisão da determinação dos dímeros de triglicerídeos (mg/g) em óleos originais e de fritura descontínua (HPSEC da fração polar).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	1,7	59,4	16,1	1,8	93,9	33,2
2	2,0	62,1	15,6	5,4	98,3	30,6
3	2,3	62,3	17,9	5,7	94,9	32,1
4	1,7	60,6	16,0	5,7	92,8	32,0
$\bar{x}$	1,9	61,1	16,4	5,4	95,0	32,0
$S_x$	0,29	1,36	1,02	0,42	2,38	1,07
CV(%)	15,3	2,2	6,2	7,8	2,5	3,3
$tS_x$	0,92	4,32	3,24	1,34	7,57	3,40

**TABELA 8.- Precisão da determinação dos triglicerídeos oxidados (mg/g) em óleos originais e de fritura descontínua (HPSEC da fração polar).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	5,5	67,2	18,9	8,1	65,2	21,9
2	6,2	71,4	16,8	8,0	68,0	20,0
3	6,5	69,8	18,2	8,5	66,3	20,8
4	5,6	68,3	19,3	9,1	64,6	21,0
$\bar{x}$	6,0	69,2	18,3	8,4	66,0	20,9
$S_x$	0,48	1,83	1,10	0,50	1,49	0,78
CV(%)	8,0	2,6	6,0	6,0	2,3	3,7
$tS_x$	1,53	5,82	3,50	1,59	4,74	2,48

Média ( $\bar{x}$ )

Desvio padrão dos dados ( $S_x$ )

Coefficiente de variação (CV)

Limite de confiança ( $tS_x$ )

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 9.- Precisão da determinação dos diglicerídeos (mg/g) em óleos originais e de fritura descontínua (HPSEC da fração polar).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	13,3	14,6	15,3	10,0	10,9	10,8
2	14,8	14,9	12,9	12,1	11,1	9,5
3	16,3	14,8	14,2	12,3	10,6	10,4
4	12,9	15,0	15,5	12,5	11,0	10,5
$\bar{x}$	14,3	14,8	14,5	11,7	10,9	10,3
$S_x$	1,55	0,17	1,20	1,16	0,22	0,56
CV(%)	10,8	1,1	8,3	9,9	2,0	5,4
$tS_x$	4,93	0,54	3,82	3,69	0,70	1,78

**TABELA 10.- Precisão da determinação dos ácidos graxos livres (mg/g) em óleos originais e de fritura descontínua (HPSEC da fração polar).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	6,5	6,2	7,0	5,1	5,5	6,0
2	6,0	5,6	5,7	5,5	5,3	5,2
3	6,9	5,7	6,3	6,5	4,9	5,5
4	5,8	5,4	6,7	6,7	5,0	5,4
$\bar{x}$	6,3	5,7	6,4	6,0	5,2	5,5
$S_x$	0,50	0,34	0,56	0,77	0,28	0,34
CV(%)	7,9	6,0	8,7	12,8	5,4	6,2
$tS_x$	1,59	1,08	1,78	2,45	0,89	1,08

Média ( $\bar{x}$ )

Desvio padrão dos dados ( $S_x$ )

Coefficiente de variação (CV)

Limite de confiança ( $tS_x$ )

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

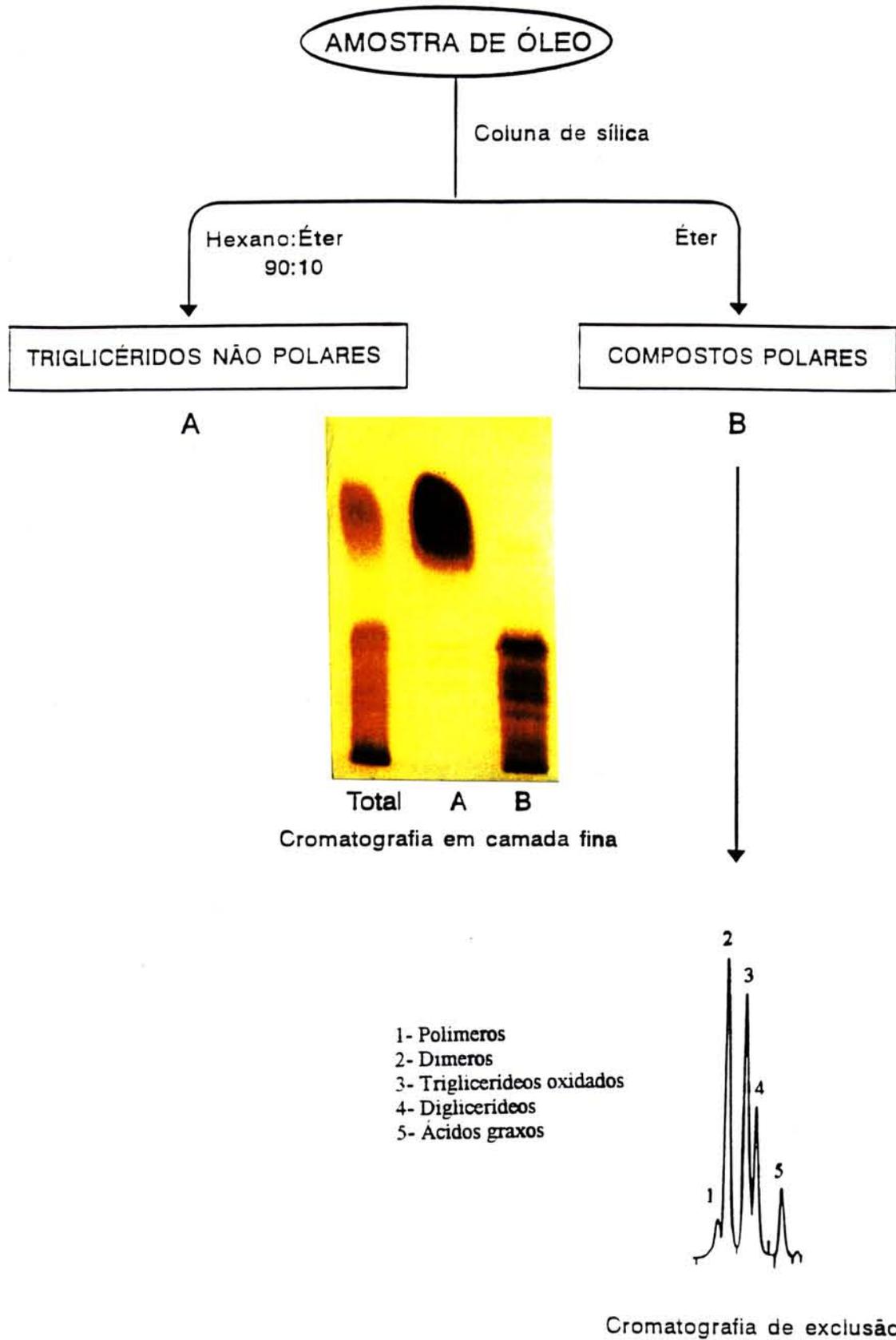


FIGURA 05.- Esquema analítico geral para a determinação dos compostos menores glicerídicos.

Como pode observar, a eliminação da fração majoritária do óleo, por meio da cromatografia em coluna, permite determinar os principais componentes menores de diferentes pesos moleculares, apresentados em ordem decrescente. Assim, os dois primeiros picos correspondem aos polímeros e dímeros de triglicerídeos, que se originam em quantidades apreciáveis quando há temperatura elevada; em seguida, aparecem os triglicerídeos oxidados, representativos do grau de oxidação total da amostra e; por último, diglicerídeos e ácidos graxos, resultantes da alteração hidrolítica. O pico correspondente aos ácidos graxos inclui também os compostos polares da fração insaponificável, os quais têm pesos moleculares similares.

Em resumo, frente à análise da amostra total, mediante cromatografia de exclusão, a avaliação da fração polar tem as seguintes vantagens (DOBARGANES et al. 1988):

1.- Obtém-se maior concentração de todos os grupos de compostos, ao eliminar a fração menos polar que é majoritária. Isso permite a quantificação da fração polimérica, inclusive, quando estes se encontram presentes em concentração muito baixa, como no caso dos óleos iniciais.

2.- É possível a determinação quantitativa dos triglicerídeos oxidados, monômeros que eluem na amostra total, no mesmo tempo de retenção que os triglicerídeos não alterados.

3.- Podem-se quantificar, igualmente, os diglicerídeos, que na amostra total se sobrepõem ao pico majoritário dos triglicerídeos.

#### 4.1.2.- Determinação de $\alpha$ -tocoferol

Uma outra maneira de monitorar a qualidade dos óleos durante o processo de fritura é determinando a concentração de antioxidantes nos óleos, sobretudo, dos tocoferóis, os quais são utilizados para prevenir a autooxidação, melhorando sua estabilidade. Para determinação do  $\alpha$ -tocoferol utiliza-se a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), de acordo com o item 3.2.9..

Os tocoferóis são produtos de grande importância sob dois pontos de vista: como antioxidantes naturais retardam o desenvolvimento da alteração oxidativa, sendo interessante conhecer suas modificações e sua possível ação positiva no processo de fritura. Por outra parte, seu conteúdo final deve ter uma influência sobre a posterior conservação do produto frito.

A Tabela 11 apresenta resultados quantitativos de  $\alpha$ -tocoferol, obtidos mediante CLAE, para amostras de OG e OGAO originais e alterados após 6 horas de fritura descontínua, com e sem DMPS. Também estão apresentados os limites de confiança obtidos a partir de quatro determinações, independentes em cada caso.

Da mesma forma aos resultados apresentados no item 4.1.1., os valores de  $tS_x$  correspondem a um nível de confiança de 95% e três graus de liberdade ( $t = 3,18$ ). Observa-se que a reprodutibilidade das determinações é elevada, indicando que a análise por meio de CLAE é muito precisa. Verifica-se, também, que o coeficiente de variação (CV) é inferior a 3%, inclusive para as amostras que apresentam teores da ordem de 100 mg/kg. É de grande relevância destacar que a precisão obtida é algo superior àquela encontrada para a repetibilidade pela Norma Standard da IUPAC (1992a). Isso se deve à realização da determinação com um injetor automático, o qual permite obter uma curva de calibração para cada grupo de amostras, conseqüentemente, gerando um aumento na precisão devido às pequenas flutuações na faixa de resposta do detector.

**TABELA 11.- Precisão da determinação do teor de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg) em óleos originais e de fritura descontínua (CLAE).**

Ensaio	OGAO (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS (6h)	OG (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	642	n.d.	526	590	95	533
2	632	n.d.	564	610	98	560
3	654	n.d.	539	600	95	542
4	674	n.d.	552	613	93	529
$\bar{x}$	650	-	545	603	95	541
$S_x$	18,1	-	16,4	10,4	2,1	13,8
CV(%)	2,8	-	3,0	1,7	2,2	2,6
$tS_x$	57,4	-	52,1	33,2	6,6	43,8

Não detectado (n.d.)

Média ( $\bar{x}$ )

Desvio padrão dos dados ( $S_x$ )

Coefficiente de variação (CV)

Limite de confiança ( $tS_x$ )

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

A Figura 6 ilustra o cromatograma obtido para a determinação quantitativa de  $\alpha$ -tocoferol em uma amostra de OGDMPs, após 6 horas de fritura descontínua. O primeiro pico se atribui à pequena parte residual da gordura, a qual apresenta alguma fluorescência; enquanto que, o pico maior corresponde a um nível de  $\alpha$ -tocoferol de 533 ppm.

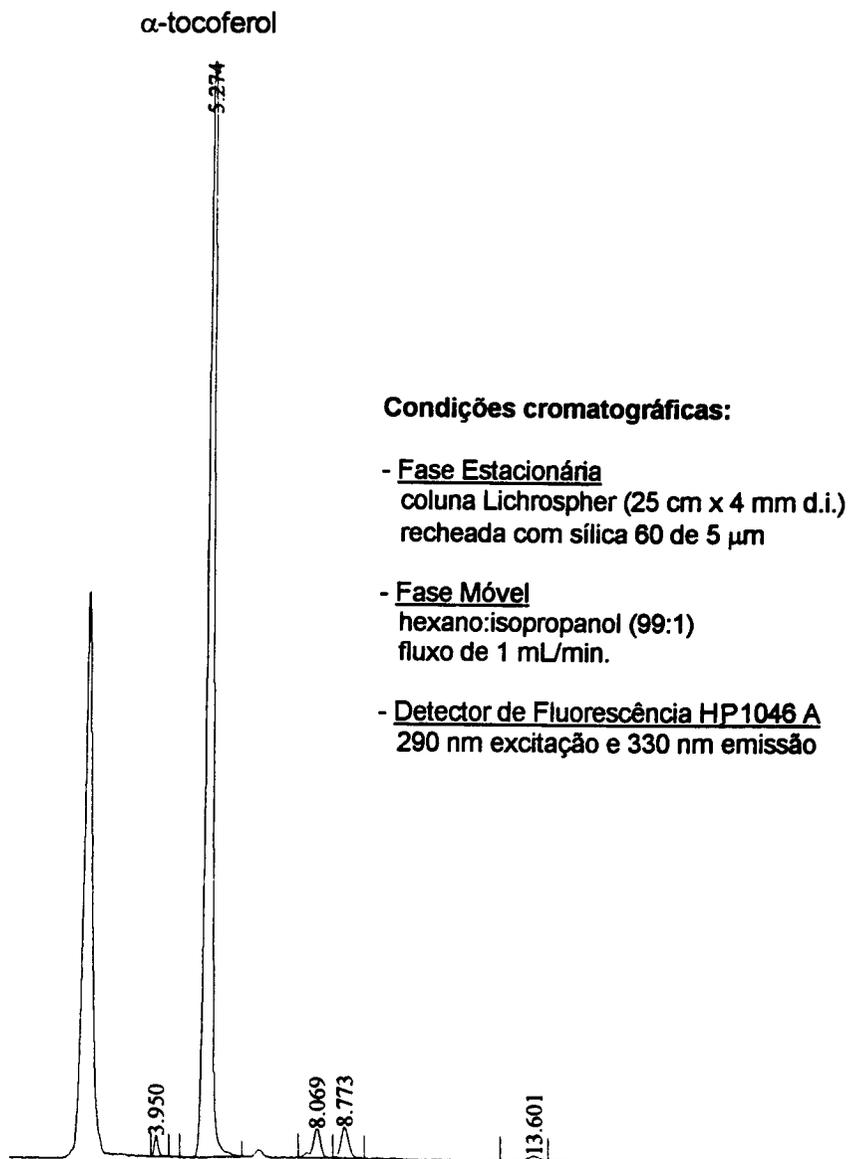


FIGURA 06.- Determinação quantitativa de  $\alpha$ -tocoferol por (CLAE).

### 4.1.3.- Determinação da resistência à oxidação

A estabilidade oxidativa é um parâmetro importante para a avaliação da qualidade dos óleos e gorduras, pois proporciona uma boa estimativa da susceptibilidade dos mesmos à degeneração autooxidativa. Neste estudo, a determinação da estabilidade oxidativa dos óleos se faz pelo Método Rancimat, o qual se baseia na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação, desenvolvido por LÄUBLI & BRUTTEL (1986).

Neste estudo, cujo objetivo é conhecer o comportamento do óleo de girassol no processo de fritura, a determinação da estabilidade à oxidação constitui um complemento fundamental à quantificação de tocoferóis para estimar a susceptibilidade à oxidação do produto frito, o qual será submetido à conservação.

Na Tabela 12 encontram-se os valores das determinações da estabilidade oxidativa obtidas pelo método Rancimat, assim como os valores médios ( $\bar{x}$ ), os desvios padrão dos dados ( $S_x$ ) e limites de confiança ( $tS_x$ ) para amostras de OG e OGAO originais e alterados após 6 horas de fritura descontínua, com e sem DMPS, em quatro repetições. Os coeficientes de variação (CV) têm valores muito aceitáveis (< de 3%) para as amostras que ainda conservam alguma estabilidade e, ademais, em todos os casos, os limites de confiança são inferiores a 1 hora, independentemente da estabilidade da amostra, o que indica um alto grau de precisão nas condições utilizadas. Observa-se que os valores de  $tS_x$  correspondem a um nível de confiança de 95% e três graus de liberdade ( $t = 3,18$ ).

A Figura 7 mostra os gráficos da estabilidade oxidativa frente ao tempo, em horas, obtidos por Rancimat a 100°C e fluxo de 20 L/h para amostras de OGAO e OG, originais e alteradas após 6 horas de fritura descontínua, com e sem DMPS, em duas das repetições. Observa-se que os valores obtidos para as amostras originais encontram-se dentro dos limites normais de qualidade para os óleos de girassol convencional e com alto teor de ácido oléico e as diferenças entre os mesmos estão relacionadas com seu grau de insaturação.

### 4.2.- Termoxidação em ausência de alimentos

Nesta secção desenvolveu-se uma avaliação geral das variáveis mais importantes no processo de fritura, com base nos estudos de termoxidação. Foram estabelecidas as seguintes variáveis: grau de insaturação da gordura, presença ou não de aditivo, temperatura, relação S/V, tempo e tipo de aquecimento.

Uma das principais razões para a escolha deste tipo de tratamento, que consiste em aquecer a gordura a elevada temperatura, em ausência de alimentos, sem evitar a ação do oxigênio atmosférico, deve-se à maior facilidade de controle das variáveis em um processo tão complexo, onde o alimento introduz mudanças difíceis de serem avaliadas. A solubilização de componentes lipídicos do alimento no banho de fritura, a modificação da relação superfície/volume devido à absorção da gordura pelo alimento, a modificação da temperatura no banho devido à diferença de temperatura banho/alimento, característicos do processo de fritura, são difíceis de serem mantidos em experimentos repetidos. Ao contrário, a utilização de estufas com bom controle de temperatura permite a preparação simultânea de um elevado número de amostras em condições praticamente idênticas. Além disso, em condições de temperatura e tempo similares às do processo de fritura, a distribuição dos compostos característicos da alteração termoxidativa é muito similar à que se encontra em óleos e gorduras constantemente utilizada em fritura.

**TABELA 12.- Precisão da determinação da estabilidade oxidativa (h) em óleos originais e de fritura descontínua.**

Ensaio	OGAO* (0h)	OGAO (6h)	OGAODMPS( 6h)	OG* (0h)	OG (6h)	OGDMPS (6h)
1	21,0	1,5	17,7	8,9	1,7	7,2
2	20,4	0,9	17,2	8,8	1,8	7,2
3	20,6	1,1	17,7	9,3	2,0	7,0
4	21,0	1,3	17,5	8,8	2,1	7,4
$\bar{x}$	20,8	1,2	17,5	9,0	1,9	7,2
$S_x$	0,30	0,26	0,24	0,24	0,18	0,16
CV (%)	1,4	21,7	1,4	2,7	9,5	2,2
$tS_x$	0,95	0,83	0,76	0,76	0,57	0,51

\* as amostras com e sem DMPS apresentam a 0h mesmo Período de Indução

Média ( $\bar{x}$ )

Desvio padrão dos dados ( $S_x$ )

Coefficiente de variação (CV)

Limite de confiança ( $tS_x$ )

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

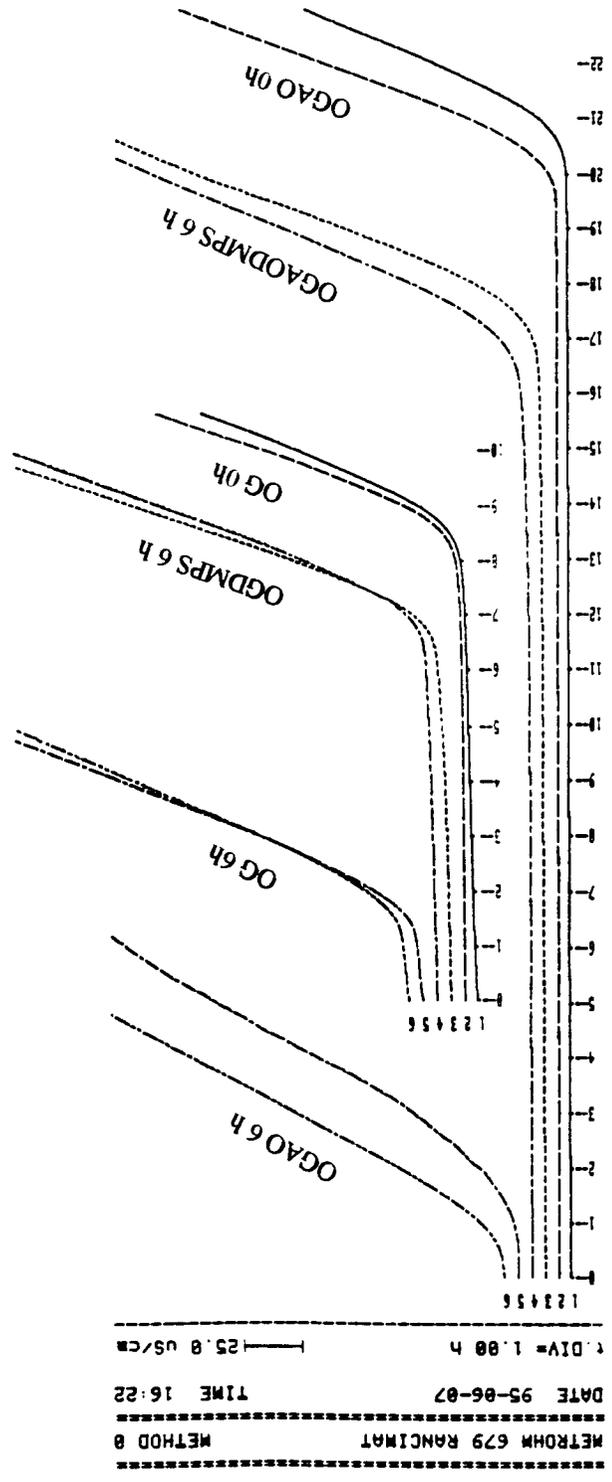


FIGURA 07. - Determinação da estabilidade oxidativa dos óleos pelo Método Rancimat.

Entre as variáveis selecionadas, a influência da temperatura, tempo de aquecimento e relação superfície/volume foram definidas em estudos precedentes, ainda que tenham sido avaliadas de forma independente (GERE, 1982a; 1983a). Igualmente, existe um elevado número de estudos dirigidos a conhecer a influência do grau de insaturação para estabelecer os óleos e gorduras mais adequados para o processo de fritura. A principal dificuldade destes trabalhos é eliminar a influência de variáveis incontroladas, muito especialmente, os componentes menores da fração insaponificável e a qualidade do óleo original dos distintos óleos. Neste trabalho, analisou-se, pela primeira vez, a influência do grau de insaturação partindo de óleos de similar qualidade inicial e fração insaponificável, o que permitiu atribuir as diferenças obtidas ao nível de insaturação. Entre as variáveis selecionadas, a influência da adição de dimetil polisiloxano não foi estudada previamente de forma sistemática e constituiu uma parte fundamental deste estudo. Os resultados práticos de sua utilização variam desde uma ação muito efetiva até um efeito irrelevante, provavelmente, devido à multiplicidade de variáveis do processo de fritura e à existência de interações entre elas. Por isso, selecionou-se também como variável, o tipo de aquecimento, com objetivo de incluir as condições dos ensaios de termoxidação que se realizam em estufa, com toda a massa de óleo à mesma temperatura e as que se dão na fritura real, onde existe uma diferença de temperatura na interface óleo-ar quando comparada com o fundo do recipiente.

#### **4.2.1.- Avaliação da alteração total e da distribuição dos compostos minoritários glicéricos**

Dado o elevado número de ensaios realizados e de variáveis combinadas, as tabelas a seguir foram preparadas da seguinte forma: em cada tabela estão os resultados obtidos das seis amostras utilizadas nestes estudos incluindo três das variáveis de interesse: grau de insaturação, presença ou não de aditivo e o período de aquecimento. As oito tabelas contêm os resultados para as combinações ( $2^3$ ) das outras três variáveis (relação S/V, temperatura e tipo de aquecimento) para cada uma das quais existem dois níveis. Em todos os ensaios utilizou-se um tempo de aquecimento comum de 5 horas. Na Tabela 13 está incluída a composição em compostos polares e compostos menores glicéricos para as amostras originais, que servem de comparação inicial para todas as tabelas restantes. Observa-se que, a fração polar dos óleos originais estão na faixa de 2,9 a 3,3%, valores muito próximos aos encontrados por alguns pesquisadores (DOBARGANES et al., 1984; PÉREZ-CAMINO et al., 1987; CUESTA et al., 1991), o que significa que se trata de óleos não alterados e, portanto, de boa qualidade. Segundo LUMLEY (1988), a percentagem de compostos polares em um óleo sem uso deve estar compreendido entre 0,4 a 6,4.

Nas Tabelas 13 a 20, estão apresentados os resultados quantitativos obtidos para todas as amostras de óleos utilizados no estudo de termoxidação em placa e estufa. Na primeira coluna estão os resultados provenientes da primeira separação mediante cromatografia em coluna de sílica e as demais indicam a distribuição de compostos polares em grupos de diferentes pesos moleculares, quantificados por meio de cromatografia líquida de exclusão.

As Tabelas 13 a 16 mostram a avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos, com e sem DMPS, alterados em placa às temperaturas de 170 e 180°C e relações S/V de 0,5 e 1,0  $\text{cm}^{-1}$ , por diferentes períodos de aquecimento (4.2.1.1), enquanto que, as Tabelas de 18 a 21 apresentam, nestas mesmas condições, as alterações em estufa (4.2.1.2.).

#### 4.2.1.1.- Termoxidação em placa

Em outros estudos de termoxidação foram avaliadas a fundo propriedades físico-químicas como a viscosidade/índice de refração e índice de peróxidos, relacionadas com a polimerização e oxidação, respectivamente. Entretanto, a avaliação analítica das amostras realizadas mediante estes índices analíticos não permitia conhecer objetivamente a alteração real das amostras (PÉREZ-CAMINO et al., 1988b; MÁRQUEZ-RUIZ, 1989). Neste estudo, a quantificação de compostos da alteração permite constatar que a diferença da alteração é enorme quando se avalia diretamente o teor de compostos de alteração.

Os tempos de aquecimento foram selecionados, levando-se em conta os valores das variáveis temperatura, relação superfície/volume com o objetivo de obter alterações similares às que se encontram nas gorduras de frituras. Em geral, a regulamentação européia estabelece, para gorduras de frituras destinadas ao consumo humano, uma alteração de 25% de compostos polares totais. Os valores obtidos nestes ensaios são, em algumas amostras, superiores ao dobro do limite permitido, ainda que tais valores possam ser encontrados sem dificuldades em amostras de óleos de fritura coletados pelos Serviços de Inspeção dos Alimentos. Em todos os ensaios utilizou-se um tempo de aquecimento comum de 5 horas.

A avaliação da alteração total (% compostos polares), apresentada nas Tabelas 13 a 16, mostra sem nenhuma dúvida, a enorme influência da adição de 2 mg/kg de aditivo aos óleos de girassol. Em todos os casos, isto é, independentemente das variáveis restantes, as quantidades de compostos de alteração são de três a quatro vezes superiores nas amostras sem aditivos. Por exemplo, na Tabela 13 pode-se observar facilmente que a adição do DMPS tem um efeito de proteção tão elevado que depois de 20 horas de aquecimento obtêm-se valores inferiores aos obtidos para 5 horas em que não existe aditivo. Estes resultados estão consistentes com estudos prévios desenvolvidos por vários pesquisadores (ROCK et al., 1967; FREEMAN et al., 1973; KUSAKA et al., 1984b; OHTA et al., 1987), onde constataram que o silicone apresentou um efeito protetor quando o óleo foi submetido a um tratamento termoxidativo em placa. Estes autores concluíram que tal efeito é devido à formação de uma monocamada de silicone entre a superfície óleo-ar. Algumas hipóteses foram atribuídas para explicar o modo de ação desta monocamada. A mais simples é que esta forma uma barreira física evitando a penetração do oxigênio no óleo. É mais provável que a oxidação normalmente se dê na interface óleo-ar, e que o silicone apresente uma superfície relativamente inerte à atmosfera. Supõe-se também, que o silicone atue, até certo ponto, como um antioxidante que se oxida por um mecanismo iônico e, portanto, inibe a propagação das cadeias de radicais livres. Uma outra alternativa gira em torno de que a monocamada de silicone inibe as correntes de convecção na superfície (FREEMAN et al., 1973). Este efeito foi demonstrado por KUSAKA et al. (1985), quando mediram o tempo entre a adição e o desaparecimento de um pigmento para verificar a influência do silicone sobre as correntes de convecção do óleo de soja. O pigmento permaneceu no óleo com DMPS por um maior período de tempo do que no óleo sem aditivo. Os autores concluíram que o silicone diminuiu lentamente as correntes de convecção no óleo de fritura. A importância das correntes de convecção na oxidação dos óleos aquecidos também foi demonstrada por ROCK & ROTH (1964), quando mostraram que a taxa de oxidação do óleo dependia da taxa e duração das correntes de convecção.

A relação superfície/volume tem também, segundo os resultados obtidos, uma importância muito destacada. Nas condições do processo de fritura o incremento da relação superfície/volume facilita a entrada de oxigênio na massa de óleo, contribuindo para o desenvolvimento da alteração oxidativa (PÉREZ-CAMINO et al., 1988a). Os valores selecionados para as relações S/V 0,5 e 1,0 cm<sup>-1</sup> correspondem a uma altura de óleo de 2 e 1 cm nos béqueres usados, respectivamente. O primeiro valor (0,5 cm<sup>-1</sup>) é normalmente usado na

**TABELA 13.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa à temperatura de 170°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	0	2,9	n.d.	2,1	6,1	14,4	6,4
OGAODMPS	0	2,9	n.d.	2,5	6,8	13,8	5,9
OG/OGAO	0	3,3	n.d.	4,6	9,4	12,8	6,2
OG/OGAODMPS	0	3,1	n.d.	4,0	9,0	11,7	6,3
OG	0	3,2	n.d.	5,5	8,8	11,6	6,1
OGDMPS	0	3,3	n.d.	5,7	9,1	12,0	6,2
OGAO	5	18,0	24,5	65,5	70,9	13,3	5,8
OGAODMPS	5	5,5	2,4	18,2	16,7	12,4	5,3
OG/OGAO	5	19,3	26,1	84,9	66,9	11,6	3,5
OG/OGAODMPS	5	6,7	2,8	26,1	19,2	12,7	6,2
OG	5	22,4	33,4	98,8	69,0	13,8	9,0
OGDMPS	5	6,8	3,7	28,6	19,0	10,0	6,7
OGAO	20	52,2	186,4	138,8	176,9	13,1	6,8
OGAODMPS	20	14,9	22,5	56,9	48,6	14,3	6,7
OG/OGAO	20	51,8	198,4	157,0	148,1	12,4	4,1
OG/OGAODMPS	20	16,6	21,7	76,9	50,5	12,1	4,8
OG	20	56,8	234,0	170,9	142,6	10,8	9,7
OGDMPS	20	18,4	28,5	90,5	49,3	10,1	5,6

Período de aquecimento(\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 14.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa à temperatura de 170°C e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	5	30,8	66,8	105,6	114,9	13,6	7,1
OGAODMPS	5	8,3	6,5	31,2	28,6	13,1	4,7
OG/OGAO	5	36,5	114,6	109,5	125,5	11,7	3,7
OG/OGAODMPS	5	10,4	8,2	47,0	32,7	11,5	4,6
OG	5	38,7	100,6	159,1	110,6	10,5	6,2
OGDMPS	5	11,6	9,4	57,3	34,1	10,0	5,2
OGAO	10	51,3	170,8	141,1	181,7	13,2	6,2
OGAODMPS	10	14,3	16,9	56,5	51,2	14,0	4,4
OG/OGAO	10	55,1	208,8	137,8	189,3	11,8	3,3
OG/OGAODMPS	10	19,0	28,5	86,1	58,7	12,2	4,6
OG	10	59,9	246,2	179,7	158,3	10,6	4,2
OGDMPS	10	20,2	28,3	98,6	60,2	10,3	4,6

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 15.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa à temperatura de 180°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	2,5	11,7	12,2	41,9	45,5	12,5	4,9
OGAODMPS	2,5	5,0	1,3	14,0	15,1	14,5	5,1
OG/OGAO	2,5	13,2	13,5	58,5	44,9	10,4	4,7
OG/OGAODMPS	2,5	8,2	2,9	30,0	26,2	16,0	6,9
OG	2,5	7,1	3,5	32,0	20,5	9,9	5,1
OGDMPS	2,5	5,9	2,3	24,8	16,8	9,9	5,2
OGAO	5	22,7	33,4	79,9	95,3	14,1	4,3
OGAODMPS	5	6,7	3,5	23,4	21,0	13,8	5,3
OG/OGAO	5	25,4	45,5	106,2	85,6	11,4	5,3
OG/OGAODMPS	5	8,9	6,1	38,4	25,3	13,1	6,1
OG	5	15,1	15,7	74,0	46,7	9,8	4,8
OGDMPS	5	8,9	5,1	42,4	25,2	10,5	5,8

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 16.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em placa à temperatura de 180°C e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	2,5	21,8	33,1	79,1	87,7	13,7	4,4
OGAODMPS	2,5	7,0	3,9	24,4	22,6	13,9	5,2
OG/OGAO	2,5	22,7	36,0	94,8	80,6	11,1	4,5
OG/OGAODMPS	2,5	8,2	5,2	34,5	24,3	12,1	5,9
OG	2,5	21,4	27,0	101,0	70,0	10,9	5,1
OGDMPS	2,5	8,9	5,4	41,0	26,1	10,7	5,8
OGAO	5	38,6	98,4	115,8	144,8	19,3	7,7
OGAODMPS	5	10,9	9,8	42,1	37,8	13,8	5,5
OG/OGAO	5	41,8	127,9	140,9	133,8	11,7	3,7
OG/OGAODMPS	5	13,2	14,7	58,3	39,2	12,4	7,4
OG	5	40,8	119,8	151,7	121,1	10,3	5,1
OGDMPS	5	14,6	14,6	71,5	43,8	10,8	5,3

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

fritura doméstica ( $0,3 - 0,6 \text{ cm}^{-1}$ ), ou seja, em fritadeira, enquanto que o segundo é um valor típico da fritura em frigideira. Como se observa nas primeiras Tabelas (13 e 14), as quais diferem na relação superfície/volume, é interessante comprovar que a  $170^\circ\text{C}$  com o incremento da relação S/V de  $0,5$  a  $1,0 \text{ cm}^{-1}$ , obtêm-se valores muito similares para 20 e 10 horas de aquecimento, respectivamente. Igualmente, nas Tabelas 15 e 16, os valores obtidos para 5 e 2,5 horas a  $180^\circ\text{C}$  são praticamente idênticos nas relações S/V de  $0,5$  e  $1,0 \text{ cm}^{-1}$ . Estes estudos são de grande interesse, uma vez que a relação S/V mantém-se constante durante todo o período de aquecimento. Já em relação ao processo de fritura descontínua, a relação S/V vai aumentando lentamente devido à perda do óleo do banho que se incorpora ao alimento submetido ao processo. A grande influência na alteração de um aumento da relação S/V indicaria necessidade de efetuar reposições frequentes com óleo fresco para manter a variável em níveis iniciais (PÉREZ-CAMINO et al., 1987).

A influência da temperatura sobre a alteração dos óleos não é relevante. Os valores foram selecionados como os mais representativos entre os utilizados na fritura doméstica e industrial. E como era de se esperar, a alteração aumenta com o incremento da temperatura. Uma comparação pode ser observada nos valores obtidos para 5 horas nas Tabelas 13 e 15, os quais correspondem a uma relação S/V de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  e nas Tabelas 14 e 16 para relação S/V de  $1,0 \text{ cm}^{-1}$ . Com a exceção inexplicada dos resultados obtidos para o óleo de girassol aquecido a  $180^\circ\text{C}$  e relação S/V de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (Tabela 15), obtêm-se maior percentagem de compostos polares em todos os casos, ainda que as diferenças em alguns casos não sejam significativas.

Finalmente, quanto ao grau de insaturação, as diferenças de alteração não são tão claras como corresponderia a sua composição em ácidos graxos e triglicérides. Particularmente, as percentagens de compostos polares tendem a ser muito similares para valores de alteração mais elevados, o que poderia ser explicado em parte, pelos resultados obtidos em outras secções deste estudo (4.2.3. e 4.2.4.).

Com relação à distribuição dos compostos menores glicéricos, conforme Tabelas 13 a 16, é interessante destacar que a mesma depende, fundamentalmente, da percentagem de compostos polares totais. Em primeiro lugar devem-se destacar os teores praticamente constantes de diglicérides e ácidos graxos durante a alteração, o que demonstra a eficiência da técnica utilizada e que está justificada pela ausência de alimento, o qual impede o desenvolvimento das reações hidrolíticas. Por outro lado, a percentagem de compostos de polimerização é tanto mais elevada quanto maior é a percentagem de compostos polares.

Ainda que não se encontrem importantes diferenças na percentagem de compostos polares, relacionadas ao grau de insaturação dos óleos, pode-se observar claramente que, independentemente das variáveis restantes, o grau de insaturação é a variável com maior influência na distribuição dos compostos polares. Para percentagens de compostos polares similares (52,2 e 51,8), o teor de compostos poliméricos é sempre inferior no óleo menos insaturado (Tabela 13). É um aspecto a destacar porque a formação de uma camada de compostos de polimerização é uma maneira importante de interromper a utilização dos óleos polinsaturados em fritura ainda que os teores dos compostos de alteração apresentem-se abaixo do estabelecido pela legislação (DOBARGANES et al., 1989).

#### 4.2.1.2.- Termoxidação em estufa

As Tabelas 17 a 20 mostram os resultados paralelos obtidos em ensaios de termoxidação realizados em estufa. Tais resultados não mostram claramente a influência do DMPS neste tipo de tratamento. Tendo em conta a precisão da determinação, em

**TABELA 17.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em estufa à temperatura de 170°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAODMPS	5	5,5	2,5	17,7	16,2	13,4	5,2
OG/OGAO	5	8,4	4,5	37,4	25,5	11,8	4,8
OG/OGAODMPS	5	8,5	6,1	34,2	26,2	12,8	5,7
OG	5	12,9	10,7	60,6	41,5	11,6	4,6
OGDMPS	5	13,5	14,7	61,6	43,6	10,5	4,6
OGAO	20	21,7	37,3	81,4	78,3	15,2	4,8
OGAODMPS	20	23,6	46,4	85,2	85,5	15,8	2,8
OG/OGAO	20	33,5	89,8	133,3	96,9	12,3	2,7
OG/OGAODMPS	20	36,4	107,7	132,9	108,7	12,1	2,6
OG	20	45,7	160,0	161,3	120,3	11,2	4,1
OGDMPS	20	48,3	158,9	166,2	142,0	11,1	4,8

Período de aquecimento (\*)  
 Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)  
 P-TG: polímeros de triglicerídeos  
 D-TG: dímeros de triglicerídeos  
 TGox: triglicerídeos oxidados  
 DG: diglicerídeos  
 AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 18.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em estufa à temperatura de 170°C e relação SV de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	Dg <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	5	11,9	13,2	44,7	42,4	13,1	5,6
OGAODMPS	5	9,7	7,9	35,7	34,9	14,1	4,4
OG/OGAO	5	15,1	17,1	70,5	47,7	10,9	4,8
OG/OGAODMPS	5	23,0	40,5	93,4	79,8	11,5	4,8
OG	5	25,1	43,4	108,5	82,3	11,0	5,8
OGDMPS	5	26,5	45,8	119,5	82,1	10,9	6,6
OGAO	10	24,0	45,1	88,1	88,1	13,7	5,0
OGAODMPS	10	25,2	45,9	89,2	97,2	15,4	4,3
OG/OGAO	10	30,8	76,1	127,8	86,1	11,2	6,8
OG/OGAODMPS	10	42,2	122,4	140,1	143,1	12,2	4,2
OG	10	46,4	148,5	161,0	140,0	10,3	4,2
OGDMPS	10	49,5	166,3	164,8	148,6	10,8	4,5

Período de aquecimento (\*)  
 Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)  
 P-TG: polímeros de triglicerídeos  
 D-TG: dímeros de triglicerídeos  
 TGox: triglicerídeos oxidados  
 DG: diglicerídeos  
 AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 19.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em estufa à temperatura de 180°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	2,5	5,5	2,8	19,6	18,1	14,1	0,4
OGAODMPS	2,5	4,8	2,0	14,2	14,6	12,5	4,7
OG/OGAO	2,5	6,7	3,6	26,6	21,1	10,5	5,2
OG/OGAODMPS	2,5	8,2	5,5	33,3	26,2	12,0	5,0
OG	2,5	8,5	5,1	37,7	26,1	10,8	5,3
OGDMPS	2,5	8,6	5,8	38,2	26,8	10,1	5,1
OGAO	5	8,3	6,7	31,8	26,0	13,4	5,1
OGAODMPS	5	9,5	7,7	34,7	32,7	14,1	5,8
OG/OGAO	5	9,9	8,4	44,6	30,2	10,7	5,1
OG/OGAODMPS	5	13,7	16,0	56,7	46,6	12,1	5,6
OG	5	14,8	15,8	68,6	48,2	10,2	5,2
OGDMPS	5	16,0	18,7	72,6	52,5	10,9	5,3

Período de aquecimento(\*)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 20.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos alterados em estufa à temperatura de 180°C e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	2,5	7,4	4,1	26,8	24,6	13,8	4,7
OGAODMPS	2,5	5,8	2,9	18,1	18,4	13,4	5,2
OG/OGAO	2,5	9,1	5,5	39,7	29,8	11,2	4,8
OG/OGAODMPS	2,5	12,1	11,1	49,3	43,7	12,1	4,8
OG	2,5	9,9	6,0	44,6	32,9	10,5	5,0
OGDMPS	2,5	13,4	13,0	59,8	45,2	10,5	5,5
OGAO	5	13,3	13,8	50,4	49,1	13,4	6,3
OGAODMPS	5	13,0	13,7	49,0	49,2	13,8	4,3
OG/OGAO	5	15,5	16,6	70,0	49,3	11,2	7,9
OG/OGAODMPS	5	22,0	33,0	86,9	77,7	13,4	9,0
OG	5	21,1	28,7	93,7	67,3	11,4	9,9
OGDMPS	5	27,1	51,8	120,1	81,0	10,8	7,3

Período de aquecimento(\*)  
 Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)  
 P-TG: polímeros de triglicerídeos  
 D-TG: dímeros de triglicerídeos  
 TGox: triglicerídeos oxidados  
 DG: diglicerídeos  
 AGL: ácidos graxos livres

muitos casos não se encontram diferenças significativas entre as amostras com e sem aditivo; enquanto que, em outros, parece existir um efeito pró-oxidante, provocado pelo aditivo. Ambas situações foram descritas previamente (ROCK et al., 1967; KUSAKA et al., 1984b), ainda que não explicadas. Levando-se em consideração o elevado número de amostras analisadas, pode-se destacar:

1) A existência de interação entre as variáveis tipo de aquecimento x aditivo. Os valores de compostos polares obtidos em estufa na presença de aditivo são iguais ou superiores às amostras de óleos sem DMPS, enquanto que apresentam-se em níveis inferiores no aquecimento em placa.

2) Os valores obtidos, quando não existe aditivo, são independentes dos valores das variáveis restantes, muito inferiores aos obtidos em placa em condições similares. Quando existe aditivo, a situação é a inversa. Obtém-se sempre valores mais elevados.

Uma possível explicação aos resultados obtidos pode estar relacionada com a diminuição da solubilidade do oxigênio à temperatura elevada e a inibição de correntes de convecção na estufa onde toda a massa de óleo encontra-se à mesma temperatura. Assim, no aquecimento em placa a existência de um gradiente de temperatura poderia provocar a formação de correntes de convecção e a entrada de oxigênio na massa cuja solubilidade seria elevada à temperatura da interface. Estes resultados encontram-se de acordo com aqueles encontrados por ROCK et al. (1967), nos quais o aditivo apresentou comportamento de antioxidante e de pró-oxidante quando óleos foram aquecidos a 190°C em fritadeira e estufa, respectivamente. Tal comportamento foi atribuído à diferença de temperatura na interface óleo-ar (38°C mais quente na estufa).

Similarmente ao comportamento obtido na termo oxidação em placa, verifica-se pelas Tabelas 17 e 18 que a relação S/V é uma variável de grande influência na termo oxidação em estufa. Observa-se, por exemplo, valores de alteração muito similares para 20 e 10 horas quando a relação S/V varia de 0,5 para 1,0 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

A influência da temperatura sobre a percentagem de compostos polares dos óleos não é de grande relevância neste estudo de termo oxidação. Assim, considerando os valores obtidos para 5 horas nas Tabelas 17 e 19, os quais correspondem a uma relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>, observa-se que a velocidade de alteração das amostras aumenta linearmente com a temperatura. Observa-se que para apenas 10°C de diferença, em condições similares, os resultados obtidos não são significativamente diferentes (Tabelas 18 e 20).

Por último, quanto ao grau de insaturação dos óleos, para todos os resultados de termo oxidação em estufa (Tabelas 17 a 20), observa-se que a alteração aumenta quanto maior é o nível de insaturação dos óleos, para todas as amostras, ou seja, independentemente das variáveis restantes.

Conforme as Tabelas 17 e 18, cuja temperatura de estudo é de 170°C, os resultados mostram claramente o progresso das reações termo oxidativas mediante intenso aumento dos polímeros, dímeros e triglicérides oxidados, com o decorrer do tempo e grau de insaturação, chegando a alcançar mais de 96% no OGDMPs. Dentre os compostos menores glicéricos, os polímeros são os que apresentam maior aumento, tendo como referência as amostras originais (Tabela 13). A participação de compostos de polimerização é tanto mais elevada, quanto maior é a alteração das amostras. Aqui, também não houve reação hidrolítica, uma vez que a umidade não se encontra presente devido à ausência de alimento. Os óleos, de modo geral, parecem ser mais concentrados em dímeros, enquanto que a fração menos abundante parece ser o composto de maior peso molecular.

Resumindo, quanto à distribuição dos compostos menores glicéricos que constituem a fração polar das amostras, verifica-se, de modo geral, que o aumento dos compostos polares totais é essencialmente atribuído aos compostos de maior peso molecular, isto é, polímeros, dímeros e triglicerídeos oxidados, os quais são representantes das alterações térmica e oxidativa. Em contraste, os diglicerídeos e ácidos graxos, os quais são indicativos da alteração hidrolítica, permanecem, praticamente, em níveis originais, uma vez que a umidade não se encontra presente no meio. É importante mencionar ainda, que as variáveis independentes influenciam na alteração das amostras, porém, a referida distribuição depende, sobretudo, da percentagem de compostos polares totais e do tipo de óleo.

No estudo da influência do tipo de aquecimento, placa e estufa, sobre a alteração dos óleos, com e sem DMPS, os resultados mostram que os óleos sem DMPS, aquecidos em placa, apresentam maiores alterações do que aqueles aquecidos em estufa, independentemente das variáveis utilizadas neste estudo. Resultados similares foram encontrados por ROCK et al. (1967) e KUSAKA et al. (1984b). O DMPS exerce um grande efeito protetor em amostras alteradas em placa; enquanto que, quando as amostras são alteradas em estufa, parece exercer um ligeiro efeito pró-oxidativo, independente da temperatura, relação S/V e grau de insaturação. Assim, dentre os óleos utilizados nestes estudos, os resultados mostram um excelente comportamento do OGAO à termo oxidação, independente do tipo de aquecimento.

Os resultados obtidos indicam a complexidade do processo de fritura, a existência de interações entre variáveis e a dificuldade de obter resultados extrapoláveis ou condições muito diferentes das estudadas. O delineamento experimental permite analisar estatisticamente os resultados para definir a influência das variáveis estudadas. O estudo foi realizado com as amostras obtidas após 5 horas de aquecimento e foi desenvolvido no seguinte item.

#### 4.2.1.3.- Análise de variância: influência das variáveis sobre a alteração dos óleos termo oxidados

No estudo da termo oxidação, mais especificamente, considerou-se um experimento fatorial  $2^5$ , esquematizado para determinar os efeitos que certas variáveis exercem sobre a alteração dos óleos termo oxidados a elevadas temperaturas.

FATOR	(-1)	(+1)
A. Temperatura	170°C	180°C
B. Superfície/Volume	0,5 cm <sup>-1</sup>	1,0 cm <sup>-1</sup>
C. Tipo de aquecimento	placa	estufa
D. Aditivo (DMPS)	ausência	presença
E. Tipo de óleo	OGAO	OG

Os resultados para os compostos polares totais (%) foram obtidos de dois níveis de cada variável. O Anexo 1B mostra os resultados dos diferentes ensaios mediante análise de variância realizada utilizando-se os valores obtidos do período de aquecimento de 5 horas, comum a todas as combinações das variáveis.

Obtendo os valores de  $F_{0,05} = 4,49$  para 1 e 16 graus de liberdade, observa-se que, tanto os efeitos principais (B, C, D e E) como as interações BD, BE, CD e CE são significativos em um nível de 5%. Uma vez que somente os efeitos principais e as interações entre duas variáveis apresentam efeitos significativos em nível de 0,05 de probabilidade, o Anexo 1B inclui como fontes de variação apenas os efeitos principais (A, B, C, D e E) e as interações de

segunda ordem, deixando o restante como resíduo. Pode-se dizer desta análise que as variações tanto na relação S/V, como no tipo de aquecimento, presença ou ausência de aditivo e grau de insaturação afetam a alteração dos óleos termoxidados. Dentre os efeitos principais, a relação S/V e presença ou ausência de DMPS, são os mais significativos, representando 22,4 e 21,3% da variação total, respectivamente. Isso significa que são as variáveis que mais afetam o teor de compostos polares totais; dado que, a alteração aumenta à medida que incrementa a relação S/V e a presença de aditivo exerce um grande efeito protetor nas amostras alteradas em placa. Já, dentre todas as fontes de variação, a interação com dois fatores (CD) é a mais significativa, indicando, com isso, que as variáveis tipo de aquecimento e presença ou ausência de aditivo influenciam enormemente na alteração dos óleos quando estão interagidas, representando 26% da variação total. Esta interação é explicada principalmente pela enorme influência protetora que o aditivo exerce na alteração dos óleos quando expostos em placa, o que não ocorre quando aquecidos em estufa, e que pode ser evidenciada quando são comparados os valores médios dos compostos polares totais das amostras sem e com DMPS (28,4 e 9,2%), o que representa uma redução de 68% quando se usa o DMPS (dados apresentados no Anexo 1A).

A interação CE ocorre, possivelmente, devido à maior influência exercida pelo grau de insaturação para óleos alterados em estufa, cujos valores médios dos compostos polares totais para OGAO e OG são de 9,6 e 19,6%, respectivamente, o que representa um aumento de 105%. Por outro lado, esta interação se justifica também, pela influência do tipo de aquecimento sobre o OGAO, cujos valores médios dos compostos polares totais para este óleo são de 17,7 e 9,6% quando submetido em placa e estufa, respectivamente, o que representa uma redução nesta alteração de 46% quando se usa estufa.

Quanto à interação BD, observa-se que existe uma grande influência tanto da variável relação S/V como da presença ou ausência de DMPS. Quando ocorre uma variação da relação S/V de 0,5 para 1,0  $\text{cm}^{-1}$  nos óleos sem DMPS, verificam-se valores médios de compostos polares totais de 15,0 e 28,8%, respectivamente, o que corresponde a um aumento de 93% na alteração dos mesmos. Em se tratando de óleos com DMPS, quando aumenta a relação S/V ocorre um aumento na alteração de apenas 68%, ou seja, um aumento bem menor. As amostras alteradas com uma relação S/V = 1,0  $\text{cm}^{-1}$ , sem e com DMPS, apresentam valores médios de compostos polares de 28,8 e 15,2%, o que equivale a uma redução de 47%.

Finalmente, a interação BE pode ser explicada devido a uma maior influência da relação S/V quando comparada com o grau de insaturação dos óleos. A variação do nível de S/V de 0,5 para 1,0  $\text{cm}^{-1}$  em OGAO, cujos valores médios dos compostos polares são 10,2 e 17,1%, respectivamente, corresponde a um aumento na alteração de 67%, enquanto que, para o OG, os valores médios dos compostos polares são 13,8 e 25,7%, representando um maior aumento na alteração (86%), devido ao seu maior grau de insaturação.

#### **4.2.2.- Avaliação do teor de antioxidante natural e estabilidade oxidativa**

Os dados aqui apresentados se referem à termoxidação em placa e estufa englobando as Tabelas de 21 a 28. Esta série de tabelas foi preparada, devido ao elevado número de ensaios realizados e à combinação das variáveis envolvidas nos tratamentos, da seguinte forma: em cada tabela estão os resultados obtidos das seis amostras utilizadas nestes estudos, incluindo três das variáveis de interesse: grau de insaturação, presença ou não de aditivo e o período de aquecimento. As oito tabelas contêm os resultados para as combinações ( $2^3$ ) das outras três variáveis (relação S/V, temperatura e tipo de aquecimento) para cada uma das quais existem dois níveis. Tais resultados estão expressos em teor de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg) e estabilidade oxidativa (horas). Para facilitar a discussão dos resultados está incluída na primeira

coluna a percentagem total de compostos polares. Os valores de estabilidade estão expressos pelo período de indução. Somente nos casos em que as amostras não obtiveram o período de indução, por falta de estabilidade, foi incluído entre parênteses o valor correspondente ao da segunda avaliação, registrado automaticamente pelo equipamento (dado quando a distância perpendicular à base inicial da curva é de 25 microsiemens/cm). Além disso, pode-se observar que não existem resultados para os períodos de aquecimento inferiores obtidos para cada tabela. Nestes casos, não existia suficiente quantidade de amostra para realizar a determinação. Isso se explica devido a que cada tabela é consequência de um mesmo ensaio, onde se tomava uma pequena amostra (2 gramas) a um ponto intermediário- 2,5 ou 5 horas- e o aquecimento continuava até atingir o período de tempo final selecionado, ou seja, 5, 10 ou 20 horas.

Os valores de  $\alpha$ -tocoferol e da estabilidade oxidativa correspondentes às amostras iniciais encontram-se incluídos na Tabela 21, destinada à comparação inicial para todas as tabelas restantes. Observa-se que concentrações de  $\alpha$ -tocoferol são similares para as amostras iniciais, enquanto que a concentração de antioxidante natural para a mistura a 50% de ambos óleos é, aproximadamente, o valor médio dos valores para os óleos de girassol convencional e de alto teor em ácido oléico. A estabilidade da mistura aproxima-se à do óleo mais insaturado, o que demonstra a importância da composição em ácidos graxos na evolução da alteração oxidativa.

#### 4.2.2.1.- Termoxidação em placa

As Tabelas 21 a 24 apresentam os valores obtidos dos óleos quando submetidos à termoxidação em placa, sob temperaturas de 170 e 180°C e relações S/V de 0,5 e 1,0 cm<sup>-1</sup>, por diferentes períodos de tempo.

Nota-se, conforme Tabelas 21 e 22, uma perda de  $\alpha$ -tocoferol com o decorrer do tempo de aquecimento e com o aumento da relação S/V e que os óleos mais insaturados retêm uma maior quantidade deste antioxidante. Porém, em se tratando das amostras sem DMPS, há, praticamente, uma perda total. O DMPS parece proteger o  $\alpha$ -tocoferol, atuando em sinergismo. Assim, estes resultados estão consistentes com vários estudos inerentes ao comportamento sinergista de silicone com diferentes antioxidantes, os quais têm sido largamente aplicados em óleos de frituras (RHEE, 1978; SAKATA et al., 1985; FRANKEL et al., 1985; YAN & WHITE, 1991; TIAN & WHITE, 1994).

Em geral, o nível de  $\alpha$ -tocoferol depende do nível da alteração dos óleos, ou seja, da percentagem dos compostos polares totais. Parece existir diferenças entre os óleos; o mais insaturado retém  $\alpha$ -tocoferol até valores de compostos polares mais elevados e vice-versa. Verifica-se, por exemplo, que quantidades de  $\alpha$ -tocoferol são perdidas antes em OGAO e que a partir de cerca de 11,7% de compostos polares já se encontra totalmente desprotegido; enquanto que, com 15% de alteração, o OG conserva, todavia, mais de 300 mg/kg deste antioxidante (Tabela 23). Isso pode explicar, em parte, as pequenas diferenças ou as inversões das alterações que se encontram em alguns ensaios.

A estabilidade oxidativa para os óleos estudados diminui com o tempo de aquecimento e é praticamente perdida nas amostras sem DMPS nas duas condições de aquecimento, conforme mostram os resultados tabelados. Observa-se, também, que a estabilidade oxidativa está estreitamente relacionada com o teor de compostos polares totais. Assim, amostras com maior nível de alteração apresentam menor estabilidade oxidativa.

**TABELA 21.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa à temperatura de 170°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	0	2,9	650	20,8
OGAODMPS	0	2,9	654	19,9
OG/OGAO	0	3,3	627	10,0
OG/OGAODMPS	0	3,1	634	11,3
OG	0	3,2	603	9,0
OGDMPS	0	3,3	598	8,0
OGAO	5	18,0	n.d.	
OGAODMPS	5	5,5	485	
OG/OGAO	5	19,3	tr.	
OG/OGAODMPS	5	6,7	509	
OG	5	22,4	10	
OGDMPS	5	6,8	531	
OGAO	20	52,2	n.d.	(1,1)
OGAODMPS	20	14,9	159	7,7
OG/OGAO	20	51,8	n.d.	(0,8)
OG/OGAODMPS	20	16,6	309	6,5
OG	20	56,8	n.d.	(0,9)
OGDMPS	20	18,4	335	4,6

Período de aquecimento (\*)

Traço (tr.)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 22.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa à temperatura de 170°C e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	5	30,8	n.d.	
OGAODMPS	5	8,3	214	
OG/OGAO	5	36,5	n.d.	
OG/OGAODMPS	5	10,4	353	
OG	5	38,7	n.d.	
OGDMPS	5	11,6	378	
OGAO	10	51,3	n.d.	(0,8)
OGAODMPS	10	14,3	32	3,3
OG/OGAO	10	55,1	n.d.	(0,9)
OG/OGAODMPS	10	19,0	131	3,5
OG	10	59,9	n.d.	(0,6)
OGDMPS	10	20,2	193	2,8

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 23.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa à temperatura de 180°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	2,5	11,7	tr.	
OGAODMPS	2,5	5,0	520	
OG/OGAO	2,5	13,2	26	
OG/OGAODMPS	2,5	8,2	577	
OG	2,5	7,1	504	
OGDMPS	2,5	5,9	527	
OGAO	5	22,7	n.d.	(1,1)
OGAODMPS	5	6,7	361	14,8
OG/OGAO	5	25,4	n.d.	(0,9)
OG/OGAODMPS	5	8,9	460	9,0
OG	5	15,1	305	3,6
OGDMPS	5	8,9	485	6,8

Período de aquecimento (\*)

Traço (tr.)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 24.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em placa à temperatura de 180°C e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	2,5	21,8	n.d.	
OGAODMPS	2,5	7,0	438	
OG/OGAO	2,5	22,7	n.d.	
OG/OGAODMPS	2,5	8,2	426	
OG	2,5	21,4	110	
OGDMPS	2,5	8,9	485	
OGAO	5	38,6	n.d.	0,5
OGAODMPS	5	10,9	179	9,5
OG/OGAO	5	41,8	n.d.	0,9
OG/OGAODMPS	5	13,2	189	5,8
OG	5	40,8	n.d.	(0,9)
OGDMPS	5	14,6	292	5,4

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

As perdas de  $\alpha$ -tocoferol ocorrem durante o processo termoxidativo e com o aumento da relação S/V, porém há uma maior retenção de  $\alpha$ -tocoferol em amostras de OG quando se compara com as demais amostras de diferentes composições, independentemente da presença ou ausência de DMPS. Verifica-se, por exemplo, que o teor de antioxidante é reduzido substancialmente em OGAO; enquanto que, em OG, 83,6% e 18,4% do teor de  $\alpha$ -tocoferol original foram retidos após 2,5 horas de aquecimento, conforme Tabelas 23 e 24, respectivamente, demonstrando a grande influência da variável relação S/V sobre a perda de antioxidante nos óleos. Tais resultados parecem corroborar com vários autores (YUKI & ISHIKAWA, 1976; YOSHIDA et al., 1990; YOSHIDA et al., 1991; KAJIMOTO et al., 1991), os quais sugeriram que a estabilidade térmica de tocoferóis em óleos aquecidos a 180°C é maior em óleos com maior índice de iodo. Estes autores supuseram que os hidroperóxidos formados em óleos altamente insaturados durante o aquecimento decompunham-se rapidamente antes de reagirem com tocoferóis.

As amostras com DMPS e com menor relação S/V são mais estáveis do ponto de vista oxidativo. A estabilidade oxidativa parece ser dependente do nível de compostos polares totais, ou seja, diminui quanto maior é a alteração do óleo.

Analisando a influência da temperatura sobre a alteração dos óleos, observa-se pelos resultados, Tabelas 21 a 24, que todos os óleos apresentam maiores alterações quando submetidos à maior temperatura, independente da presença ou não de DMPS. De uma maneira geral, observa-se que o DMPS apresenta um grande efeito protetor nos óleos aquecidos em placa, independente das variáveis em estudo: relação S/V, grau de insaturação, tempo e temperatura. Observam-se maiores retenções de  $\alpha$ -tocoferol em amostras com DMPS, sobretudo em amostras mais insaturadas, em ambas temperaturas.

#### 4.2.2.2.- Termoxidação em estufa

As Tabelas 25 a 28 apresentam os resultados expressos em porcentagem de compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade dos óleos quando submetidos à termoxidação em estufa, a temperaturas de 170 e 180°C e relações S/V de 0,5 e 1,0 cm<sup>-1</sup>, por um período de até 20 horas.

De modo geral, comportamento contrário àquele encontrado em placa foi obtido, quando experimentos foram conduzidos nas mesmas condições, porém em estufa. O DMPS apresenta um efeito negativo em óleos aquecidos em estufa, independente das variáveis envolvidas: relação S/V, grau de insaturação, tempo. Porém, um comportamento contrário observa-se em OGAO.

Conforme dados apresentados na Tabela 26, observa-se que  $\alpha$ -tocoferol é perdido com o decorrer do tempo de aquecimento, mas não parece claro quanto ao grau de insaturação (Tabela 26). Amostras com DMPS apresentam menor teor de  $\alpha$ -tocoferol, devido aos seus maiores níveis de alteração, exceto para OGAO (Tabelas 25 e 26). Porém, observa-se, pela Tabela 26, maiores retenções em amostras mais insaturadas (OG) que em amostras menos insaturadas (OGAO), após 5 horas de aquecimento.

A partir de 10 horas de aquecimento, o que corresponde a alterações acima de 25% de compostos polares, já é evidente a perda da estabilidade por completo, a qual é justificada pela intensa formação de compostos característicos da alteração termoxidativa e perda total de antioxidante (Tabela 26).

**TABELA 25.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa à temperatura de 170°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	5	5,4	355	
OGAODMPS	5	5,5	374	
OG/OGAO	5	8,4	284	
OG/OGAODMPS	5	8,5	219	
OG	5	12,9	166	
OGDMPS	5	13,5	131	
OGAO	20	21,7	n.d.	(1,3)
OGAODMPS	20	23,6	n.d.	(1,5)
OG/OGAO	20	33,5	n.d.	(1,2)
OG/OGAODMPS	20	36,4	n.d.	(1,1)
OG	20	45,7	n.d.	(0,8)
OGDMPS	20	48,3	n.d.	0,9

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 26.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa à temperatura de 170°C e relação SV de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	5	11,9	tr.	
OGAODMPS	5	9,7	65	
OG/OGAO	5	15,1	61	
OG/OGAODMPS	5	23,0	11	
OG	5	25,1	20	
OGDMPS	5	26,5	18	
OGAO	10	24,0	n.d.	(1,2)
OGAODMPS	10	25,2	n.d.	(1,7)
OG/OGAO	10	30,8	n.d.	(0,8)
OG/OGAODMPS	10	42,2	n.d.	(0,8)
OG	10	46,4	n.d.	(0,8)
OGDMPS	10	49,5	n.d.	(0,7)

Período de aquecimento (\*)

Traço (tr.)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 27.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa à temperatura de 180°C e relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	2,5	5,5	430	
OGAODMPS	2,5	4,8	381	
OG/OGAO	2,5	6,7	461	
OG/OGAODMPS	2,5	8,2	285	
OG	2,5	8,5	325	
OGDMPS	2,5	8,6	280	
OGAO	5	8,3	195	8,8
OGAODMPS	5	9,5	150	7,9
OG/OGAO	5	9,9	335	4,9
OG/OGAODMPS	5	13,7	110	3,7
OG	5	14,8	145	2,6
OGDMPS	5	16,0	120	2,6

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 28.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos alterados em estufa à temperatura de 180°C e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	2,5	7,4	166	
OGAODMPS	2,5	5,8	250	
OG/OGAO	2,5	9,1	269	
OG/OGAODMPS	2,5	11,3	125	
OG	2,5	9,9	215	
OGDMPS	2,5	13,0	165	
OGAO	5	13,3	n.d.	(1,3)
OGAODMPS	5	13,0	n.d.	2,3
OG/OGAO	5	15,5	22	1,1
OG/OGAODMPS	5	22,0	n.d.	0,7
OG	5	21,1	33	(1,2)
OGDMPS	5	26,9	n.d.	(0,9)

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG/OGAO: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico

OG/OGAODMPS: óleo de girassol / óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

As Tabelas 27 e 28 indicam que  $\alpha$ -tocoferol é perdido com o tempo de aquecimento e com o aumento da relação S/V. A correlação com o grau de insaturação não é conclusiva. De modo geral, amostras com DMPS retêm menor quantidade deste antioxidante independente do tempo, com exceção do óleo de menor insaturação (OGAO) (Tabela 28).

Por outro lado, a influência da temperatura sobre a perda de antioxidante nos óleos não é de grande relevância neste estudo de termoxidação. Para os valores obtidos para 5 horas nas Tabelas 25 e 27, os quais correspondem a uma relação S/V de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se que a perda de antioxidante aumenta com o incremento da temperatura. Porém, existe uma baixa influência para uma diferença de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  e ainda, em certos casos, alguns valores são similares.

Pode-se concluir que o  $\alpha$ -tocoferol é perdido em amostras sem DMPS quando aquecidas em placa. Com relação às amostras com DMPS, as alteradas em placa retêm maior quantidade de antioxidante quando comparadas com as alteradas em estufa. Verifica-se, também, uma maior retenção de  $\alpha$ -tocoferol em óleos mais insaturados. Por outro lado, amostras sem DMPS alteradas em estufa retêm mais antioxidante quando comparadas com aquelas sem DMPS alteradas em placa.

O aspecto mais interessante a destacar neste ponto é que o nível de antioxidante natural remanescente depende do grau de insaturação do óleo de girassol. Pode-se observar nas 8 tabelas apresentadas que o  $\alpha$ -tocoferol é perdido no óleo de girassol de alto teor de ácido oléico para percentagem de compostos polares menor de 15%; enquanto que, no caso do óleo de girassol convencional é da ordem de 25%.

A Figura 8 mostra os valores de compostos polares e  $\alpha$ -tocoferol para todos os valores do antioxidante superiores a zero. A correlação global encontrada (0,74) aumenta significativamente quando separam os valores correspondentes aos três óleos. A Figura 9 mostra as retas obtidas para os distintos óleos e no Anexo 2 encontram-se os parâmetros mais significativos das mesmas. Em todos os casos são obtidas correlações significativas conforme indicam os valores de F, obtidos mediante análise de variância.

Paralelamente, os valores da estabilidade explicam os resultados obtidos. Está comprovado que os valores de  $\alpha$ -tocoferol são muito baixos quando se alcança o período de indução (JORGE et al., 1995), o que justifica a perda da estabilidade de todas as amostras, cujos valores de  $\alpha$ -tocoferol encontram-se já a níveis de traços. Além disso, a conclusão mais importante obtida desta secção é que a alteração dos óleos de fritura apresenta grande influência sobre a posterior conservação do produto. Sob este ponto de vista, a adição de DMPS seria duplamente útil quando exerce um efeito positivo: não só diminuiria drasticamente a alteração permitindo um período mais prolongado de utilização do óleo, como exerceria, também, um efeito indireto de conservar maior teor de antioxidante nos produtos fritos.

#### **4.2.3.- Avaliação dos ácidos graxos alterados**

Após descrição das possibilidades que a combinação de técnicas cromatográficas proposta oferece para a avaliação da degradação total e das alterações nas gorduras termoxidadas, é conveniente recordar que tal metodologia não permite conhecer os teores de ácidos graxos alterados existentes em uma amostra, devido à estrutura molecular dos triglicerídeos. Efetivamente, a fração polar avaliada contém todos os compostos de maior polaridade que os triglicerídeos não alterados e, dentro dela, encontra-se uma elevada proporção de ácidos não alterados incluídos nos triglicerídeos. Uma vez que não é possível distinguir entre moléculas com 3, 2, 1 ou nenhum radical acila modificado, a percentagem de

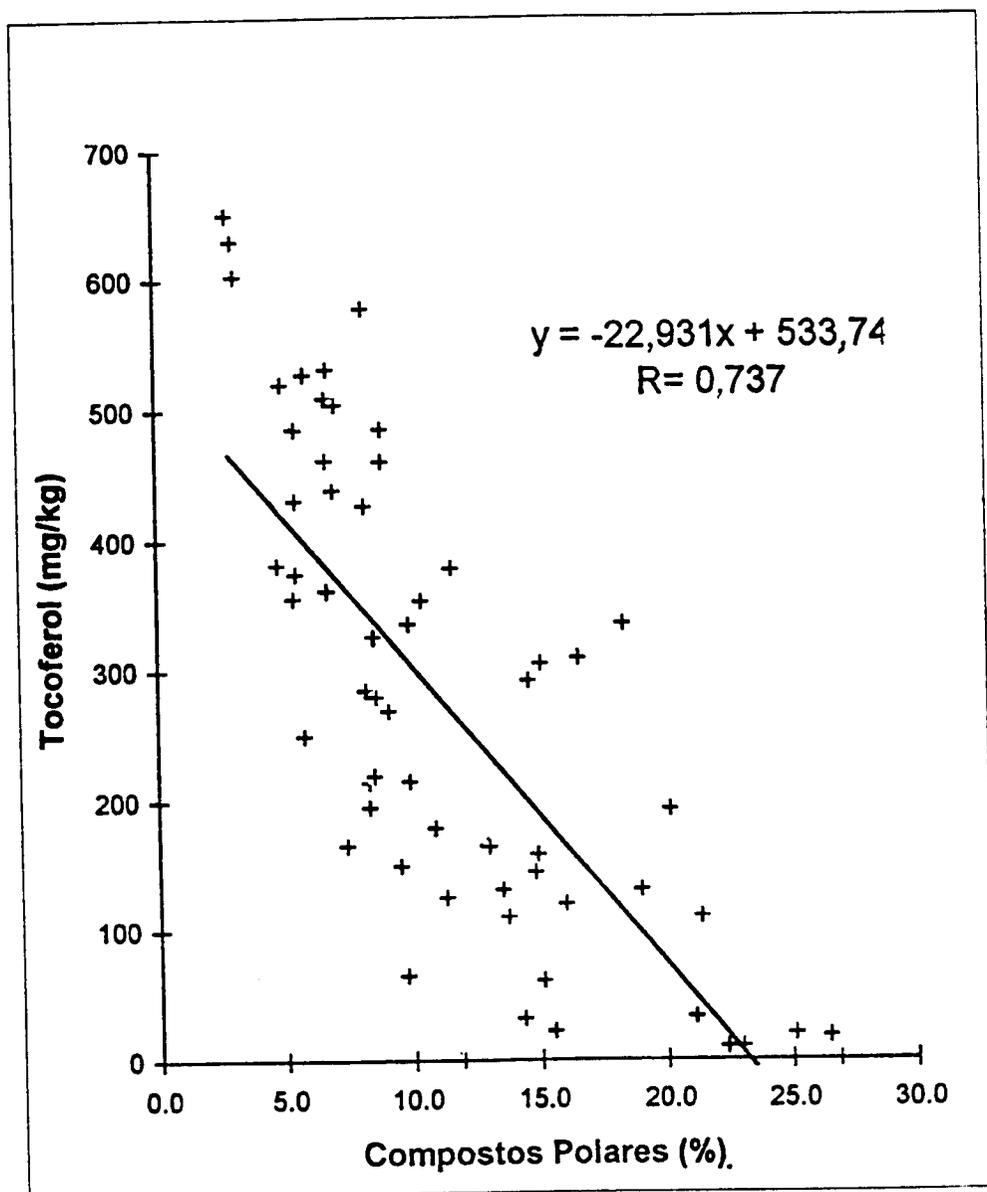


FIGURA 08.-Reta de regressão e coeficiente de correlação entre os teores de  $\alpha$ -tocoferol e compostos polares para os óleos de girassol.

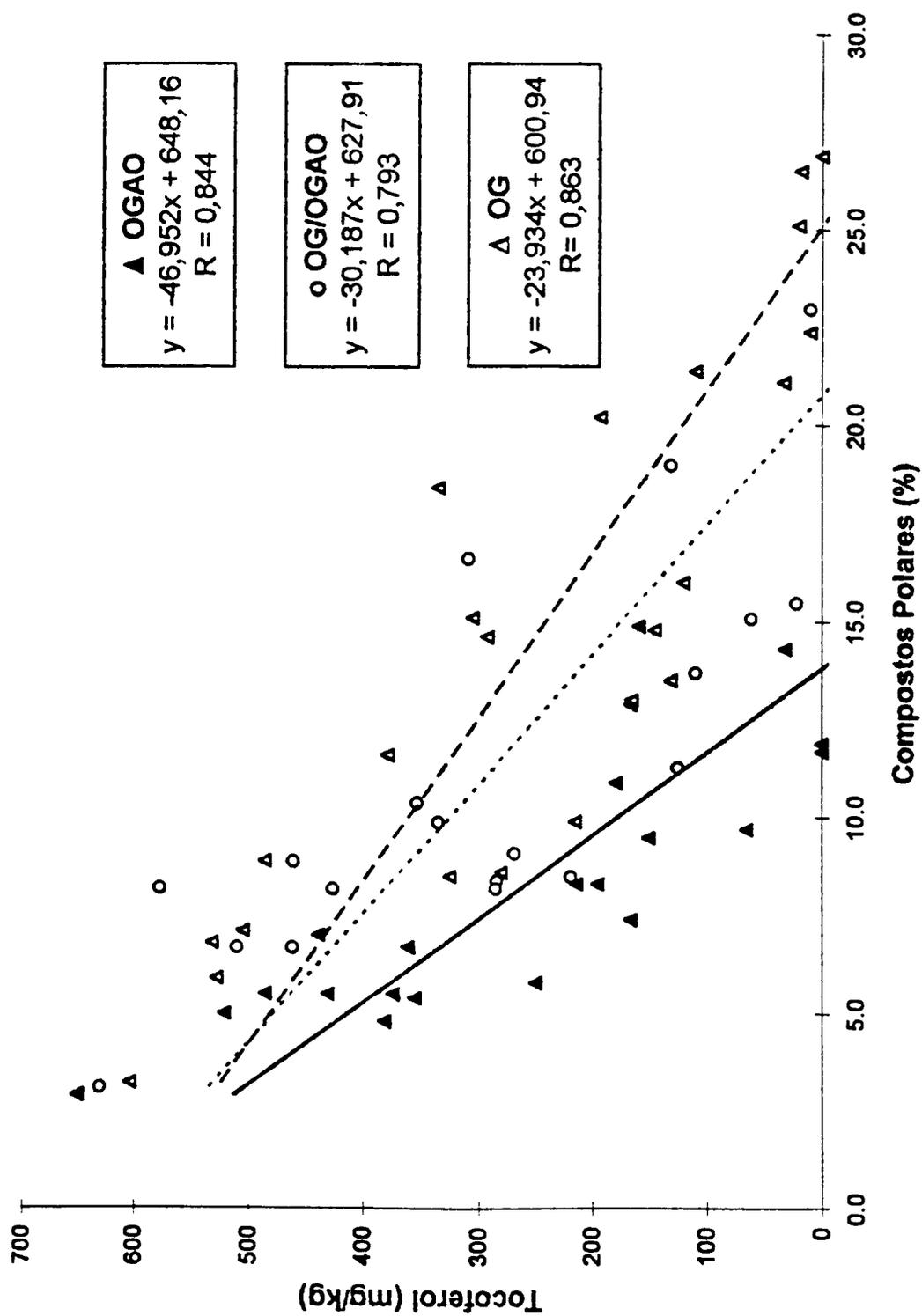


FIGURA 09.- Retas de regressão e coeficientes de correlação entre os teores de  $\alpha$ -tocoferol e compostos polares em OGAO, OGIOGAG e OG.

ácidos alterados poderia ser variável para uma alteração total expressa em compostos glicéricos.

Uma combinação de técnicas cromatográficas de adsorção e exclusão similar é utilizada para a determinação dos ésteres metílicos de ácidos graxos, o que permite elucidar as alterações termoxidativas. O procedimento permite a diferenciação e quantificação de cinco grupos de compostos: ácidos graxos não alterados, dímeros de ácidos graxos não polares, monômeros de ácidos graxos oxidados, dímeros de ácidos graxos polares e polímeros de ácidos graxos (MARQUEZ et al., 1990a).

A análise do óleo envolve uma transesterificação com metilato sódico e ácido sulfúrico-metanol e posterior recuperação dos ésteres metílicos; os quais são separados, em seguida, por cromatografia em coluna de sílica, utilizando hexano-éter etílico (88:12) para eluir a fração de baixa polaridade. Dada a polaridade dos compostos de alteração, nestas condições eluem dois grupos de interesse que, posteriormente, são quantificados mediante HPSEC. A eluição da segunda fração, ou seja, dos compostos alterados, se realiza com éter etílico e clorofórmio:metanol 2:1. Este último eluente utiliza-se, principalmente, quando se trata de amostra com alto nível de alteração.

A Figura 10 mostra o esquema analítico aplicado ao óleo termoxidado, onde a eficiência da separação também está apresentada, mediante cromatografia em camada delgada (CCD). A fração não polar consiste de dois grupos de compostos: ácidos graxos não alterados, os quais podem igualmente ser definidos como monômeros não polares e, dímeros não polares. Com a fração polar, três picos podem ser observados correspondendo aos monômeros oxidados, dímeros polares ou oxidados e polímeros.

A determinação quantitativa dos ésteres metílicos de ácidos graxos, obtidos por transesterificação da amostra de óleo, evita a presença da estrutura de triglicerídeos e avalia diretamente a quantidade de ácidos graxos que sofreram modificações térmicas e oxidativas. Para isso, existe a necessidade de garantir uma metilação total, uma vez que compostos não transesterificados totalmente sobrepõem com outros compostos na cromatografia de exclusão. Como exemplos, podem ser citados os dímeros de ácidos graxos com diglicerídeos e polímeros com triglicerídeos oxidados. Além disso, é necessário, também, que haja uma extração total dos ésteres metílicos para garantir que todos os ácidos graxos alterados encontram-se na amostra que será analisada posteriormente. A recuperação deve ser superior a 95%.

Enquanto que, a determinação de compostos polares é representativa da degradação total produzida, a quantificação dos ésteres metílicos alterados avalia apenas os ácidos graxos originados por alteração térmica e oxidativa. Isso permite, primeiro, a concentração de ácidos graxos alterados e, segundo, a separação de monômeros e dímeros em dois grupos de diferentes significâncias. Por uma parte, monômeros são separados em compostos não polares e monômeros originários via oxidação, na primeira e segunda frações, respectivamente. Para os dímeros, compostos não polares, eluídos na primeira fração, são representativos da alteração térmica, uma vez que não há oxigênio envolvido na sua formação. Por outro lado, dímeros oxidados podem ser independentemente determinados na fração polar.

A determinação quantitativa de ácidos graxos alterados constitui, assim, uma excelente medida alternativa e/ou complementar à determinação dos compostos polares permitindo analisar diferenças entre amostras com diferentes graus de insaturação.

A determinação foi realizada sobre um número selecionado de amostras para obter resultados dentro de todos os limites de compostos polares. Assim, foram escolhidas baixa

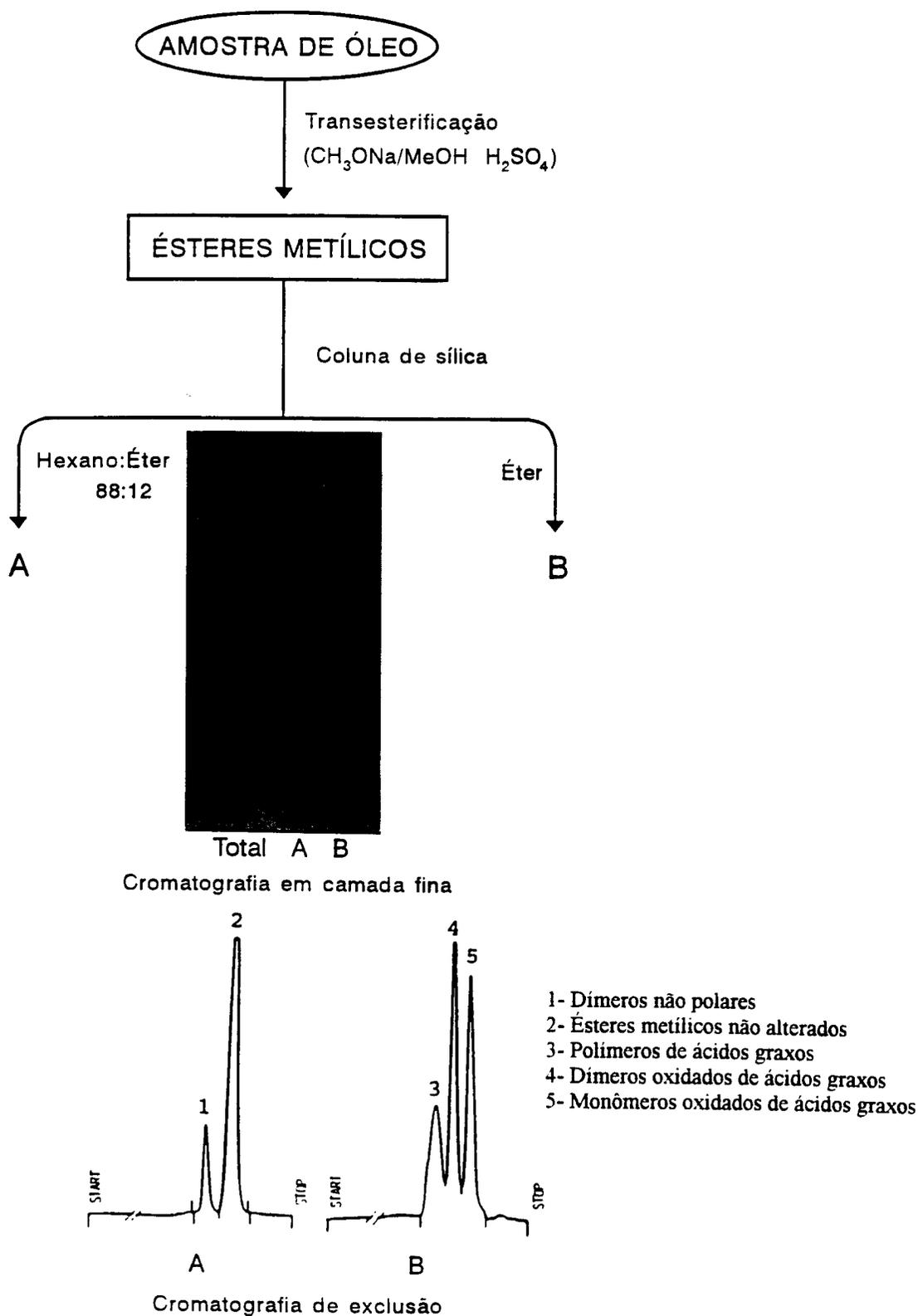


FIGURA 10.-Esquema analítico para a determinação dos ácidos graxos alterados.

alteração para amostras com DMPS quando aquecidas em placa e alteração elevada para amostras sem aditivo. Ao contrário, as amostras em estufa apresentam valores intermediários.

As Tabelas 29 e 30 apresentam os resultados obtidos para avaliação dos ésteres metílicos alterados em amostras de óleos termoxidados à 170°C por 10 horas e relação S/V de 1,0 cm<sup>-1</sup>, em placa e estufa, respectivamente.

Observa-se que os os ácidos graxos alterados apresentam-se em teores muito mais baixos que os compostos polares. Todos os grupos acilo não alterados nas moléculas glicerídicas encontram-se na fração não polar dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. A última coluna representa a relação ésteres metílicos polares/compostos polares totais (A.G.A./C.P.), a qual aumenta com o grau de alteração. Valores estranhos para baixos níveis de alteração podem ser atribuídos à participação significativa da fração insaponificável polar que não se modifica no processo de interesterificação.

De acordo com a Tabela 29, observa-se que a evolução de ácidos graxos alterados está claramente relacionada com as concentrações de compostos polares. Não obstante, é interessante destacar que a relação A.G.A./C.P. é mais elevada para as amostras com maior alteração, indicando o aumento de ácidos graxos alterados na molécula glicerídica polar, conforme o aumento da alteração. E dentro de tais amostras, a relação é mais elevada para o óleo mais insaturado. Isso indica que o óleo de girassol tem uma maior concentração de ácidos graxos alterados por cada molécula de triglicerídeo.

Influência do DMPS durante o aquecimento em placa se manifesta em todos os grupos de compostos, porém, muito particularmente, nos compostos de polimerização (entre 6 e 16 vezes inferior na placa, enquanto que os monômeros oxidados são inferior entre 2 e 3 vezes), conforme Tabela 29.

Amostras ao redor do limite sugerido para descartar as gorduras têm 20-30% de alteração o que corresponde a 10-15% de ácidos graxos alterados, o que indica ingestão de quantidades significativas de compostos de alteração pelos seres humanos. As amostras de fritura com teores de compostos polares acima de 50% encontradas em Tabela 29 poderiam ter teores de ácidos graxos polares superior a 25%. Além disso, para níveis de alteração similares não só os glicéridos polares, mas os teores de ácidos graxos polímeros é superior para o óleo mais insaturado.

Por outra parte, as amostras com compostos polares similares poderiam conter diferentes concentrações de ácidos graxos, devido à diferente composição de triglicerídeos. Isso indicaria que a determinação de ácidos graxos seria uma medida mais específica de avaliar a alteração termoxidativa e de avaliar as gorduras sob o ponto de vista nutricional.

TABELA 29.- Determinação dos ácidos graxos alterados em óleos aquecidos em placa a 170°C/10h e relação SNV de 1 cm<sup>-1</sup>.

AMOSTRAS	C.P. <sup>a</sup> (%)	A.G.A. (%)	ÁCIDOS GRAXOS ALTERADOS <sup>b</sup> (mg/g)					A.G.A. C.P.
			P-AG	Dox-AG	DNP	Mox-AG		
OGAO	51,7	25,0	32,0	75,0	58,0	85,0	0,48	
OGAODMPS	14,3	6,2	2,0	14,0	14,0	32,0	0,43	
OG/OGAO	55,1	28,8	37,0	88,0	68,0	95,0	0,52	
OG/OGAODMPS	19,0	8,0	6,0	21,0	17,0	46,0	0,42	
OG	59,9	34,8	60,0	112,0	69,0	107,0	0,53	
OGDMPS	20,2	9,4	8,0	26,0	22,0	38,0	0,47	

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-AG: polímeros de ácidos graxos

Dox-AG: dímeros oxidados de ácidos graxos

DNP: dímeros não polares

Mox-AG: monômeros oxidados de ácidos graxos

A.G.A./C.P.: ácidos graxos alterados/compostos polares

TABELA 30.-Determinação dos ácidos graxos alterados em óleos aquecidos em estufa a 170°C/10h e relação S/V de 1 cm<sup>-1</sup>.

AMOSTRAS	C.P. <sup>a</sup> (%)	A.G.A. (%)	ÁCIDOS GRAXOS ALTERADOS <sup>b</sup> (mg/g)					A.G.A. C.P.	
			P-AG	Dox-AG	DNP	Mox-AG	A.G.A. C.P.		
OGAO	24,0	10,2	12,0	26,0	28,0	36,0	0,43		
OGAODMPS	25,2	11,2	13,0	25,0	35,0	39,0	0,44		
OG/OGAO	30,8	14,5	15,0	41,0	48,0	41,0	0,47		
OG/OGAODMPS	42,2	18,9	30,0	56,0	46,0	57,0	0,45		
OG	46,5	21,4	33,0	64,0	65,0	53,0	0,46		
OGDMPS	49,5	22,3	32,0	73,0	54,0	64,0	0,45		

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-AG: polímeros de ácidos graxos

Dox-AG: dímeros oxidados de ácidos graxos

DNP: dímeros não polares

Mox-AG: monômeros oxidados de ácidos graxos

A.G.A./C.P.: ácidos graxos alterados/compostos polares

#### 4.2.4.- Modificação na composição de triglicerídeos

Enquanto a determinação de compostos glicéricos polares e ácidos graxos alterados avaliam diretamente a alteração produzida, a quantificação das espécies de triglicerídeos nos óleos originais e de triglicerídeos alterados após o aquecimento permite obter uma medida indireta da degradação, já que o incremento de compostos polares não é mais que uma consequência do desaparecimento de triglicerídeos inicialmente presentes.

A determinação foi aplicada em amostras selecionadas em toda a faixa de alteração correspondentes às amostras de OGAO, OG/OGAO e OG, com e sem DMPS, termoxidadas em placa e estufa a 170°C por 10 e 20 horas, com relações S/V de 1,0 e 0,5 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

A análise é realizada sobre a fração não polar dos óleos obtida mediante cromatografia em coluna aberta de sílica. Esta técnica permite uma interpretação melhor dos cromatogramas ao eliminarem os compostos de alteração que poderiam sobrepor-se às espécies de triglicerídeos não polares. Paralelamente, evita a impurificação da coluna com compostos pouco voláteis que não eluem nas condições de análises. A fração não polar é submetida à CLAE em coluna de fase reversa para quantificação. Os teores de triglicerídeos não alterados, obtidos para as distintas amostras permitem facilmente transformar os resultados de compostos percentuais em concentração de triglicerídeos sobre a amostra de gordura.

As Tabelas 31 a 33 apresentam as concentrações de triglicerídeos majoritários (peso percentual de óleo), calculadas a partir dos triglicerídeos não alterados (TGNA), cujos valores estão indicados na última linha para óleos originais e para óleos alterados por períodos de 10 e 20 horas em ausência de alimentos, assumindo fator de resposta igual para todas as espécies moleculares. Observa-se concentrações muito distintas nas amostras originais, destacando elevada concentração de espécies de triglicerídeos incluindo 2 e 3 moléculas de linoléico no OG e uma elevadíssima concentração de trioleína em OGAO. Ainda que, amostras selecionadas correspondentes a óleos preparados com distinta relação S/V e diferente período de tempo, observa-se que as concentrações de compostos polares e de triglicerídeos não alterados são similares em todos os pares das amostras correspondentes ao dobro do período de tempo de aquecimento e à metade da relação S/V. O mais interessante é observar que não só são similares as quantidades de compostos polares, senão, também, a distribuição de espécies de triglicerídeos majoritárias, o que indicaria que a perda seletiva de triglicerídeo depende fundamentalmente da composição do óleo que dos valores das variáveis do processo.

Perda de triglicerídeos afeta de forma muito diferente às espécies de triglicerídeos majoritários. A perda quantitativa depende do grau de insaturação do triglicerídeo, sendo mais elevada em triglicerídeos que contêm 2 ou 3 moléculas de ácido linoléico. A perda percentual depende do conteúdo relativo na amostra, sendo tanto mais elevada quanto menor é a quantidade em LLL, correspondendo a 90% em OGAO, 80% na mistura e a 70% em OG para amostras mais alteradas, ou seja, em placa e sem aditivo.

É interessante destacar que a metodologia utilizada permite obter resultados coerentes e confiáveis, já que o teor de triglicerídeos insaturados que permanecem após aquecimento são inferiores aos iniciais, inclusive em amostras com baixo nível de alteração, isto é, em placa e com aditivo. Só no caso dos triglicerídeos encontra-se incluído na coluna "outros", obtendo para algumas amostras valores mais elevados, o que pode ser devido à formação de pequenas quantidades de triglicerídeos não alterados que podem ser originados a partir de hidroperóxidos (PEERS & SWOBODA, 1979; MÁRQUEZ-RUIZ & DOBARGANES, 1996).

TABELA 31. - Variações nos triglicerídeos majoritários antes e após termoxidação do OGAO, com e sem DMPS, a 170 °C (% sobre óleo inicial).

TRIGLICERÍDEOS <sup>b</sup>	OGAO <sup>a</sup>						OGAODMPS <sup>a</sup>					
	PLACA			ESTUFA			PLACA			ESTUFA		
	0 h	10 h	20 h	10 h	20 h	20 h	0 h	10 h	20 h	10 h	20 h	20 h
LLL	5,6	0,6	0,5	2,4	2,7	2,7	5,6	3,6	3,4	2,5	2,8	
OLL	7,5	1,3	1,1	4,0	4,5	4,5	7,6	5,3	5,2	4,0	4,3	
PLL	2,2	0,6	0,4	1,3	1,4	1,4	2,3	1,8	1,7	1,3	1,5	
OOL	9,5	2,9	2,9	6,2	6,7	6,7	9,4	7,7	7,5	6,3	6,4	
POL + SLL	4,0	1,2	1,3	2,6	2,8	2,8	3,9	4,1	3,1	2,6	2,7	
OOO	51,1	29,2	29,3	42,7	44,0	44,0	51,2	47,0	47,0	42,4	43,3	
POO + SOL	8,7	6,1	5,8	7,8	8,2	8,2	8,5	8,7	8,3	7,5	7,6	
SOO	7,9	5,3	5,1	7,1	7,0	7,0	7,6	6,6	7,3	6,9	7,0	
OUTROS	0,7	1,5	1,4	1,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,6	1,3	0,8	
TGNA	97,2	48,7	47,8	76,0	78,3	78,3	97,1	85,7	85,1	74,8	76,4	

<sup>a</sup> As amostras alteradas durante 10h e 20h correspondem às relações S/V iguais a 1,0 e 0,5 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

<sup>b</sup> Obtidos por CLAE

Abreviações: L, ácido linoléico; O, ácido oléico; P, ácido palmítico; S, ácido esteárico.

**TABELA 32.- Variações nos triglicerídeos majoritários antes e após termoxidação da mistura OG/OGAO, com e sem DMPS, a 170C (% sobre óleo inicial).**

TRIGLICERÍDEOS <sup>b</sup>	OG/OGAO <sup>a</sup>						OG/OGAODMPS <sup>a</sup>					
	PLACA			ESTUFA			PLACA			ESTUFA		
	0 h	10 h	20 h	10 h	20 h	20 h	0 h	10 h	20 h	10 h	20 h	
LLL	17,0	3,5	4,0	8,9	8,2	8,2	16,5	11,3	12,0	6,0	7,2	
OLL	17,4	5,1	5,9	10,4	9,8	9,8	17,1	12,9	13,3	7,9	9,1	
PLL	7,3	2,4	2,8	4,6	4,4	4,4	6,7	5,2	5,4	3,5	3,9	
OOL	8,7	4,0	4,3	6,3	6,0	6,0	8,7	7,4	7,5	5,3	5,8	
POL + SLL	9,1	4,1	4,5	6,4	6,0	6,0	8,5	6,9	7,6	4,9	5,5	
OOO	25,2	16,6	17,5	21,7	20,9	20,9	25,7	24,5	23,9	20,0	20,6	
POO + SOL	5,8	4,1	3,8	4,9	5,1	5,1	6,4	6,1	6,0	4,9	5,5	
SOO	3,7	3,0	3,2	3,7	3,6	3,6	4,1	4,0	3,9	3,5	3,3	
OUTROS	2,5	2,1	2,2	2,3	2,5	2,5	3,2	2,7	3,8	1,8	2,7	
TGNA	96,7	44,9	48,2	69,2	66,5	66,5	96,9	81,0	83,4	57,8	63,6	

<sup>a</sup> as amostras alteradas durante 10h e 20h correspondem às relações SV iguais a 1,0 e 0,5 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

<sup>b</sup> Obtidos por CLAE

Abreviações: L, ácido linoléico; O, ácido oléico; P, ácido palmítico; S, ácido esteárico.

TABELA 33.- Variações nos triglicérides majoritários antes e após termoxidação do OG, com e sem DMPS, a 170C (% sobre óleo inicial).

TRIGLICÉRIDES <sup>b</sup>	OG <sup>a</sup>						OGDMPS <sup>a</sup>							
	PLACA			ESTUFA			PLACA			ESTUFA				
	0 h	10 h	20 h	10 h	20 h	0 h	10 h	20 h	10 h	20 h	0 h	10 h	20 h	
LLL	26,4	7,0	8,1	11,8	12,1	26,8	19,6	21,0	10,8	10,6	26,8	20,2	21,6	12,8
Oll	25,6	9,8	10,3	13,7	14,0	11,4	8,9	9,2	5,8	5,9	9,2	7,1	7,3	5,1
PLL	10,9	4,6	4,8	6,2	6,2	11,9	10,9	11,4	7,7	7,8	1,0	1,8	1,9	1,4
OOL	8,1	4,3	4,7	5,4	5,5	4,1	4,4	4,2	3,3	3,3	4,1	1,2	1,0	0,7
POL + SLL	12,9	6,2	6,8	8,1	8,1	4,2	5,7	4,0	2,7	4,1	5,0	2,5	2,4	2,8
OOO	1,7	1,9	2,5	1,7	1,4	96,7	79,8	81,6	50,5	51,7	96,9	40,1	43,2	53,6
POO + SOL	4,7	2,8	3,0	3,3	3,6	96,9	40,1	43,2	53,6	54,3	96,9	40,1	43,2	53,6
SOO	1,6	1,0	0,6	0,6	0,7	96,9	40,1	43,2	53,6	54,3	96,9	40,1	43,2	53,6
OUTROS	5,0	2,5	2,4	2,8	2,7	96,9	40,1	43,2	53,6	54,3	96,9	40,1	43,2	53,6
TGNA	96,9	40,1	43,2	53,6	54,3	96,7	79,8	81,6	50,5	51,7	96,7	79,8	81,6	50,5

<sup>a</sup> as amostras alteradas durante 10h e 20h correspondem às relações S/V iguais a 1,0 e 0,5 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

<sup>b</sup> Obtidos por CLAE

Abreviações: L, ácido linoléico; O, ácido oléico; P, ácido palmítico; S, ácido esteárico.

Em resumo, mediante a análise de triglicerídeos podem-se avaliar as espécies mais afetadas pela alteração e a mesma constitui uma medida complementar de grande interesse aos métodos analíticos utilizados nos itens precedentes.

#### 4.3.- Estudo da fritura descontínua de laboratório

Os estudos realizados em ausência de alimentos permitiram obter dados sobre a ação das variáveis na termoxidação dos óleos analisados. A comparação aos óleos obtidos em testes de frituras, em condições similares acrescenta dados que podem levar a uma melhor conclusão neste estudo.

A maior parte dos óleos e gorduras utilizados em fritura descontínua é destinada para a preparação de alimentos de consumo imediato, os quais estão relacionados com o setor de restaurantes e fritura doméstica. Dentre todos os produtos fritos, a batata é um dos mais consumidos, tanto em nível doméstico, como em nível industrial. Neste item estão descritos os ensaios de fritura descontínua de batatas, utilizando-se um número reduzido de variáveis, ou seja, as de maior interesse: a influência do aditivo (DMPS) e o grau de insaturação dos óleos. A temperatura utilizada no processo de fritura foi de 175°C, com relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup> por um período de 6 horas. São analisadas as alterações nos óleos de fritura e óleos extraídos do produto frito.

##### 4.3.1.- Alteração dos óleos de frituras de batatas

A composição percentual média dos componentes majoritários das batatas juntamente com o desvio padrão da média, obtido de três determinações, encontram-se resumidos na Tabela 34.

**TABELA 34.- Composição percentual dos componentes majoritários das batatas utilizadas nas frituras de laboratório.**

FRITURA	UMIDADE <sup>a</sup>	LIPÍDEOS <sup>a</sup>	MATÉRIA SECA <sup>a</sup>
Descontínua	*81,2	< 0,1	18,8
	** (0,39)	-	(0,39)
Contínua	82,6	< 0,1	17,4
	(0,52)	-	(0,52)

<sup>a</sup> Composição em percentagem

\* Média obtida de 3 determinações ( $\bar{x}$ )

\*\* Desvio padrão da média (S $\bar{x}$ )

Os resultados expostos a seguir mostram a influência do DMPS nos óleos de fritura à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>, por um período de até 6 horas de aquecimento. Tais resultados estão expressos em mg/g de amostra para compostos menores glicéricos, percentagem para compostos polares, mg/kg para teor de  $\alpha$ -tocoferol e horas para estabilidade oxidativa. Na Tabela 35 estão incluídos os resultados para as amostras originais juntamente com as alteradas após primeira, sexta e décima frituras de batatas e as finais, as quais correspondem a 0, 1, 3,5, 5,5 e 6 horas, respectivamente.

**TABELA 35.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos de fritura descontínua doméstica à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	0	2,9	n.d.	2,1	6,1	14,4	6,4
OGAODMPS	0	2,9	n.d.	2,5	6,8	13,8	5,9
OG	0	3,2	n.d.	5,5	8,8	11,6	6,1
OGDMPS	0	3,3	n.d.	5,7	9,1	12,0	6,2
OGAO	1	5,0	1,4	14,0	17,5	12,5	4,6
OGAODMPS	1	2,8	0,6	4,9	7,0	11,0	4,5
OG	1	6,1	2,3	24,8	19,5	9,6	4,8
OGDMPS	1	3,7	1,1	11,4	9,1	10,2	5,2
OGAO	3,5	10,6	7,7	38,3	41,1	13,7	5,2
OGAODMPS	3,5	4,1	1,2	10,1	12,2	12,3	5,2
OG	3,5	13,0	11,2	62,3	41,3	10,1	5,1
OGDMPS	3,5	5,0	1,6	19,2	13,9	10,1	5,2
OGAO	5,5	15,4	18,0	58,2	59,6	13,9	4,3
OGAODMPS	5,5	4,9	2,0	15,4	14,3	12,6	4,7
OG	5,5	18,7	24,1	89,2	58,7	10,1	4,9
OGDMPS	5,5	6,4	2,9	28,2	18,0	10,0	4,9
OGAO	6	17,2	21,3	64,2	67,6	14,1	4,8
OGAODMPS	6	5,8	2,3	18,4	17,7	14,1	5,5
OG	6	20,4	27,3	94,9	66,3	10,6	4,9
OGAODMPS	6	7,2	3,2	32,2	20,7	10,6	5,3

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

De acordo com a Tabela 35, observa-se que a alteração geral dos óleos de fritura, expressa em percentagem de compostos polares aumenta ao longo do tempo e com o grau de insaturação, independente da presença ou ausência de DMPS. Assim, OGAO mostra um melhor comportamento à alteração em fritura descontínua do que o OG convencional. Amostras sem DMPS apresentam grandes alterações se comparadas com amostras originais. O DMPS exerce um forte efeito protetor nas amostras alteradas nestas condições.

Observa-se que, ao término da última fritura, ou seja, após 5,5 horas de aquecimento, parece haver uma maior alteração para um pequeno intervalo entre fritura, equivalente a 30 minutos. Este período final corresponde à alteração quando conduzida em ausência de alimento. Portanto, a presença do produto parece proteger o óleo durante o processo de fritura devido à formação de uma camada de vapor de água entre a interface ar/óleo (PEERS & SWOBODA, 1982; DOBARGANES et al., 1993). Os resultados obtidos podem estar associados com maior temperatura alcançada entre as operações de fritura, neste caso, de 20 minutos (DOBARGANES et al., 1993).

Ainda na Tabela 35 encontra-se a avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos, com e sem DMPS, alterados em fritadeira doméstica. Verifica-se um nítido aumento dos compostos característicos da alteração termoxidativa, cujos resultados coincidem com os descritos por diferentes autores (GERE et al., 1984; PERRIN et al. 1985b; SEBADIO et al., 1990; ARROYO et al., 1992; CUESTA et al., 1993), chegando a alcançar no final do processo de fritura aumento de 90% no total dos compostos polares. No entanto, os óleos, de modo geral, estão mais concentrados em dímeros e triglicerídeos oxidados. Observa-se que diglicerídeos e ácidos graxos livres permanecem próximo de seus níveis iniciais. Isso parece indicar, apesar do alto grau de umidade do alimento, que as reações hidrolíticas são as de menor importância nas temperaturas de fritura. Como descrito por DOBARGANES et al. (1988), a quantificação de diglicerídeos, mas não de ácidos graxos é a determinação quantitativa da contribuição da alteração hidrolítica, uma vez que diglicerídeos permanecem no óleo, enquanto que os ácidos graxos são parcialmente perdidos durante a fritura por volatilização. Neste contexto de fritura descontínua de batatas utilizando óleos de girassol, as alterações termoxidativas predominam em relação às hidrolíticas. Nestas condições, polímeros e dímeros apresentam-se em maiores teores em OG quando comparados a OGAO. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores (ARROYO et al., 1992; SANCHEZ-MUNIZ et al., 1993).

Na Tabela 36, observa-se que, depois de 6 horas de aquecimento, os óleos com DMPS mantêm seus teores de antioxidante natural em níveis muito similares aos originais. OGAO (sem DMPS) perde quantidades de antioxidantes naturais antes, ou seja, a partir de 10% de compostos polares totais o óleo já se encontra desprotegido, enquanto que, com 20% de alteração, o OG (sem DMPS) conserva mais de 100 mg/kg de  $\alpha$ -tocoferol.

Através desta tabela pode-se comprovar a resistência à oxidação em função da concentração de antioxidantes naturais. Enquanto que o OGAO apresenta acima do dobro da estabilidade inicial em relação ao OG, no processo de fritura descontínua este óleo de menor insaturação e com menor alteração, perde sua estabilidade oxidativa por completo. Isso pode explicar porque, em determinadas circunstâncias, a alteração aparente do óleo mais insaturado pode ser menor, como ocorre na termoxidação em placa a 180°C, por 5 horas, com relação S/V de 0,5 cm<sup>-1</sup> (Tabela 23). Mesmo na presença de alimento verifica-se, neste caso, que óleos com índice de iodo mais elevado retêm maior teor de  $\alpha$ -tocoferol a elevadas temperaturas.

Os óleos comportam-se de forma similar à termoxidação realizada em placa, realçando-se aqui a importância de adicionar o DMPS para retardar a alteração dos óleos durante a fritura descontínua, pela provável existência de uma interface óleo-ar no processo.

**TABELA 36.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura descontínua doméstica à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	0	2,9	650	20,8
OGAODMPS	0	2,9	654	19,9
OG	0	3,2	603	9,0
OGDMPS	0	3,3	598	8,0
OGAO	1	5,0	318	
OGAODMPS	1	2,8	610	
OG	1	6,1	461	
OGDMPS	1	3,7	638	
OGAO	3,5	10,6	tr.	
OGAODMPS	3,5	4,1	615	
OG	3,5	13,0	307	
OGDMPS	3,5	5,0	618	
OGAO	5,5	15,4	tr.	1,2
OGAODMPS	5,5	4,9	569	22,5
OG	5,5	18,7	155	3,8
OGDMPS	5,5	6,4	584	8,8
OGAO	6	17,2	n.d.	(1,4)
OGAODMPS	6	5,8	539	18,2
OG	6	20,4	118	2,3
OGDMPS	6	7,2	594	7,4

Período de aquecimento (\*)

Traço (tr.)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

O Anexo 3 apresenta os resultados da análise de variância realizada sobre as amostras finais, em quatro repetições. Observa-se que houve interação entre ambas as variáveis (aditivo x grau de insaturação) e que a influência da adição de DMPS explica cerca de 96% da variação total. Utilizando o teste de Tukey para comparação das médias, verifica-se que a presença de aditivo reduz significativamente a alteração dos óleos, independentemente do grau de insaturação. Ainda, na presença de aditivo, as alterações são bem próximas, cuja diferença das médias não é significativa a nível de 5% de probabilidade.

#### 4.3.2.- Alteração dos óleos do produto

Ainda que, para se conhecer a alteração do óleo do produto frito exija a sua prévia extração, não se pode deixar de enfatizar que a alteração importante é a que se refere ao alimento. Neste caso, sugere-se a existência de adsorção preferencial dos compostos polares sobre a superfície do alimento, o que teria como consequência, uma maior alteração da gordura absorvida no alimento que àquela obtida no banho de fritura. Por isso, é de grande interesse realizar uma comparação entre os resultados obtidos dos óleos do banho de fritura e dos extraídos do produto frito.

A seguir, estão apresentados alguns resultados que têm como objetivo principal mostrar a influência do DMPS nos óleos obtidos dos produtos fritos à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>, por um período de até 6 horas de aquecimento. Tais resultados estão expressos em mg/g de amostra, no que se refere à distribuição dos compostos polares, percentagem de compostos polares, teor de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg) e estabilidade oxidativa (horas).

A Tabela 37 mostra as variações quantitativas produzidas nos componentes majoritários das batatas durante o processo de fritura descontínuo. Os resultados estão expressos em composição percentual sobre 100g de batatas iniciais e em composição percentual sobre 100g do produto final. Pelo fato de que tais resultados se encontram expressos em percentual sobre 100g de batatas iniciais, estes permitem avaliar diretamente as modificações dos três componentes principais: umidade, lípides e matéria seca, durante o processo de fritura. Assim, a enorme perda de peso do produto é devido à eliminação de água, reduzindo, em média, de 81,2 para 21,7%, enquanto que o teor de lípides aumenta devido à absorção pelo produto durante a fritura. Não obstante, a matéria seca desengordurada permanece constante quando comparada com a da amostra inicial (18,7%). O produto final apresenta características distintas do produto inicial, aumentando seu conteúdo energético, já que possui em média 26,5% de óleo, conforme mostra a Tabela 37. Tais modificações ocorrem de modo bastante homogêneo, ou seja, mantêm-se praticamente constantes em todos os óleos, independentemente dos seus respectivos níveis de insaturação e presença ou ausência de aditivo, conforme indica seus respectivos desvios padrões das médias.

De acordo com a Tabela 38, os resultados para alteração em óleos extraídos das batatas fritas têm muita semelhança com óleos de fritura. Similarmente aos resultados previamente publicados para frituras de alimentos pré-fritos congelados (SEBEDIO et al., 1990; PÉREZ-CAMINO et al., 1991), não se detectaram diferenças significativas entre óleos de frituras e óleos extraídos de alimentos, tanto para valores de compostos polares totais, como para compostos menores glicéricos. Portanto, neste ensaio de fritura, os resultados obtidos indicam a inexistência de adsorção dos compostos polares sobre a superfície do produto frito.

Ainda, a Tabela 38 apresenta os teores de compostos polares e compostos menores glicéricos dos óleos extraídos dos produtos fritos, com e sem DMPS, os quais se encontram em níveis muito similares aos valores obtidos para óleos de fritura descontínua (Tabela 35). Observa-se que a quantificação dos diferentes compostos denota uma clara tendência dos

TABELA 37 - Variações majoritárias durante fritura descontinua de batatas em óleos de girassol.

AMOSTRAS	% SOBRE PESO INICIAL				% SOBRE PRODUTO FINAL			
	TOTAL	UMIDADE	LIPÍDEOS	MATÉRIA SECA	UMIDADE	LIPÍDEOS	MATÉRIA SECA	
BATATAS	100	81,2	<0,1	18,7	-	-	-	-
OGAO	34,1 (0,68)	7,8 (0,78)	8,2 (1,02)	18,1	22,9	24,0	53,1	
OGAODMPS	36,7 (0,75)	8,6 (1,25)	8,8 (0,94)	19,3	23,4	24,0	52,6	
OG	35,6 (1,01)	7,4 (1,34)	10,2 (0,83)	18,0	20,8	28,6	50,6	
OGDMPS	37,0 (1,05)	7,2 (0,62)	10,9 (1,33)	18,9	19,5	29,4	51,1	

Os números entre parênteses correspondem aos desvios padrões das médias, obtidas de 3 determinações.

**TABELA 38.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos extraídos de batatas fritas à temperatura de 175°C e relação SV de 0,3 cm<sup>-1</sup>, em fritura descontínua.**

AMOSTRAS	* t (h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	1	5,4	2,0	14,5	18,3	13,7	5,5
OGAODMPS	1	3,1	0,4	5,2	8,0	12,2	5,2
OG	1	6,4	2,3	24,6	21,3	10,5	5,4
OGDMPS	1	4,1	2,0	11,6	11,3	10,3	5,8
OGAO	3,5	10,2	7,8	38,1	37,4	13,6	5,1
OGAODMPS	3,5	4,1	1,0	10,4	11,7	12,6	5,3
OG	3,5	13,4	11,3	63,1	43,3	10,7	5,6
OGDMPS	3,5	5,6	1,7	20,0	17,6	10,8	5,9
OGAO	5,5	16,0	19,6	59,8	60,8	14,4	5,4
OGAODMPS	5,5	5,5	3,5	17,4	15,5	13,2	5,4
OG	5,5	19,0	24,5	89,5	59,9	10,6	5,5
OGDMPS	5,5	7,0	3,2	29,3	21,1	10,7	5,7

Período de aquecimento (\*)  
 Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)  
 P-TG: polímeros de triglicerídeos  
 D-TG: dímeros de triglicerídeos  
 TGox: triglicerídeos oxidados  
 DG: diglicerídeos  
 AGL: ácidos graxos livres

óleos em aumentar seus respectivos teores de polímeros, dímeros e triglicerídeos oxidados, prevalecendo, assim, as reações termoxidativas em relação às hidrolíticas.

Já na Tabela 39, os resultados para o teor de  $\alpha$ -tocoferol em óleos extraídos das batatas fritas aproximam-se dos níveis dos óleos de fritura, enquanto que, os níveis para estabilidade encontram-se mais elevados, possivelmente devido à formação de produtos de interação entre lipídeos-proteínas em quantidades muito maiores ou absorção de componentes antioxidativos naturais constituintes da batata.

#### **4.4.- Estudo da fritura contínua**

A utilização de óleos e, fundamentalmente, de gorduras no processo de fritura contínua tem se apresentado crescente nos últimos anos. Com relação à elaboração de produtos que devem ser conservados antes de serem consumidos, há um aspecto de enorme importância referente à estabilidade, ou seja, o produto deve se mostrar resistente à alteração oxidativa durante o período de armazenamento.

As principais variáveis neste tipo de processo de fritura são, por uma parte, a velocidade de reposição de óleo fresco para compensar a gordura absorvida pelo produto frito e a inexistência de períodos de aquecimento em ausência de alimento. Isso faz com que para as gorduras utilizadas, o desenho da fritadeira e as diferenças nas variáveis do processo utilizam critérios muito distintos daqueles utilizados na fritura descontínua.

Neste item analisam-se os resultados obtidos em ensaios de fritura contínua industrial e de laboratório, utilizando óleos de girassol com alto teor em ácido oléico e girassol convencional, em dois tipos de produto e em ensaios realizados em paralelo com óleos usualmente empregados na indústria para a elaboração dos produtos fritos.

##### **4.4.1.- Fritura industrial**

Do estudo da degradação originada na fritura descontínua deduz-se que os resultados são similares aos obtidos na termoxidação em ausência de alimentos quando o tipo de aquecimento se assemelha ao existente na fritura, caracterizado pela existência de interface óleo-ar ou diferença de temperatura em relação ao fundo do recipiente. Isso é sem dúvida devido à velocidade nula de reposição com óleo fresco e à existência de períodos em que a gordura se mantém na ausência de alimentos.

A fritura contínua tem, entretanto, características muito peculiares e específicas que permitem predizer um comportamento muito diferente e pode ser resumida nos seguintes pontos:

- 1) Volume constante de óleo e elevada velocidade de reposição para substituir o absorvido pelo produto frito.
- 2) Manutenção de duas importantes variáveis do processo: temperatura e relação superfície/volume.
- 3) Baixa exposição da gordura ao oxigênio atmosférico, uma vez que existe uma camada de vapor contínua sobre a superfície do óleo protegendo-o da ação do oxigênio atmosférico.

**TABELA 39.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos extraídos de batatas fritas à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>, em fritura descontinua.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	1	5,4	360	23,6
OGAODMPS	1	3,1	596	27,8
OG	1	6,4	460	7,9
OGDMPS	1	4,1	593	9,8
OGAO	3,5	10,2	56	6,6
OGAODMPS	3,5	4,1	560	26,2
OG	3,5	13,4	316	4,4
OGDMPS	3,5	5,6	561	7,5
OGAO	5,5	16,0	10	2,5
OGAODMPS	5,5	5,5	535	29,7
OG	5,5	19,0	185	4,5
OGDMPS	5,5	7,0	543	9,0

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat a partir de 5 g de produto frito(c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

Nestas condições, o objetivo fundamental da fritura industrial contínua é manter a estabilidade do óleo do banho a longo prazo em valores aceitáveis de qualidade.

Neste item foi analisada a evolução da alteração em fritadeiras industriais contínuas utilizadas para o processamento dos dois produtos de maior consumo: batatas “crisps” e batatas congeladas pré-fritas.

#### 4.4.1.1.- Batatas “crisps”

Os ensaios de fritura industrial foram realizados utilizando-se os mesmos óleos de girassol empregados anteriormente nos estudos de termoxidação e de fritura descontínua de laboratório, ou seja, OGAO e OG, com e sem DMPS. Como referência para avaliação da degradação produzida foi realizado, também, um ensaio de fritura com óleo de palma, normalmente indicado na preparação deste produto. Alguns resultados obtidos a partir das condições utilizadas em ambas fritadeiras industriais de batatas “crisps” e tipo palito encontram-se apresentados na Tabela 40.

**TABELA 40.- Resultados obtidos nas fritadeiras industriais de batatas “crisps” e tipo palito.**

PARÂMETROS	“CRISPS”	TIPO PALITO
Consumo de óleo	48 (kg/h)	100 (kg/h)
Turnover	15 (h)	5 (h)
Teor médio de óleo (produto)	34 %	6,5 %

Os resultados apresentados a seguir mostram a influência do DMPS em óleos de fritura à temperatura de 180°C e relação S/V de cerca de 0,04 cm<sup>-1</sup>, por um período de até 20 horas de aquecimento, cujas demais condições para as frituras se encontram na Tabela 2 (item 3.1.2.4.). A avaliação analítica empregada foi a mesma aplicada nos estudos anteriores. Da mesma forma, os resultados se encontram expressos em mg/g de amostra, no que se refere à distribuição dos compostos menores glicéricos, percentagem em compostos polares, teor de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg) e estabilidade oxidativa (horas). Na Tabela 41 estão incluídos os resultados para as amostras originais juntamente com as alteradas após 10 e 20 horas.

A Tabela 41 apresenta o teor de compostos polares e compostos menores glicéricos dos óleos de fritura, onde pode-se observar que o nível de compostos polares é aparentemente maior para OP em relação aos demais óleos. Comparações entre óleos final e inicial indicam que a alteração é mais acentuada no óleo mais insaturado (OG). Ainda que amostras apresentem níveis similares de compostos polares ao longo do processo de fritura, dados da distribuição permitem estabelecer comparações entre os óleos. Observa-se claramente que dímeros e triglicerídeos oxidados ocorrem em maior quantidade em óleo mais insaturado, OG, independentemente da presença ou ausência de DMPS. Em contrapartida, OP contém considerável quantidade de diglicerídeos, os quais já se encontravam presentes no óleo original. Com respeito aos componentes resultantes da hidrólise, diglicerídeos e ácidos graxos, parece não ter havido variações de grande significância durante o processo de fritura. Dentre os compostos menores glicéricos em OGAO, os triglicerídeos oxidados e diglicerídeos prevalecem, sendo que estes últimos já se encontravam na amostra original.

**TABELA 41.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos de fritura de batatas “crisps” no processo industrial.**

AMOSTRAS	* t (h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OP	0	7,7	0,8	3,8	6,1	65,2	1,1
OGAO	0	2,9	n.d.	2,1	6,1	14,4	6,4
OGAODMPS	0	2,9	n.d.	2,5	6,8	13,8	5,9
OG	0	3,2	n.d.	5,5	8,8	11,6	6,1
OGDMPS	0	3,3	n.d.	5,7	9,1	12,0	6,2
OP	10	8,7	1,8	10,4	9,9	62,8	2,1
OGAO	10	4,3	0,7	8,0	11,0	18,2	5,1
OGAODMPS	10	4,2	0,7	7,3	10,7	17,6	5,7
OG	10	4,9	1,1	14,9	14,4	12,8	5,8
OGDMPS	10	5,3	1,2	15,3	16,3	13,8	6,4
OP	20	8,9	1,9	10,9	10,2	63,5	2,5
OGAO	20	4,9	1,1	10,4	12,9	19,4	5,2
OGAODMPS	20	4,6	1,2	9,9	11,5	17,9	5,5
OG	20	5,2	1,7	16,8	14,8	13,0	5,7
OGDMPS	20	5,7	1,7	17,9	17,6	13,7	6,1

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

Conforme a Tabela 42, os resultados obtidos na alteração de óleos extraídos das batatas fritas têm muita semelhança com óleos de fritura (Tabela 41). Um comportamento similar foi constatado anteriormente para fritura descontínua, onde os resultados obtidos indicaram a inexistência de adsorção dos compostos polares sobre a superfície do produto frito.

Com respeito aos resultados apresentados para os óleos, a maior alteração é notada no óleo mais saturado (OP), apesar dos baixos níveis de alteração obtidos após 20 horas de fritura. Para óleos de girassol, mais especificamente, valores similares foram obtidos para todas as amostras, independente do grau de insaturação e da adição de DMPS. A explicação mais razoável se relaciona com as características da fritura em processo contínuo onde a evolução da degradação do óleo no banho de fritura é consequência de duas causas fundamentais, conforme PÉREZ-CAMINO et al., (1988a):

- a) O incremento da alteração originada no próprio processo de fritura.
- b) A diminuição da alteração devida à diluição que ocasiona o óleo ou gordura utilizado na reposição.

Nestas condições e supondo a mistura homogênea em todo instante na fritadeira, pode-se expressar a variação da alteração em todo o volume pela seguinte equação geral:

$$c = C_R + K \cdot \frac{V}{\phi} + (C_0 - C_R - K \cdot \frac{V}{\phi}) e^{-(\phi/V)t} \quad (\text{equação I})$$

onde:

$c$  = concentração em compostos de alteração na fritadeira a cada instante

$C_R$  = concentração em compostos de alteração do óleo de reposição

$K$  = constante de alteração devido ao processo, depende das características das fritadeiras, do grau de insaturação do óleo, da temperatura de fritura e do produto que se submete à fritura

$\frac{V}{\phi}$  = período de "turnover" (tempo necessário para consumir um volume de óleo igual ao da fritadeira)

$C_0$  = concentração em compostos de alteração para o instante  $t = 0$

$V$  = volume de óleo na fritadeira

$\phi$  = fluxo de entrada/saída de óleo na fritadeira

Neste estudo se parte do momento  $t = 0$  e  $C_R = C_0$ , onde a equação geral se reduz a:

$$c = C_0 + K \cdot \frac{V}{\phi} - K \cdot \frac{V}{\phi} \cdot e^{-(\phi/V)t}$$

Segundo PÉREZ-CAMINO et al. (1988a), esta equação geral (I) é muito útil para determinar os valores de  $K$  para os distintos períodos (10 e 20 horas) controlados na fritura industrial, uma vez que os demais valores das variáveis incluídos na equação são conhecidos

$(\frac{V}{\phi})$ . Na Tabela 43 encontram-se os valores da constante de alteração devido ao processo de fritura industrial em contínuo para todos os óleos com seus respectivos valores médios apresentados na última linha.

**TABELA 42.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos extraídos de batatas “crisps” no processo industrial.**

AMOSTRAS	* t (h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OP	10	8,4	1,6	10,0	9,7	60,3	2,4
OGAO	10	4,0	0,7	7,3	10,6	16,7	4,7
OGAODMPS	10	4,3	0,7	7,4	11,9	17,9	5,1
OG	10	5,4	1,2	14,4	21,0	12,1	5,3
OGDMPS	10	5,1	1,0	13,1	19,6	11,8	5,5
OP	20	9,0	2,1	11,7	11,3	62,2	2,7
OGAO	20	5,0	1,2	10,8	13,1	19,6	5,3
OGAODMPS	20	4,5	1,2	10,2	12,4	16,4	4,8
OG	20	5,6	1,6	16,6	19,1	13,0	5,7
OGDMPS	20	5,6	1,8	17,8	17,3	13,2	5,9

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 43.- Valores da constante de alteração devido ao processo (K em %/h) para os períodos controlados na indústria para a determinação de compostos polares (batatas “crisps”).**

PERÍODO	OP	OGAO	OGAODMPS	OG	OGDMPS
K <sub>10</sub>	0,137	0,192	0,178	0,233	0,274
K <sub>20</sub>	0,108	0,180	0,153	0,180	0,216
$\bar{K}$	0,123	0,186	0,166	0,207	0,245

Observa-se, assim, valores algo mais elevados demonstrando a maior importância do aquecimento prévio à fritura onde não existe reposição nem proteção da gordura ao oxigênio atmosférico, uma vez que não existe uma contínua camada de vapor sobre a superfície do óleo que protege da ação do oxigênio atmosférico. Observa-se também, que os valores de K dependem do grau de insaturação do óleo, única variável nestes ensaios. Então, como era de se esperar, os valores mais elevados correspondem ao óleo mais insaturado.

Por outro lado, a equação geral (I) permite calcular a concentração em compostos de alteração ao longo de um tempo t de iniciado o processo de fritura em contínuo. Tendo em conta que a equação (I) tem um termo exponencial pode-se considerar que para  $t = 4 \cdot \frac{V}{\phi}$ , a alteração alcançará seu valor limite estacionário que será:

$$c_L = C_0 + \bar{K} \cdot \frac{V}{\phi} \quad (\text{equação II})$$

a partir deste momento se manterá constante, resultando um produto final homogêneo (PÉREZ-CAMINO et al., 1988a). Os valores obtidos para os cinco óleos a partir dos valores médios de K se encontram apresentados na Tabela 44.

**TABELA 44.- Valores da concentração limite (%) obtidos a partir dos valores médios de K para os cinco óleos.**

ÓLEO	cL (%)
Óleo de palma	9,6
Óleo de girassol alto oléico	5,7
Óleo de girassol alto oléico com DMPS	5,4
Óleo de girassol	6,3
Óleo de girassol com DMPS	7,0

Desta forma, para todos os casos, os valores limite de alteração alcançaram concentrações muito boas e praticamente similares aos valores de compostos polares obtidos a 20 horas de fritura. Ainda que, o óleo de palma apresentasse um maior valor limite de alteração

em relação aos demais óleos, comprova-se facilmente que isso se deve a sua maior concentração em compostos de alteração como óleo de reposição, ou seja, do óleo inicial. Entretanto, as diferenças entre os valores limite de alteração em relação aos valores da alteração dos óleos iniciais são de 19,8, 49,1, 46,3, 49,2 e 52,9% para OP, OGAO, OGAODMPS, OG, OGDMPs, respectivamente. Como pode-se observar, não se encontra diferença devido à ação do DMPS, já que os valores encontrados estão dentro dos limites das determinações analíticas. É difícil distinguir se o aditivo não tem ação durante a fritura em processo contínuo ou se não é possível encontrá-la devido aos valores tão baixos registrados para compostos polares.

Os óleos apresentaram um bom comportamento na fritura industrial de batatas “crisps” onde os resultados não deveriam ser extrapolados a outros alimentos ou condições. Como a equação indica, a qualidade do óleo inicial, o volume da fritadeira e o fluxo com óleo fresco influem nos resultados finais. Para uma fritadeira com volume e nível de compostos polares para óleo ( $C_0$ ) constantes, observa-se claramente que a alteração térmica depende fundamentalmente de  $\phi$ , ou seja, do conteúdo em gordura do produto e/ou da velocidade de produção do mesmo.

Os resultados para a avaliação do  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa juntamente com os compostos polares encontram-se detalhados na Tabela 45 para os óleos num período de até 20 horas de aquecimento. Neste caso não foram apresentadas as amostras de óleos extraídas dos produtos fritos, uma vez que estas apresentaram grande similaridade com as obtidas dos óleos de fritura.

Conforme comportamento já observado em estudos prévios, o nível de  $\alpha$ -tocoferol reduz com o tempo de aquecimento, independentemente da presença ou ausência de aditivo, para os óleos mais insaturados (OG e OGAO). Entretanto, nota-se que o OGDMPs retém mais antioxidante em relação aos demais óleos. O OP apresenta menores teores de  $\alpha$ -tocoferol em comparação aos óleos de girassol. O óleo de palma caracteriza-se pela presença de outros grupos de tocoferóis e tocotrienóis que associado com seu maior grau de saturação que explica sua maior estabilidade oxidativa (LAW & THIAGARAJAN, 1990).

Quanto aos valores de  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa, pode-se observar uma manutenção em todos os casos dos níveis iniciais, o que apoia o excelente comportamento dos óleos e indica de novo o bom desenho da fritadeira.

Resulta curioso que, em alguns casos, os valores da estabilidade são superiores aos obtidos para os óleos iniciais, o que poderia ser devido à presença de antioxidantes naturais específicos da batata no banho de óleo (AL-SAIKAN et al., 1995).

Em resumo, a conclusão mais importante é que os óleos monoinsaturado e polinsaturados podem ser muito úteis no processo de fritura industrial quando existe um bom desenho da fritadeira e sempre que as mesmas tenham alta produtividade.

#### **4.4.1.2.- Batatas tipo palito**

Os ensaios de fritura industrial foram realizados utilizando-se dois novos óleos de girassol, OGAO e OG, com características muito similares aos empregados anteriormente nos estudos de termoxidação e de fritura descontínua de laboratório. Como referência para avaliação da degradação produzida foi realizado, também, um ensaio com uma mistura de óleos de colza e palma parcialmente hidrogenados, normalmente usado na preparação deste produto.

**TABELA 45.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura industrial de "crisps".**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OP	0	7,7	172	52,7
OGAO	0	2,9	650	20,8
OGAODMPS	0	2,9	654	19,9
OG	0	3,2	603	9,0
OGDMPS	0	3,3	598	8,0
OP	10	8,7	173	47,7
OGAO	10	4,3	628	25,6
OGAODMPS	10	4,2	608	24,6
OG	10	4,9	612	10,0
OGDMPS	10	5,3	594	10,1
OP	20	8,9	185	45,5
OGAO	20	4,9	605	23,2
OGAODMPS	20	4,6	576	23,2
OG	20	5,2	604	9,6
OGDMPS	20	5,7	610	9,5

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OP: óleo de palma

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

Conforme estudos conduzidos com fritura industrial de "crisps", verificou-se que, o DMPS não exerceu nenhum efeito sobre as amostras tanto dos óleos de fritura, bem como daqueles extraídos do produto frito. Então, como consequência disso, não se fez necessário a utilização deste aditivo neste experimento de fritura industrial para batatas tipo palito.

Nas Tabelas 46 e 47, os resultados se encontram detalhados para óleos de fritura à temperatura de 180°C e relação S/V de 0,05 cm<sup>-1</sup>, por um período de até 48 horas de aquecimento, cujas demais condições para as frituras estão apresentadas na Tabela 2 (item 3.1.2.4.). Nas tabelas mencionadas estão incluídos os resultados para as amostras originais bem como para as alteradas após 4, 8, 12, 24 e 48 horas..A avaliação analítica empregada foi, também, a mesma aplicada nos estudos anteriores, conforme item.4.4.1.1., onde encontram-se alguns resultados obtidos a partir das condições utilizadas na fritadeira industrial de batatas tipo palito (Tabela 40). Observa-se para esta fritadeira um menor "turnover", ou seja, 3 vezes menor em relação à fritadeira de batatas "crisps".

De acordo com a Tabela 46, observa-se que os níveis de compostos polares são muito similares e um maior aumento da alteração acontece após as primeiras quatro horas em todas as amostras, sendo que, após este período de aquecimento, os óleos apresentam baixas alterações, mantendo seus valores praticamente constantes.

Ainda que as amostras apresentam similares níveis de compostos polares durante os processos de frituras, dados da distribuição permitem estabelecer comparações entre os óleos (Tabela 46). Observa-se que dímeros e triglicerídeos oxidados se apresentam em maior quantidade em óleos de girassol; enquanto que, a mistura de óleo colza-palma (OC/OP) contém considerável quantidade de diglicerídeos, os quais já se encontravam no óleo original. É interessante mencionar a evidência de um pequeno aumento nos teores de diglicerídeos durante as frituras, o que contribui para uma pequena alteração hidrolítica, devido ao alto teor de umidade das batatas, com 65%, aproximadamente.

Os valores encontrados para a percentagem de compostos polares são muito inferiores aos recomendados para descartar as gorduras (FIRESTONE, 1991). Tais resultados são indicativos de uma baixa alteração total e, conseqüentemente, de uma boa qualidade do produto frito obtido nestas condições, os quais apresentam baixo conteúdo lipídico (6,5%).

Por outra parte, valores de K para os distintos períodos (4, 8, 12, 24 e 48 horas) controlados na fritura industrial, calculados mediante a equação geral apresentada no item 4.4.1.1., encontram-se na Tabela 48 para todos os óleos com seus respectivos valores médios apresentados na última linha.

Valores de K são aproximadamente 5 vezes mais elevados que os encontrados na fritura de batatas "crisps", ainda que, parte do incremento da alteração seja compensada pela elevada eficiência da fritadeira que possui um volume menor e uma velocidade de reposição muito mais elevada.

Observa-se, assim, valores mais elevados demonstrando a importância do aquecimento prévio à fritura, o qual corresponde a um período de tempo onde não existe reposição nem proteção da gordura ao oxigênio atmosférico. Neste caso não existe uma contínua camada de vapor sobre a superfície do óleo que protege da ação do oxigênio atmosférico. Neste período existe uma maior degradação, uma vez que não há adição de óleo de reposição. A importância deste período de pré-aquecimento é, obviamente, maior, quanto menor é o período total controlado. Observa-se, também, que os valores de K dependem do grau de insaturação do óleo, única variável nestes ensaios. Então, como era de se esperar, os valores mais elevados correspondem ao óleo mais insaturado.

**TABELA 46.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos de fritura industrial de batatas tipo palito.**

AMOSTRAS	* t (h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OC/OP	0	4,1	0,5	3,2	8,2	25,5	3,6
OGAO	0	3,3	0,6	3,2	8,7	15,6	4,9
OG	0	3,1	0,3	4,2	9,3	12,3	4,9
OC/OP	4	6,6	2,0	17,2	19,8	23,2	3,8
OGAO	4	6,4	3,3	20,0	19,0	17,0	4,7
OG	4	7,3	3,9	28,8	21,0	14,2	5,1
OC/OP	8	6,8	2,9	18,8	19,2	23,0	4,1
OGAO	8	7,0	4,1	22,6	21,7	17,0	4,6
OG	8	7,0	4,2	27,6	19,8	13,4	5,0
OC/OP	12	7,0	3,3	18,3	19,3	25,2	3,9
OGAO	12	6,8	4,4	22,1	22,1	16,0	4,4
OG	12	7,4	4,8	28,8	21,4	13,8	5,2
OC/OP	24	7,2	3,5	17,1	19,7	27,6	4,1
OGAO	24	7,3	5,3	23,9	22,4	16,8	4,6
OG	24	7,7	5,5	30,9	22,6	13,0	5,0
OC/OP	48	7,5	3,2	16,9	21,5	29,3	4,1
OGAO	48	7,4	5,6	24,7	22,5	16,5	4,7
OG	48	7,4	4,8	29,8	22,0	12,3	5,1

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 47.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura industrial de batatas tipo palito.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OC/OP	0	4,1		20,4
OGAO	0	3,3	591	12,7
OG	0	3,1	568	9,0
OC/OP	4	6,6		26,6
OGAO	4	6,4	395	19,1
OG	4	7,3	502	7,5
OC/OP	8	6,8		17,0
OGAO	8	7,0	447	21,4
OG	8	7,0	500	7,2
OC/OP	12	7,0		23,4
OGAO	12	6,8	445	23,1
OG	12	7,4	476	7,1
OC/OP	24	7,2		47,2
OGAO	24	7,3	495	18,4
OG	24	7,7	504	7,2
OC/OP	48	7,5		41,3
OGAO	48	7,4	455	18,8
OG	48	7,4	530	9,3

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OC/OP: óleo de colza/óleo de palma

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OG: óleo de girassol

**TABELA 48.- Valores da constante de alteração devido ao processo (K em %/h) para os períodos controlados na indústria para a determinação de compostos polares (batatas palito).**

PERÍODO	OC/OP	OGAO	OG
K <sub>4</sub>	0,880	1,092	1,479
K <sub>8</sub>	0,641	0,879	0,926
K <sub>12</sub>	0,594	0,717	0,881
K <sub>24</sub>	0,571	0,737	0,847
K <sub>48</sub>	0,618	0,745	0,782
K	0,661	0,834	0,983

Por outro lado, quando se calcula os valores limite de alteração para os óleos, observa-se, em todos os casos, que os mesmos atingiram concentrações muito boas e praticamente similares aos valores de compostos polares obtidos a 48 horas de fritura, correspondendo a 7,7, 7,9 e 8,5% para OC/OP, OGAO e OG, respectivamente; o que significa que estes apresentam um bom comportamento na fritura industrial de batatas tipo palito.

Quanto aos valores de  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa, apresentados na Tabela 46, observa-se para os óleos de girassol, que os mesmos se mantêm a níveis iniciais e que, em alguns casos, os valores da estabilidade são superiores aos obtidos para os óleos iniciais. Isto poderia ser devido à presença de antioxidante natural específico da batata no óleo de fritura (AL-SAIKAN et al., 1995).

Em conclusão, os estudos realizados em fritura industrial contínua demonstram:

1.) A correta realização do processo em ambos casos: fritadeiras muito bem desenhadas em relação aos produtos obtidos e alta velocidade de reposição com óleo fresco muito mais elevada para o produto que absorve menos óleo.

2.) A possibilidade de substituir as gorduras saturadas -palma e óleos hidrogenados- por óleos de girassol, tanto convencional como alto teor em ácido oléico, em todas aquelas indústrias que estejam trabalhando com boas práticas.

#### 4.4.2.- Fritura de laboratório

De acordo com os resultados obtidos anteriormente para fritura industrial, observou-se que o nível de alteração é muito baixo, devido, principalmente, às condições mais controladas durante o processo contínuo de fritura. Isso se explica, uma vez que, as principais variáveis (volume de óleo, velocidade de reposição, temperatura e tipo de óleo) mantêm-se constantes em se tratando de fritadeiras de elevada capacidade e que são normalmente utilizadas para fritura de um único tipo de produto. É possível conseguir uma estabilização a longo prazo com alteração a níveis relativamente baixos, empregando uma elevada velocidade de reposição com óleo fresco. Assim, o DMPS não influenciou significativamente sobre o nível de alteração das amostras.

A comparação dos resultados obtidos na fritura industrial e descontínua mostra com muita clareza a complexidade do processo de fritura e a dificuldade de se estabelecer, a priori, os resultados obtidos em uma determinada aplicação do processo, devido o elevado número de variáveis implicadas, de efeitos muito distintos.

Com relação às duas principais variáveis estudadas nos ensaios de fritura - grau de insaturação dos óleos e existência ou não do DMPS- a influência do tipo de óleo é similar em todos os ensaios, independentemente do grau de alteração. Em todos os casos, o óleo de girassol convencional teve uma maior tendência à polimerização e um maior grau de alteração total que o óleo de girassol com alto conteúdo em ácido oléico.

Com respeito à ação do DMPS, os resultados foram muito distintos. Grandes diferenças foram obtidas nas condições estabelecidas para a fritura descontínua de laboratório, enquanto que não foram encontradas diferenças nos ensaios de fritura contínua industrial.

Como comentou-se anteriormente, é difícil discernir se a ausência de efeito se deve fundamentalmente à baixa alteração de todos os óleos que impede estabelecer diferenças significativas devido aos erros analíticos ou à real ausência de influência como consequência das variáveis específicas da fritura contínua. Neste segundo caso, a ausência de efeito poderia ser devido a duas distintas razões: por uma parte, a superfície do óleo está continuamente em movimento devido à presença de alimento, o que poderia impedir a ação efetiva do DMPS. Ao contrário, seria também possível que a contínua presença de uma camada de vapor sobre a superfície do óleo protegesse frente à ação do ar e o DMPS não fosse necessário nestas condições.

Para esclarecer estes aspectos, experimentos de fritura simulada em laboratório foram desenhados nas seguintes condições:

a) Todas as variáveis foram fixadas inicialmente em valores similares aos estabelecidos para a fritura descontínua (temperatura, fritadeira, relação S/V, óleos e produtos), o que permitia comparar ambos métodos de fritura.

b) Simulou-se a fritura industrial somente no que se refere à manutenção contínua da presença do alimento e, em consequência, da camada de vapor sobre a superfície do óleo, mas sem efetuar reposição para favorecer a obtenção de alterações mais elevadas e poder compará-las e verificar se a ausência de diferenças se estendia também a valores mais elevados de alteração. Assim, foi estabelecido um período total de fritura de 6 horas para realizar uma comparação com os resultados obtidos na fritura descontínua.

Conforme indicado no item 3.1.2.3., a fritura contínua foi simulada utilizando-se de dois cestos alternadamente, cujo objetivo principal era manter de forma contínua o alimento no banho de fritura. Antes de iniciar as frituras, os óleos foram submetidos a um aquecimento por um período de tempo de 20 minutos para estabelecer um bom controle da temperatura na fritadeira e em determinados momentos, não se pôde evitar a superfície desprotegida por um curto período de tempo para efetuar a tomada de amostras após primeira, vigésima primeira, trigésima segunda frituras, o que corresponde a 0,5, 3,8 e 5,7 horas, respectivamente. Iguamente foi necessário adicionar 250 mL de óleo depois da vigésima primeira fritura, dado que o elevado incremento da relação S/V impedia realizar uma operação de fritura correta.

#### 4.4.2.1.- Alteração dos óleos de fritura

Os ensaios de fritura contínua de laboratório foram realizados utilizando-se os mesmos óleos de girassol empregados anteriormente nos estudos de termoxidação, de frituras descontínua e industrial para batatas "crisps", ou seja, OGAO e OG, com e sem DMPS.

Os resultados expostos a seguir mostram as alterações dos óleos de fritura à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>, por um período de até 6 horas de aquecimento. Tais resultados estão expressos em mg/g de amostra, no que se refere à distribuição dos compostos polares, percentagem em compostos polares, teor de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg) e estabilidade oxidativa (horas). Na Tabela 49 estão incluídos os resultados para as amostras originais juntamente com as alteradas após primeira, vigésima primeira, trigésima segunda frituras e as finais.

Ainda que haja uma baixa alteração nos óleos, devido, principalmente, às condições mais controladas ao longo do processo de fritura contínua, o DMPS parece não exercer um efeito protetor significativo nos óleos como nos casos da termoxidação em placa e da alteração em fritura descontínua. Apesar disso, observa-se um pequeno aumento da alteração com o decorrer do tempo e com o grau de insaturação, para amostras com e sem DMPS. Porém, DMPS parece não ter influenciado sobre a alteração das amostras, uma vez que as amostras sem aditivo apresentam valores muito similares aos das amostras com DMPS. As principais diferenças são obtidas para amostras que seriam consequência do período de aquecimento prévio.

Em se tratando de fritura contínua, não houve intervalo entre fritura, onde o óleo permanece alterando na ausência de alimento. Neste caso, a presença constante do produto no banho de óleo é fundamental para redução da alteração termoxidativa do mesmo, agindo como agente protetor devido à formação de uma camada de vapor de água na interface ar/óleo, impedindo maior ação do oxigênio atmosférico (PEERS & SWOBODA, 1982).

Porém, quando se compara as alterações totais obtidas nos dois tipos de frituras, observa-se, para as amostras com DMPS, maiores valores para fritura contínua em relação à fritura descontínua. Estas diferenças estão bem evidenciadas após a vigésima primeira fritura, antes da reposição, e após a última fritura. Nestes pontos da fritura há uma grande redução do volume de óleo, devido à absorção pelo alimento durante o processo de fritura, o que resulta em um aumento da relação S/V (= 0,7 cm<sup>-1</sup>, o que corresponde ao dobro da inicial), tendo como consequência, maior alteração.

Ainda, é importante mencionar que as amostras finais são comparáveis às da fritura descontínua com DMPS indicando que o DMPS e o vapor de água sobre a superfície têm uma ação similar. Conclusão de grande importância porque indica que a ação efetiva do DMPS é exercida durante os períodos em que o alimento não está presente e a superfície se encontra desprotegida frente à ação do ar.

Dentre os compostos menores glicéridicos, os dímeros e triglicérides oxidados aparecem em maior quantidade, sobressaindo estes últimos no início do processo de fritura, enquanto que, com o decorrer do tempo, há uma forte tendência de aumentar os teores de dímeros, sobretudo nos óleos de maior grau de insaturação. Entretanto, no que se refere aos compostos característicos da alteração hidrolítica, verifica-se que, praticamente não há variação, apesar de que, no início do processo, a percentagem de diglicérides e ácidos graxos livres alcançaram 57% em relação à percentagem de compostos polares totais em OGAODMPS, após 0,5 hora de aquecimento.

**TABELA 49.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicéricos em óleos de fritura doméstica contínua à temperatura de 175°C e relação SV de 0,3 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	0	2,9	n.d.	2,1	6,1	14,4	6,4
OGAODMPS	0	2,9	n.d.	2,5	6,8	13,8	5,9
OG	0	3,2	n.d.	5,5	8,8	11,6	6,1
OGDMPS	0	3,3	n.d.	5,7	9,1	12,0	6,2
OGAO	0,5	4,3	0,8	9,6	14,3	12,9	5,2
OGAODMPS	0,5	3,0	0,2	3,5	9,2	12,0	5,1
OG	0,5	4,6	1,2	11,5	15,4	12,5	5,4
OGDMPS	0,5	3,3	0,5	7,6	8,6	10,1	6,2
OGAO	3,8	6,1	2,1	18,5	22,2	13,1	5,1
OGAODMPS	3,8	4,4	0,9	9,9	14,5	13,3	5,4
OG	3,8	7,2	3,1	29,0	25,6	9,4	4,9
OGDMPS	3,8	6,3	2,1	24,3	20,5	10,5	5,6
OGAO	5,7	6,8	3,0	21,6	24,8	13,4	5,2
OGAODMPS	5,7	5,3	1,6	14,7	18,4	13,2	5,1
OG	5,7	9,5	6,0	42,0	31,2	10,5	5,3
OGDMPS	5,7	8,1	4,3	35,3	25,8	10,3	5,3
OGAO	6	7,0	2,9	22,1	26,3	13,4	5,3
OGAODMPS	6	5,8	1,9	16,5	20,8	13,5	5,3
OG	6	11,7	10,9	50,9	39,4	10,3	5,3
OGAODMPS	6	10,4	7,7	46,8	33,9	10,2	5,4

Período de aquecimento (\*)

Não detectado (n.d.)

Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)

P-TG: polímeros de triglicerídeos

D-TG: dímeros de triglicerídeos

TGox: triglicerídeos oxidados

DG: diglicerídeos

AGL: ácidos graxos livres

Na Tabela 50, observa-se que OGAO perde maiores quantidades de antioxidantes naturais e que o óleo mais insaturado retém maior quantidade de  $\alpha$ -tocoferol.

#### 4.4.2.2.- Alteração dos óleos do produto

A Tabela 51 mostra as variações quantitativas produzidas nos componentes majoritários das batatas durante os processos de fritura contínua. A enorme perda de peso do produto é devido à eliminação de água, reduzindo de 82,3 para 20,2%; enquanto que, o teor de lípidos aumenta devido à absorção pelo produto durante a fritura. A matéria seca desengordurada permanece constante quando comparada com a da amostra inicial (17,4%), cuja determinação pode ser diretamente calculada por subtração, ou seja, entre a diferença do peso total menos os teores de umidade e de lípidos. O produto final tem características distintas ao inicial, aumentando seu conteúdo energético, já que possui, em média, 29,9% de óleo, conforme mostra a referida tabela. Tais modificações ocorrem de modo bastante homogêneo, ou seja, se mantêm praticamente constantes em todos os óleos, independentemente dos seus respectivos níveis de insaturação.

Em se tratando da avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos nos óleos extraídos do produto frito, através de fritura contínua de laboratório, observa-se, pela Tabela 52, uma grande similaridade com os resultados obtidos para os óleos de fritura (Tabela 49), nas mesmas condições do processo. Por isso, foram somente avaliados os óleos extraídos das batatas referentes à última fritura. Estas amostras finais são comparáveis às da fritura descontínua com DMPS, o que indica que o DMPS e o vapor de água têm uma ação similar sobre a superfície.

Na Tabela 53 estão apresentados os valores dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa, os quais encontram-se muito próximos dos obtidos para os óleos de fritura (Tabela 50); enquanto que, um valor para estabilidade encontra-se mais elevado, possivelmente devido à formação de produtos de interação entre lípidos-proteínas em maiores teores ou componentes antioxidantes naturais constituintes da batata.

Amostras com DMPS apresentam alterações muito próximas das amostras sem DMPS, podendo-se concluir que, em se tratando de fritura contínua, de maior aplicação industrial, não é necessário o uso do aditivo. A adição seria útil, entretanto, naquelas indústrias que utilizam fritadeiras contínuas, mas que aplicam um processo descontínuo quanto à produção do alimento. Nestes casos, o período de aquecimento em que o óleo se encontra desprotegido pelo produto, tem como consequência uma alteração significativa, a qual poderia ser reduzida com a utilização do aditivo. Por outro lado, no que diz respeito à fritura descontínua, mais usualmente aplicada em restaurantes e lanchonetes, é recomendável o uso do DMPS.

**TABELA 50.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos de fritura doméstica contínua à temperatura de 175°C e relação S/V de 0,3 cm<sup>-1</sup>.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	0	2,9	650	20,8
OGAODMPS	0	2,9	654	19,9
OG	0	3,2	603	9,0
OGDMPS	0	3,3	598	8,0
OGAO	0,5	4,3	482	
OGAODMPS	0,5	3,0	604	
OG	0,5	4,6	528	
OGDMPS	0,5	3,3	523	
OGAO	3,8	6,1	233	
OGAODMPS	3,8	4,4	469	
OG	3,8	7,2	368	
OGDMPS	3,8	6,3	426	
OGAO	5,7	6,8	185	
OGAODMPS	5,7	5,3	417	
OG	5,7	9,5	345	
OGDMPS	5,7	8,1	414	
OGAO	6	7,0	122	7,1
OGAODMPS	6	5,8	299	12,4
OG	6	11,7	244	3,4
OGDMPS	6	10,4	318	4,1

Período de aquecimento (\*)

Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat (c)

OGAO: óleo de girassol alto oléico

OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano

OG: óleo de girassol

OGDMPS: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

**TABELA 51 - Variações majoritárias durante fritura contínua de batatas em óleos de girassol.**

AMOSTRAS	% SOBRE PESO INICIAL				% SOBRE PRODUTO FINAL			
	TOTAL	UMIDADE	LIPÍDEOS	MATÉRIA SECA	UMIDADE	LIPÍDEOS	MATÉRIA SECA	
BATATAS	100	82,3	< 0,1	17,4	-	-	-	-
OGAO	37,0 (1,21)	7,6 (0,36)	11,6 (0,75)	17,8	20,5	31,4	48,1	
OGAODMPS	34,8 (1,06)	6,9 (0,93)	10,0 (1,02)	17,9	19,8	28,7	51,4	
OG	36,5 (0,82)	6,5 (1,20)	11,2 (0,62)	18,8	17,8	30,7	51,5	
OGDMPS	34,3 (0,95)	7,8 (0,82)	9,9 (0,45)	16,6	22,7	28,9	48,4	

Os números entre parênteses correspondem aos desvios padrões das médias, obtidas de 3 determinações.

**TABELA 52.- Avaliação dos compostos polares e compostos menores glicerídicos em óleos extraídos de batatas fritas à temperatura de 175°C e relação SV de 0,3 cm<sup>-1</sup>, em fritura contínua.**

AMOSTRAS	* t(h)	COMPOSTOS POLARES					
		Total <sup>a</sup> (%)	P-TG <sup>b</sup> (mg/g)	D-TG <sup>b</sup> (mg/g)	TGox <sup>b</sup> (mg/g)	DG <sup>b</sup> (mg/g)	AGL <sup>b</sup> (mg/g)
OGAO	5,7	6,6	3,0	20,1	24,1	13,3	5,5
OGAODMPS	5,7	4,9	1,8	12,5	16,7	12,7	5,3
OG	5,7	8,8	5,8	37,0	28,9	9,9	6,4
OGDMPS	5,7	7,9	4,3	30,8	26,0	11,0	6,9

Período de aquecimento (\*)  
 Obtidos por Coluna (a) e HPSEC (b)  
 P-TG: polímeros de triglicerídeos  
 D-TG: dímeros de triglicerídeos  
 TGox: triglicerídeos oxidados  
 DG: diglicerídeos  
 AGL: ácidos graxos livres

**TABELA 53.- Avaliação dos compostos polares,  $\alpha$ -tocoferol e estabilidade oxidativa em óleos extraídos de batatas fritas à temperatura de 175°C e relação SV de 0,3 cm<sup>-1</sup>, em fritura contínua.**

AMOSTRAS	* t (h)	C.P. <sup>a</sup> (%)	$\alpha$ -TOCOFEROL <sup>b</sup> (mg/kg)	ESTABILIDADE <sup>c</sup> (h)
OGAO	5,7	6,6	168	16,1
OGAODMPS	5,7	4,9	362	21,0
OG	5,7	8,8	320	6,6
OGDMPS	5,7	7,9	394	7,5

Período de aquecimento (\*)  
 Obtidos por Coluna (a), CLAE (b) e Rancimat a partir de 5 g de produto frito(c)  
 OGAO: óleo de girassol alto oléico  
 OGAODMPS: óleo de girassol alto oléico com dimetil polisiloxano  
 OG: óleo de girassol  
 OGDMPs: óleo de girassol com dimetil polisiloxano

## 5.- CONCLUSÕES

### 5.1.- Estudos de termoxidação em ausência de alimentos

1.) Os resultados mostraram que os óleos sem DMPS, aquecidos em placa, apresentam maiores alterações do que aqueles aquecidos em estufa, independentemente das variáveis utilizadas neste estudo. A adição de 2 mg/kg de DMPS exerce um grande efeito protetor em óleos de girassol alterados em placa, enquanto que, quando os óleos são alterados em estufa, parece exercer um ligeiro efeito prooxidativo, independente da temperatura, relação S/V e grau de insaturação. Assim, dentre os óleos utilizados nestes estudos, os resultados mostram um excelente comportamento do óleo de girassol alto teor de ácido oléico com relação à termoxidação, independente do tipo de aquecimento.

2.) Quanto à distribuição dos compostos menores glicerídicos que constituem a fração polar das amostras, verifica-se, de modo geral, que o aumento dos compostos polares totais está essencialmente atribuído aos compostos de maior peso molecular, isto é, polímeros, dímeros e triglicerídeos oxidados, os quais são representantes das alterações térmica e oxidativa. Em contraste, os diglicerídeos e ácidos graxos, indicativos da alteração hidrolítica, permanecem praticamente a níveis originais; uma vez que a umidade não se encontra presente no meio. É importante mencionar, ainda, que as variáveis independentes influenciam na alteração das amostras, porém, a referida distribuição depende, sobretudo, da percentagem de compostos polares totais e do tipo de óleo.

3.) Por outro lado, pode-se dizer que o  $\alpha$ -tocoferol é perdido em amostras sem DMPS quando aquecidas em placa. Com relação às amostras com DMPS, as alteradas em placa retêm maior quantidade de antioxidante quando comparadas com as alteradas em estufa. Verifica-se, também, uma maior retenção de  $\alpha$ -tocoferol em óleos mais insaturados. Já as amostras sem DMPS alteradas em estufa retêm mais antioxidante quando comparadas com aquelas sem DMPS, alteradas em placa.

4.) O aspecto mais interessante a destacar neste ponto é que o nível de antioxidante natural remanescente depende do grau de insaturação do óleo de girassol. Pode-se observar neste estudo que o  $\alpha$ -tocoferol é perdido no óleo de girassol de alto teor de ácido oléico para percentagem de compostos polares menor de 15%; enquanto que, no caso do óleo de girassol é da ordem de 25%.

5.) Verifica-se perda da estabilidade de todas as amostras de óleos cujos valores de  $\alpha$ -tocoferol encontram-se em níveis de traços. A alteração das gorduras de fritura influencia grandemente sobre a posterior conservação do produto. Sob este ponto de vista, a adição de DMPS é de dupla utilidade, exerce um efeito positivo, não só diminuindo drasticamente a alteração e permitindo uma maior vida útil do óleo, como exercendo um efeito indireto em consequência da maior quantidade de antioxidante presente nos produtos fritos.

### 5.2.- Estudo da fritura descontínua de laboratório

1.) De modo geral, a adição de 2 ppm de DMPS apresentou uma enorme influência sobre a alteração dos óleos durante a fritura descontínua. O DMPS é muito mais efetivo do que os diferentes níveis de insaturação entre o óleo convencional e o óleo com alto teor em oléico. Portanto, sua adição, em concentrações muito baixas, estaria plenamente justificada no setor de processamento rápido de alimentos, restaurantes em geral e em fritadeiras domésticas.

### **5.3.- Estudo da fritura contínua**

1.) O nível de alterações dos óleos de fritura industrial foi muito baixo devido às condições utilizadas, principalmente a uma elevada velocidade de reposição com óleo fresco, não encontrando, assim, influência da ação de DMPS. Após esta detecção é recomendável a não inclusão de DMPS aos óleos para fins industriais, a qual é bastante aceita no meio industrial pela complexidade técnica da adição.

2.) Os estudos de fritura contínua em laboratório demonstraram que a ação do DMPS foi exercida preferentemente nos períodos em que a superfície do óleo se encontrava desprotegida frente à ação do oxigênio atmosférico. A presença constante do produto no banho de óleo foi responsável pela formação de uma camada de vapor de água na interface ar-óleo, que atua como agente protetor, impedindo maior ação do oxigênio atmosférico e tomando desnecessário a adição de DMPS.

### **5.4.- Conclusões gerais**

Com respeito aos dois principais objetivos deste estudo- conhecer o comportamento do óleo de girassol no processo de fritura e definir a influência do DMPS- as principais conclusões gerais resumem-se a seguir:

1.) Em todos os experimentos realizados, o óleo de girassol mostrou um comportamento similar independentemente do grau de alteração dos óleos. Em todos os casos, o óleo de girassol (OG) teve uma maior tendência à polimerização e um maior grau de alteração total que o óleo de girassol alto teor de ácido oléico (OGAO). Particularmente, na fritura contínua, o óleo de girassol teve um excelente comportamento em função do bom desenho da fritadeira e da alta velocidade de produção, que garantem uma elevada velocidade de reposição com óleo fresco.

2.) A ação efetiva do dimetil polisiloxano teve lugar nos períodos em que a superfície do óleo encontrava-se desprotegida frente à ação do oxigênio atmosférico. Isso significa um efeito muito positivo, superior ao de outras variáveis no processo durante a fritura descontínua, enquanto que a influência não foi apreciável na fritura industrial contínua. Em consequência, sua adição estaria muito justificada no setor de processamento rápido de alimentos, restaurantes em geral e em fritadeiras domésticas e, ainda, em todas aquelas indústrias que possuem fritadeiras contínuas que utilizam períodos frequentes de resfriamento-aquecimento.

## 6.- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADELHARDT, V.; LINK, W.; SPITELLER, G. -Produkte der Dimerisierung ungesättigter Fettsäure. V: die Aromatenfraktion dimerer Fettsäuren. **Fat Sci. Technol.**, **93**:277-82, 1991.
- AITZETMÜLLER, K. -Gel filtration liquid chromatography of fatty acids and other fats samples using Pye liquid chromatography detector. **J. Chromatogr.**, **71**:355-60, 1972.
- AITZETMÜLLER, K. -Frontal elution liquid chromatography of a "total artefacts" peak in frying oils. **J. Chromatogr.**, **79**:329-34, 1973a.
- AITZETMÜLLER, K. -Investigation of heated and oxidized oils and fats by gradient elution liquid chromatography. **J. Chromatogr.**, **83**:461-69, 1973b.
- AITZETMÜLLER, K. & GUHR, G. -Die Flüssigchromatographische Bestimmung der unveränderten Triglyceride in gebrauchten Bratfetten. **Fette Seifen Anstrichm.**, **78**(2):83-8, 1976.
- ALEXANDER, J.C. -Biological effects due to changes in fats during heating. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **55**(10):711-7, 1978.
- ALEXANDER, J.C. Biological properties of heated dietary fats. In: FINLEY, J.; SCHWASS, D. **Xenobiotics in food and feeds**. American Chemical Society, 1983. p.129-48.
- AL-HARBI, M. & KAHTANI, H. -Chemical and biological evaluation of discarded frying palm oil from commercial restaurants. **Food Chemistry**, **48**(4):395-401, 1993.
- ALIM, H. & MORTON, I.D. -Food group symposium. **J. Sci. Food Agr.**, **25**(8):1041-54, 1974.
- AL-KAHTANI, H. -Survey of used frying oils from restaurants. **J. Am. Oil Chemist'. Soc.**, **68**:857-62, 1991.
- AL-SAIKAN, M.S.; HOWARD, L.R.; MILLER Jr, J.C. -Antioxidant activity and total phenolics in different genotypes of potato (*Solenum tuberosum*, L.). **J. Food Sci.**, **60**:341-3, 1995.
- ANON. -High oleic sunflower patents challenged. **Inform**, **1**:184-6, 1990.
- ANON. -El aceite de girasol alto oleico: un gran avance tecnológico. **Alforja**, **170**:1, 1992a.
- ANON. -Storage and performance stability of vegetable oils. **Food Marketing & Technology**, **6**(2):20-2, 1992b.
- ANON. -Symposium highlights monounsaturate research. **Inform**, **6**:685-6, 1992c.
- ANON. -Fats and oils. **Food Technol.**, **11**:140-2, 146, 192, 1994.
- AOCS -Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4. ed. Champaign, 1994.

- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. I. Addition levels of tocopherol and oxidation stability of edible fats. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **32**(9):475-9, 1983a.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. II. Synergistic effect of citric, malic and succinic acids. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **32**(11):695-9, 1983b.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. III. Synergistic effect of monoacylglyceryl citrate, malate, and succinate. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **32**(12):731-4, 1983c.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. IV. Synergistic effect of L-ascorbic and erythorbic acids. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **33**(6):361-5, 1984.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. V. Synergistic effect of citric acid and its ester of monoglyceride, L-ascorbic and erythorbic acids in the fry test. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **34**(1):48-52, 1985a.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. VI. Synergistic effect of L-ascorbyl stearate and riboflavine tetrabutyrates. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **34**(2):123-7, 1985b.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. VII. Synergistic effect of some emulsifiers. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **34**(6):470-5, 1985c.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. VIII. Synergistic effect of sucrose fatty acid esters. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **34**(7):554-7, 1985d.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H.; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. IX. Synergistic effect of isopropyl citrate and phenolic antioxidants. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **34**(7):558-62, 1985e.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; KANEMATSU, H.; NIIYA, I.; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. -Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols. X. Comparison of effects between the mixture of tocopherols and other antioxidants, and synergists in the fry test. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **35**(3):162-6, 1986a.
- AOYAMA, M.; MARUYAMA, T.; NIIYA, I.; AKATSUKA, S. -Effect of addition of tocopherols on oxidative stability of potato chips. *J. J. Soc. Food Sci. & Technol.*, **33**(6):407-13, 1986b.

- ARROYO, R.; CUESTA, C.; GARRIDO-POLONIO, C.; LÓPEZ-VARELA, S.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J. -High-performance size exclusion chromatographic studies on polar components formed in sunflower oil used for frying. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **69**(6):557-63, 1992.
- ARTMAN, N.R. -The chemical and biological properties of heated and oxidized fats. *Advances in Lipid Research*, **7**:245-330, 1969.
- ARTMAN, N.R. & ALEXANDER, J.C. -Characterization of some heated fat components. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**(10):643-8, 1968.
- ARTMAN, N.R. & SMITH, D.E. -Systematic isolation and identification of minor components in heated and unheated fat. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **49**(5):318-26, 1972.
- ASAP, T. & AUGUSTIN, M.A. -Effect of frying oil quality and TBHQ on the shelf-life of potato crisps. *J. Sci. Food Agric.*, **37**(10):1045-51, 1986.
- Asociación Española de Normalización AENOR. **Catálogo de Normas UNE de 1991**. Madrid, 1991.
- AUGUSTIN, M.A. & BERRY, S.K. -Efficacy of the antioxidants BHA and BHT in palm oil during heating and frying. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **60**(8):1520-3, 1983.
- AUST, R. & THOMPSON, L. -Lipid composition of finish fried potatoes in relation to partially fried potatoes and frying oils. *Nutrition Reports International*, **24**(5):957-61, 1981.
- BILLEK, G. -Heated oils - chemistry and nutritional aspects. *Nutr. Metabol.*, **24**:200-10, 1979.
- BILLEK, G. -Heated fats in the diet. In: PADLEY, F.B. & PODMORE, J. (Ed). **The role of fats in human nutrition**. Chichester, Ellis Horwood, 1985. p.163-71.
- BILLEK, G.; GUHR, G.; WAIBEL, J. -Quality assessment of used frying fats: a comparison of four methods. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **55**(10):728-33, 1978.
- BLUMENTHAL, M. M.; STOCKLER, J. R.; SUMMERS, P. J. -Alkaline contaminant materials in used frying oils: a new quick test. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **62**(9):1373-4, 1985.
- BLUMENTHAL, M. M. & STOCKLER, J. R. -Isolation and detection of alkaline contaminant materials (ACM) in used frying oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(5):687-8, 1986.
- BOELHOWVER, C.; KNEGTEL, J. T.; TELS, M. -On the mechanism of the thermal polymerization of linseed oil. *Fette Seifen Anstrichm.*, **69**(6):432-6, 1967.
- BRACCO, U.; DIEFFENBACHER, A.; KOLAROVIC, L. -Frying performance of palm oil and palm liquid fractions. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **58**(1):6-12, 1981.
- BURKOW, I. & HENDERSON, R. -Isolation and quantification of polymers from autoxidized fish oils by high-performance size exclusion chromatography with an evaporative mass detector. *J. Chromatogr.*, **5523**:501-6, 1991a.
- BURKOW, I. & HENDERSON, R. -Analysis of polymers from autoxidized marine oils by gel permeation HPLC using a light-scattering detector. *Lipids*, **26**:227-31, 1991b.

- CASTANG, J. -Study of frying oils: analytical characteristics and control project. *J. Ann. Fals. Exp. Chim.*, **74**(803):701-18, 1981.
- CASTELLÓN, A. A. -Determinación rápida de sustancias polares y polymeros en aceites recalentados por cromatografía gaseosa cuantitativa. *Grasas y Aceites*, **40**:356-63, 1989.
- CHAN, H.W.S. The mechanisms of autoxidation. In: CHAN, H. W. S. *Autoxidation of unsaturated lipids*. London, Academic Press, 1987. p.1-16.
- CHANG, S.S.; PETERSON, R.J.; HO, Ch.T. -Chemical reactions involved in the deep-fat frying of food. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **55**:718-27, 1978.
- CHEFTEL, J. & CHEFTEL, H. *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*. Vols. I y II. Ed. Acribia, 1976.
- CHRISTOPOULOU, C.N. & PERKINS, E.G. -Dimers acids synthesis and mass spectrometry of the tetrahydroxy, dihydroxy and diketo dimers of methyl stearate. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **66**(9):1344-52, 1989a.
- CHRISTOPOULOU, C.N. & PERKINS, E.G. -Chromatography studies on fatty acid dimers: gas-liquid chromatography, high performance chromatography and thin-layer chromatography. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **66**(9):1353-9, 1989b.
- CHRISTOPOULOU, C.N. & PERKINS, E.G. -Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **66**(9): 1360-70, 1989c.
- CHU, Y. & LUO, S. -Effects of sugar, salt and water on soybean oil quality during deep-frying. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **71**:897-900, 1994.
- CLARK, W. & SERBIA, G. -Aspectos de seguridad en las grasas y aceites de fritura. *Alimentaria*, **9**:89-95, 1991.
- CLEMENTS, A.H.; ENGH, V.D.; FROST, D.J.; HOOGENHOUT, K.; NOOI, J.R. - Participation of singlet oxygen in photosensitized oxidation of 1,4-dienoic systems and photooxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**(8):325-30, 1973.
- COWAN, J.C. -Dimer acids. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**:534-45, 1962.
- CROON, L.B.; ROGSTAD, A.; LETH, T.; KIUTAMO, T. -A comparative study of analytical methods for quality evaluation of frying fat. *Fette Seifen Anstrichm.*, **88**(3):87-91, 1986.
- CUESTA, C. & SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J. -Alteración de aceites de girasol en frituras realizadas con o sin reposición de aceites sin usar. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, **4**:39-43, 1994.
- CUESTA, C.; SANCHEZ-MUNIZ, F. J.; HERNANDEZ, I.; LOPEZ-VARELA, S. -Changes in olive oil during frying of successive batches of potatoes. Correlations between individual indices and overall assessment of deterioration. *Rev. Agroq. Tecnol. Alim.*, **31**(4):523-31, 1991a.

- CUESTA, C.; SANCHEZ-MUNIZ, F. J.; HERNANDEZ, I. -Evaluation of nonpolar methyl esters by column and gas chromatography for the assessment of used frying olive oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **68**(6):443-5, 1991b.
- CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J.; GARRIDO-POLONIO, C.; LÓPEZ-VARELA, S.; ARROYO, R. -Thermoxidative and hydrolytic changes in sunflower oil used in frying a fast turnover of fresh oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **70**(11):1069-73, 1993.
- CLEMENTE, I. M.; VALLETRISCO, M.; NIOLA, I. -Verrifica mediante HPLC della stabilità di oli alimentari sottoposti a trattamento termico. *Industrie Alimentari*, **27**:439-41, 1988.
- DOBARGANES, M.C. -Aspectos generales de las grasas alteradas. *Aceites y Grasas*, **31**:417-22, 1980.
- DOBARGANES, M.C. & MÁRQUEZ-RUIZ, G. -Size exclusion chromatography in the analysis of lipids. In: CHRISTIE, W. (Ed.) *Advances in lipids methodology-two*. The Oily Press Ltd., Scotland, 1993. p.113-37.
- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas.III. Evolución de los ácidos e influencia de su posición en la molécula de triglicérido. *Grasas y Aceites*, **36**(3):186-92, 1985a.
- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -An analytical procedure for the evaluation of used frying fats. In: *Proceedings of Euro Food Chem., III, Belgium, 1985b*. p.69-74.
- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -Systematic evaluation of heated fats based on quantitative analytical methods. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **65**(1):101-5, 1988.
- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -**Frying process: selection of fats and quality control**. International Meeting on Fats & Oils Technology Symposium and Exhibition. Ed. Barrera-Arellano, D.; Gonçalves, L. A.G. Campinas, 1991. p.58-66.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; GUTIÉRREZ, F. -Acción protectora de los antioxidantes BHA y BHT en grasas calentadas a elevada temperatura. *Grasas y aceites*, **37**: 262-266, 1986.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO, R. - Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. I. Determinación de ésteres metílicos no alterados. *Grasas y aceites*, **35**(3):172-7, 1984a.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. -High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *Fat Sci. Technol.*, **90**:308-11, 1988.
- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. -Determination of compounds in frying fats and oils. *Grasa y Aceites*, **40**(1):35-8, 1989.
- DOBARGANES, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C. -Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus L.*) oils. *J. Agric. Food Chem.*, **41**(4):678-81, 1993.

- DOBARGANES, M.C.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; RÍOS, J.J. -Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. II. Determinación de ésteres metílicos de dímeros no polares. **Grasas y aceites**, **35**(6):351-7, 1984b.
- EL-SHAMI, S.; SELIN, I.; EL-ANWAR, I.; EL-MALLAH, M. -Dielectric properties for monitoring the quality of heated oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **69**:872-5, 1992.
- EL-SHATTORY, Y.; HEGALY, S.; SOLIMAN, M.; ALY, S. -Heated fats. Part 3. Biological effect of heating and tempering oils on fatty acid composition of liver, heart and serum lipids of rats. **Die Nahrung**, **35**:1007-12, 1991.
- ERICKSON, C.E.; OLSSON, P.A.; STEVENSON, S.G. -Denatured hemoproteins as catalysts in lipid oxidation. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **48**(9):442-7, 1971.
- ERICKSON, M. D. & FREY, N. -Property-enhanced oils in foods applications. **Food Technol.**, **48**(11): 63-6, 68, 1994.
- FEDELI, E. The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: VARELA G.; BENDER, A. E.; MORTON, I.A. (Ed.) **Frying of food: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood, 1988. p. 52-81.
- FERNÁNDEZ, J., JIMENEZ, A., DOMINGUEZ, J., GARCÍA, J., GARCES, R., MANCHA, M. - Genetic analysis of the high oleic content in cultivated sunflower (*Helianthus annuus* L.). **Euphytica**, **41**:39-51, 1989.
- FICK, G. & MINN, B. -Sunflower products and methods for their production. United States Patent, 4, 743, 402, 1988.
- FIRESTONE, D. -The determination of polymers in fats and oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **40**(6):247-55, 1963.
- FIRESTONE, D.; STIER, R.F.; BLUMENTHAL, M.M. -Regulation of frying fats and oils. **Food Technol.**, **45**(2):90-4, 1991.
- FORSS, D.A. -Odor and flavor compounds from lipids. **Prog. Chem. Fats Other Lipids**, **13**:177-258, 1972.
- FRANKEL, E.N. -Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, **19**(1/2):1-22, 1980.
- FRANKEL, E.N. -Volatile lipid oxidation products. **Prog. Lipid Res.**, **22**(1):1-33, 1982.
- FRANKEL, E.N. -Recent advances in the chemistry of rancidity of fats. In: BAILEY, A. (Ed.) **Recent advances in the chemistry of meat**. 1984, p.87-118.
- FRANKEL, E.N. -**Flavor Chemistry of Fats and Oils**. Ed. MIN, D.B. & SMOUSE, T.H. Am. Chem. Soc., Champaign, Illinois, p. 1-37, 1985.
- FRANKEL, E.N. -**Oxygen Radical in Biology and Medicine**. Ed. SIMIC, M.G.; TAYLOR, K.A.; WARD, J.F.; SONNTAG, C., Plenum Press, New York, p. 265-82, 1988.
- FRANKEL, E.N. -Recent advances in lipid oxidation. **J. Sci. Food Agric.**, **54**(4):495-511, 1991.

- FRANKEL, E.N. & HUANG, S. -Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **71**:255-9, 1994.
- FRANKEL, E. N.; NEFF, W.; BESSLER, T. -Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry.V. Photosensitized oxidation. *Lipids*, **14**:961-7, 1979.
- FRANKEL, E. N. NEFF, W. E.; ROHWEDDER, W. K. -Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry.III. Methyl linoleate. *Lipids*, **12**(12):1055-61, 1977.
- FRANKEL, E.N.; NEFF, W.; SELKE, E. -Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. IX. Homolytic vs heterolytic cleavage of primary and secondary oxidation products. *Lipids*, **19**:790-800, 1984.
- FRANKEL, E.N.; NEFF, W.; SELKE, E.; BROOKS, D. -Thermal and metal-catalyzed decomposition of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids*, **22**:322-7, 1987.
- FRANKEL, E. N.; NEFF, W.; SELKE, E.; BROOKS, D. -Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. X. Volatile thermal decomposition products of methyl linoleate dimers. *Lipids*, **23**:295-8, 1988.
- FRANKEL, E. N.; NEFF, W.; SELKE, E.; WEISLEDER, D. -Photosensitized oxidation of methyl linoleate: secondary and volatile thermal decomposition products. *Lipids*, **17**:11-8, 1982.
- FRANKEL, E.N.; WARNER, K.; MOULTON, K.J. Sr. -Effects of hydrogenation and additives an cooking oil performance of soybean oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **62**(9):1354-8, 1985.
- FREEMAN, I.P.; PADLEY, F.B.; SHEPPARD, W.L. -Use of silicones in frying oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **50**(4):101-2, 1973.
- FRITSCH, C.W. -Measurements of frying fat deterioration: a brief review. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **58**(3):272-4, 1981.
- FRITSCH, C. W.; EGBERG, D.; MAGNUSON, J. -Changes in dielectric constant as a mesasure of frying oil deterioration. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **56**(8):746-50, 1979.
- GARDNER, D.; SANDERS, R.; HENRY, D.; TALLMADGE, D.; WHARTON, H. - Characterization of used frying oils. Part 1: isolation and identification of compounds classes. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **69**:499-508, 1992.
- GASPAROLI, A. & FEDELI, E. -Changes in vegetable oils and substrates produced by cooking. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **57**(5):235-9, 1980.
- GENTE, M. & GUILLAUMIN, R. -Dosage des monomeres cycliques. *Rev. Franç. Corps Gras*, **24**(4):211-8, 1977.
- GERE, A. -Decrease in essential fatty acid content of edible fats during the frying process. *Zeitschrift fuer Ernaehrungswiss.*, **21**(3):191-201, 1982a.

- GERE, A. -Studies of the changes in edible fats during heating and frying. *Nahrung*, **26**(10):923-32, 1982b.
- GERE, A. -Study of some factors affecting frying fat deterioration. *Fette Seifen Anstrichm.*, **85**(1):18-23, 1983a.
- GERE, A. -A complex procedure for the analysis of used frying fats. *Fette Seifen Anstrichm.*, **85**(3):111-7, 1983b.
- GERE, A.; GERTZ, Ch.; MORIN, O. -Etude des méthodes de dosage des monomères cycliques formés au cours du chauffage des corps gras. *Rev. Franç. Corps Gras*, **31**(2):341-6, 1984.
- GERTZ, Ch.-Praktische Erfahrungen mit Säulenchromatographischen Methoden zur Bestimmung der Verderbenheit von Fritierfetten. *Fette Seifen Anstrichm.*, **81**:520-4, 1979.
- GOMES, T. & CATALANO, M. -Caratteri di qualità degli oli alimentari. I. Trigliceridi dimeri. *Rev. Ital. Sostanze Grasse*, **65**(2): 125-7, 1988.
- GORDON, M. & MAGOS, P. -The effect of sterols on oxidation of edible oils. *Food Chem.*, **10**:141-7, 1984.
- GORDON, M.H. & KOURIMSKÁ, L. -Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. *Food Chem.*, **52**(2):175-7, 1995.
- GRANDGIRARD, A. & JULLIARD, F. -Etude critique des méthodes de dosage des monomères cycliques dans les huiles chauffées. *Rev. Franç. Corps Gras*, **30**(4):123-8, 1983.
- GRANDGIRARD, A. & JULLIARD, F. -Does the standardized DGF-IUPAC-AOAC method for polar compound determination in frying fats allow to separate all the altered compounds? *Fette Seifen Anstrichm.*, **86**:98-100, 1984.
- GRANDGIRARD, A.; SEBEDIO, J.L.; FLEURY, J. -Geometrical isomerization of linolenic acid during heat treatment of vegetable oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **61**(10):1563-8, 1984.
- GRAZIANO, V. -Portable instrument rapidly measures quality of frying fat in food service operations. *Food Technol.*, **33**:50-7, 1979.
- GUHR, G. & WAIBEL, J. -Untersuchungen an Fritierfetten: Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an Petroläther-unlöslichen oxidierten Fettsäuren und dem Gehalt an polaren Substanzen bzw. dem Gehalt an polymeren Triglyceriden. *Fette Seifen Anstrichm.*, **80**(3): 106-13, 1978.
- GUHR, G. & WAIBEL, J. -Chromatographische Methoden zur Bestimmung der Verderbenheit von Fritierfetten. *Fette Seifen Anstrichm.*, **81**:511-9, 1979.
- GUILLAUMIN, R. -Détermination des espèces chimiques nouvelles formées durant le chauffage des huiles. *Rev. Franç. Corps Gras*, **20**(5):285-9, 1973.

- GUILLAUMIN, R. -Chemical control and regulatory aspects in France - New results for the food physiology of heated fats. **Fette Seifen Anstrichm.**, **81**:545-50, 1979.
- GUILLAUMIN, R. -Kinetics of fat penetration in food. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. A. (Ed.) **Frying foods**: principles, changes, new approaches. Chichester, Ellis Horwood, 1988. p.82-90.
- GURR, M. **Role of fats in food and nutrition**. Elsevier Sci. Publishers LTD, New York, 1992.
- GUTIÉRREZ GONZÁLEZ-QUIJANO, R. & DOBARGANES, M.C. -Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.A. (Ed) **Frying foods**: principles, changes, new approaches. Chichester, Ellis Horwood, 1988. p.141-154.
- GWO, Y.Y.; FLICK JR., G.J.; DUPUY, H.P. -Effect of ascorbyl palmitate on the quality of frying fats for deep frying operations. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **62**(12):1666-71, 1985.
- HAGEMAN, G. KIKKEN, R.; KLEINJANS, J. -Linoleic acid hydroperoxide concentration in relation to mutagenicity of repeatedly used deep-frying fats. **Lipids**, **24**(10):899-902, 1989.
- HAMILTON, R.J. -The chemistry of rancidity in foods. In: **Rancidity in Foods**. Ed. ALLEN, J.C. & HAMILTON, R.J. Elsevier Applied Sci. Publishers, Londres, p. 1-22, 1989.
- HAMMOND, E.W. & IRWIN, J. -The analysis of lipids by HPLC. In: **HPLC in food analysis**. Academic Press, 1988. p.95-132.
- HAUMAN, B. -Fast foods. Trends in frying fat usage. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **64**:789-95, 1987.
- HAUMAN, B. -Monounsaturate sales grow. **Inform**, **6**:666-75, 1992.
- HENRY, D.; TALLMADGE, D.; SANDERS, R.; GARDNER, D. -Characterization of used frying oils. Part 2: comparison of olestra and triglyceride. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **69**:509-19, 1992.
- HERNÁNDEZ, I.; SÁNCHEZ, F.; CUESTA, C. -Evaluación de la termoxidación de un aceite de oliva empleado en frituras de patatas. Correlación entre las fracciones no alteradas de triglicéridos y ésteres metílicos. **Grasas y aceites**, **40**:257-63, 1989.
- HITCHCOCK, C. & HAMMOND, E. -The determination of lipids in foods. In: **Developments in food analysis techniques-2**. King, Applied Science Publishers, 1980. p.185-224.
- HOPIA, A.; PIIRONEN, V.; KOIVISTOINEN, P.; HYVÖNEN, L. -Analysis of lipid classes by solid-phase extraction and high-performance size-exclusion chromatography. **J Am. Oil Chemists' Soc.**, **69**:772-6, 1992.
- HUANG, A.S.; HSIEH, O.A.L.; HUANG, C.L.; CHANG, S.S. -A comparison of the stability of sunflower oil and corn oil. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **58**(11):997-1001, 1981.

- HUNTER, J. E. & APPLEWHITE, T. H. -Correction of dietary fat availability estimates for wastage of food service deep-frying fats. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **70**(6):613-617, 1993.
- HUSAIN, S.S. & MORTON, I.D. -*Proc. IV Congress Food Sci. and Technol.* Vol. I, 322, 1974.
- HUSAIN, S. S.; SASTRY, G. S. R.; RAJU, N. P.; NARASIMHA, R. -High performance size exclusion chromatography of oils and fats. *J. Chromatogr.*, **454**:317-26, 1988.
- HUSAIN, S. S.; SASTRY, G. S. R.; RAJU, N. P. -Molecular weight averages as criteria for quality assessment of heated oils and fats. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **68**(11):822-6, 1991.
- ISHIKAWA, Y.; MORIMOTO, K.; HAMASAKI, T. -Flavoglucanin, a metabolite of *Eurotium chevalieri*, its antioxidation and synergism with tocopherol. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **61**(12):1864-8, 1984.
- IUPAC-AOAC. -Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and fats by high performance liquid chromatography. In: **International Union of Pure and Applied Chemistry. Method 2432 in Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.** Pergamon Press, Oxford, 7th edn., 1<sup>o</sup> supl., method 2432, 1992a.
- IUPAC-AOAC. -Determination of the individual triglycerides in oils and fats by high performance liquid chromatography. In: **International Union of Pure and Applied Chemistry. Method 2325 in Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.** Pergamon Press, Oxford, 7th edn., 1<sup>o</sup> supl., method 2325, 1992b.
- IUPAC-AOAC. -Polar compounds in frying fats. In: **International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Method of Oils, Fats and Derivates.** Blackwell Scientific Publications, Oxford, 6 th edn., 4 part., method 2507, 1982.
- IWAOKA, W. & PERKINS, E.G. -Metabolism and lipogenic effects of the cyclic monomers of methyl linoleate in the rat. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **55**:734-8, 1978.
- JORGE, N.; MARTÍN-POLVILLO, M.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. -Influence of dimethyl polysiloxane on frying performance of sunflower oils in discontinuous frying and on storage of fried potatoes. In: **VI Congresso e Exposição Latinoamericano sobre Processamento de Óleos e Gorduras.** Ed. SBOG, Campinas-SP, 311-5, 1995.
- JUNG, M.Y. & MIN, D.B. -Effects of  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.*, **55**(5):1464-5, 1990.
- KAJIMOTO, G.; KANOMI, Y.; YOSHIDA, H.; SHIBAHARA, A. -Influence of fatty acid composition on oil on the thermal decomposition of tocopherols. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **40**(3):196-201, 1991.
- KAWASHIMA, K.; ITOH, H.; CHIBATA, I. -Antioxidant activity of browning products prepared from low molecular carbonyl compounds and amino acids. *J. Agric. Food Chem.*, **25**(1):, 202-4, 1977.

- KHATEBB, S.Z. & ZEANY, B.A. -Changes of cottonseed oil during deep fat frying of foods. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **60**(2):73-6, 1983.
- KIM, M.; MATOBA, T.; HASEGAWA, K. -Thermal oxidation stability of interesterified oils under continuous heating conditions. *Agric. Biol. Chem.*, **52**(5):1239-44, 1988b.
- KUNDU, M.K. -Chromatographic detection of silicones in vegetable oils. *Fette Seifen Anstrichm.*, **83**(4):155-6, 1981.
- KUPRANYCZ, D.; AMER, M.; BAKER, B. -Effects of thermal oxidation on the constitution of butterfat, butterfat fractions and certain vegetable oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**:332-7, 1986.
- KUSAKA, H.; GAMOU, H.; MONDA, S.; SHINBORI, K.; OHTA, S. -On functions of silicone oil in frying oil. IV. Effects of silicone oil on the thermal deterioration of frying oil. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **33**(12):843-9, 1984b.
- KUSAKA, H.; KAKIZAKI, J.I.; TOBIMATSU, N.; OHTA, S. -On functions of silicone oil in frying oil. I. Preventive effects of silicone oil on the thermal deterioration of frying oil. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **26**(11):709-14, 1977.
- KUSAKA, H.; KATSUMASA, H.; TSURUMIZU, A.; OHTA, S. -On functions of silicone oil in frying oil. III. Protective effects of various silicone oils and preventive effects of silicone oil (DMPS) on the thermal deterioration of various oils. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **33**(6):349-55, 1984a.
- KUSAKA, H.; KIYAMA, T.; SAITA, H.; KOIKE, S.; OHTA, S. -Functions of silicone oil in frying oil. VI. Effects of silicone oil on water and dissolved gas content in frying oils. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **35**(6):467-71, 1986a.
- KUSAKA, H.; NAGANO, S.; OHTA, S. -On functions of silicone oil in frying oil. V. Influences of silicone oil on convection of frying oil. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **34**(3):187-90, 1985.
- KUSAKA, H.; TOKUE, K.; MORINO, K.; OHTA, S.; YOKOMIZO, K. -Functions of silicone oil in frying oil. VII. Influence of silicone oil on the dissolution of iron into heated fats and oils. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **35**(12):1005-9, 1986b.
- LÄUBLI, M.W. & BRUTTEL, P.A. -Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and Rancimat method. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(6):792-5, 1986.
- LAW, K.S. & THIAGARAJAN, T. -Basic principles and modern practices in edible oil and fats processing. In: ERICKSON, D.R. (Ed.). *Palm oil: edible oil of tomorrow*. Champaign, American Oil Chemists'Society, 1990.p.260-6.
- LEONARD, E.C. -*The dimer acids*. Ed. Humko Sheffield Chemical, Connecticut, 1975. 112p.
- LITOVSKY, J.; KORBELAK, T.; BLUMENTHAL, M. M. -Pruebas rápidas para obtener frituras de buena calidad. *Alimentaria*, **9**:97-107, 1991.
- LOMANNO, S.S. & NAWAR, W.W. -Effect of heating temperature and time on the volatile oxidative decomposition of linolenate. *J. Food Sci.*, **47**(3):744-6, 752, 1982.

- LUMLEY, I. D. -Polar compounds in heated oils. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I. D. (Eds). **Frying of food: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood, 1988.p.166-73.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G. -**Evaluación analítica y nutricional de grasas comestibles termoxidadas**. Sevilla, 1989. Tesis (Doctoral en Farmacia) - Facultad de Farmacia - Universidad de Sevilla.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G. & DOBARGANES, M.C. -Short-chain fatty acid formation during thermoxidation and frying. **J. Sci. Food Agric.**, **70**:120-6, 1996.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. -Combination of adsorption and size-exclusion chromatography for the determination of fatty acid monomers, dimers and polymers. **J.chromatogr.**, **574**:37-44, 1990a.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. -Evaluación nutricional de grasas termoxidadas y de fritura. **Aceites y Grasas**, **41**:432-9, 1990b.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.; DOBARGANES, M.C. -Absorción de grasas termoxidadas. I. Reproducibilidad y exactitud de las técnicas previas a la evaluación de los lípidos no absorbidos. **Aceites y Grasas**, **42**:32-7, 1991.
- MÁRQUEZ-RUIZ, G. & DOBARGANES, M.C. -Changes in endogenous lipid excretion in rats fed diets containing non-heated and thermally oxidized olive oils. **Scand. J. Gastroenterol.**, **27**:1069-76, 1992.
- MARSIC, V.; YODICE, R.; ORTHOEFER, F. -The dietary role of monounsaturates. **Inform**, **3**(6): 681-5, 1992.
- McGRADY, J. -More-healthy fats and oils. **Food Technol.**, **11**:148, 1994.
- MELTZER, J.B.; FRANKEL, E.N.; BESSLER, T.R.; PERKINS, E.G. -Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **58**(7):779-84, 1981.
- MEYER, H. -Eine neue und einfache Schnellmethode zur Erfassung des oxidativen Zersetzungsgrades thermisch belasteter Fette. **Fette Seifen Anstrichm.**, **81**:524-33, 1979.
- MICHAEL, W.R. -Thermal reactions of methyl linoleate. III. Characterization of C18 cyclic esters. **Lipids**, **1**(5):365-8, 1966.
- MIURA, T. -Surface chemistry and antifoaming of polysiloxane polymer. **Chemical Business Science & Technology**, **42**(10):762-7, 1993.
- MIYAGAWA, K.; HIRAI, K.; TAKEZOE, R. -Tocopherol and fluorescence levels in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **68**(3):163-6, 1991.
- MONFERRER, A. & VILLALTA, J. -La fritura desde un punto de vista práctico I. **Aliment. Equipos Tecnol.**, **21**(3):85-90, 1993a.

- MONFERRER, A. & VILLALTA, J. -La fritura desde un punto de vista práctico II. **Aliment. Equipos Tecnol.**, **21(4)**:85-90, 1993b.
- MORITA, M.; AONUMA, N.; INABA, N. -Antioxidative action of amino acid-sugar browning products in the presence of some oxidation catalyts. **Agric. Biol. Chem.**, **40(12)**:2491-2, 1976.
- MORRISON, W.H. & ROBERTSON, J.A. -Hydrogenated sunflowerseed oil: oxidative stability and polymer formation on heating. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **55(5)**:451-3, 1978.
- MORRISON, W.H.; ROBERTSON, J.A.; BURDICK, D. -Effect of deep-fat frying on sunflower oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **50(11)**:440-2, 1973.
- MUKAI, K.; MORIMOTO, H.; OKAUCHI, Y.; NAGAOKA, S. -Kinetic study of reactions between tocopheroxyl radicals and fatty acids. **Lipids**, **28(8)**:753-6, 1993.
- NAWAR, W.W. -Chemical changes in lipids produced by thermal processing. **J. Chem. Educ.**, **61**:299-303, 1984.
- NAWAR, W.W. -**Chemical Changes in Food during Processing**. Ed. RICHARDSON, T. & FINLEY, J.W. Eds., AVI Westport, Connecticut, p. 79-103, 1985a.
- NAWAR, W.W. -Flavor Chemistry of Fats and Oils. In: MIN, D.B. & SMOUSE, T.H. (Eds) **Flavor chemistry of fats and oils**. Ed. Am. Chem. Soc., Champaing, Illinois, p. 39-60, 1985b.
- NAWAR, W.W.; BRADLEY, S.J.; LOMMANO, S.S. RICHARDSON, G.G.; WHITEMAN, R.C. -Volatiles from frying fats: a comparative study. In: **Lipids as a Source of Flavors**. Ed. Am. Chem. Soc., Champaing, Illinois. 1978. p. 42-55.
- NEFF, W. E.; FRANKEL, E.; SELKE, E.; WEISLEDER, D. -Photosensitized oxidation of methyl linoleate monohydroperoxides: hydroperoxy cyclic peroxides, dihydroperoxides, keto esters and volatile thermal decomposition products. **Lipids**, **18**:868-76, 1983.
- NELSON, P.J. & MILUN, A.J. -Dimers acids: gas-chromatographic analysis. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **51**:81-3, 1974.
- NOMURA, Y.; YASUDA, A.; YAMAMOTO, M.; SUGISAWA, K. -Synergistic effect of tocopherol, citric acid, and sodium pentapolyphosphate on the thermal oxidation of edible fats and oils. **J. Japan Oil Chem. Soc.**, **36(2)**:117-9, 1987.
- OHTA, S.; KUSAKA, H.; TOKUE, K.; TAKAOKA, K. -Functions of silicone oil in frying oil. VIII. Investigation of the surface conditions on the frying oil containing silicone oil by infrared ATR spectrometry and photoacoustic spectrometer. **J. Japan Oil Chem. Soc.**, **36(7)**:480-6, 1987.
- ORTHOEFER, F. T. -Care of food service frying oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, **65(9)**:1417-9, 1988.
- OTTAVIANI, P.; GRAILLE, J.; PERFETTI, P.; NAUDET, M. -Produits d'alteration thermooxidative des huiles chauffées. II. Composés apolaires ou faiblement polaires. **Chem. Phys. Lipids**, **24**:57-77, 1979.

- OTTER, A.M. -The dimerization of oleic acid with a montmorillonite catalyst III. Test of the reaction model. *Fette Seifen Anstrichm.*, **72**(12):667-73, 875-83, 1056-66, 1970.
- PARADIS, A.J. & NAWAR, W.W. -Evaluation of new methods for the assessment of used frying oils. *J. Food Sci.*, **46**(2):449-51, 1981.
- PASCHKE, R.F.; PETERSON, L.E.; HARRISON, S.A.; WHEELER, D.H. -Dimer acid structures. The dehydro-dimer from methyl oleate and di-t-butyl peroxide. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**(1):56-60, 1964.
- PEERS, K.E. & SWOBODA, P.A.T. -Octanoate:an assay for oxidative deterioration in oils and fats. *J. Sci. Food Agric.*, **30**:876-80, 1979.
- PEERS, K.E. & SWOBODA, P.A.T. -Deterioration of sunflower seed oil under simulated frying conditions and during small-scale frying of potato chips. *J. Sci. Food Agric.*, **33**(4):389-95, 1982.
- PÉREZ-CAMINO, M. C. -**Alteración termoxidativa en aceites y grasas comestibles: formación de nuevos compuestos y métodos para su evaluación.** Sevilla, 1986. Tesis (Doctoral en Ciencias Químicas) - Facultad de Química - Universidad de Sevilla.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. -Alteración en grasas usadas en fritura. I. Comportamiento de aceites de oliva y girasol en freidoras domésticas. *Grasas y aceites*, **38**(5):307-12, 1987.
- PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; RUIZ-MENDEZ, M.V.; DOBARGANES, M. C. -Lipids changes during frying of frozen prefried foods. *J. Food Sci.*, **56**(6):1644-50, 1991.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; GUINDA, A.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. - Alteración de grasas usadas en fritura. II. Variables que influyen en el proceso en continuo y análisis real en freidoras industriales. *Grasas y Aceites*, **39**(1):39-43, 1988a.
- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; SALGADO, A.; DOBARGANES, M.C. - Alteración de grasas usadas en fritura. III. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación. *Grasas y aceites*, **39**(2):72-6, 1988b.
- PERKINS, E.G. -Chemical, nutritional and metabolic studies of heated fats. II. Nutricional aspects. *Rev. Franç. Corps Gras*, **23**:313-22, 1976.
- PERKINS, E.G. & AKKEREN, V.L.A. -Heated fats. IV. Chemical changes in fats subjected to deep fat frying processes: cottonseed oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**(9):782-6, 1965.
- PERKINS, E.G. & PINTER, S. -Studies on the concentration of oxidized components of abused fats and the application of HPLC to their separation. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **65**(5):783-7, 1988.
- PERKINS, E.G. & TAUBOLD, R. -Nutritional and metabolic studies of noncyclic dimeric fatty acid methyl in the rat. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **55**:632-4, 1978.

- PERKINS, E.G.; TAUBOLD, R.; HSIEH, A. -Gel permeation chromatography of heated fats. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, 50(6):223-5, 1973.
- PERRIN, J. L.; PERFETTI, P.; DIMITRIADES, C.; NAUDET, M. -Etude analytique approfondie d'huiles chauffées.I.Techniques analytiques et essais pré-liminaires. **Rev. Franç. Corps Gras**, 32(4):151-8, 1985b.
- PERRIN, J. L.; PERFETTI, P.; NAUDET, M. -Etude analytique approfondie d'huiles chauffées.II.Etude comparative de corps gras différents amenés a des états d'altération comparables. **Rev. Franç. Corps Gras**, 32:205-14, 1985a.
- PERRIN, J.L.; REDERO, F.; PREVOT, A. -Dosage rapide des polymères de triglycérides par chromatographie d'exclusion. I. Aspect qualitatif. **Rev. Franç. Corps Gras**, 31(4): 131-3, 1984.
- PLESSIS, LMdu; TWISK, P-van; NIEKERK, P.J-van; STEYN, M. -Evaluation of peanut and cottonseed oils for deep frying. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, 58(5):575-8, 1981.
- POKORNY, J. -Interations of oxidized lipids with protein. **Riv. Ital. Sostanze Grasse**, 54(9):389-93, 1977.
- POKORNY, J. -Effect of substrates on changes of fats and oils during frying. **Riv. Ital. Sostanze Grasse**, 57(5):222-5, 1980.
- POKORNY, J. -Influence des substances non lipidiques sur l'oxydation des corps gras. **Rev. Franç. Corps Gras**, 28(4):151-60, 1981.
- POKORNY, J.; KUNDU, M.K.; LUÂN, N.T.; JANICEK, G. -Changes in tocopherols during heating and storage of vegetable oils. **Oleagineux**, 28(8/9):409-12, 1973.
- POKORNY, J.; LUÂN, N.T.; JANICEK, G. -Changes of tocopherols in vegetable oils under the conditions of deep-fat frying. **Sb. Vysoké Skoly Chem. Technol.**, 39:29-41, 1973.
- POTTEAU, B. & CAUSERET, J. -Valeur nutritionnelle et effets physiologiques des corps gras chauffés. **Rev. Franç. Corps Gras**, 10:591-604, 1971.
- POTTEAU, B.; LHUISSIER, M.; LECLERC, J.; CUSTOT, F.; MEZONNET, R.; CLUZAN, R. - Recherches sur la composition et les effets physiologiques de l'huile de soja chauffée et de différentes fractions obtenues à partir de cette huile. 1ère partie: étude chimique. **Rev. Franç. Corps Gras**, 17(3):143-53, 1970.
- POZO-DÍEZ, R.M. **Estudio del proceso de fritura de alimentos frescos y congelados prefritos. Comportamiento del aceite de semilla de girasol de alto contenido en acido oleico.** Alcalá de Henares, 1995. Tesis (Doctoral en Farmacia) - Facultad de Farmacia - Universidad de Alcalá de Henares.
- PRIVETT, O.S. -Autoxidation and autoxidative polymerization. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, 36(10):507-12, 1959.
- PURDY, R.H. -Oxidative stability of high oleic sunflower and safflower oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, 62:523-5, 1985.

- PURDY, R. H. -High oleic sunflower: physical and chemical characteristics. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(8):1062-6, 1986.
- RATTRAY, J. -News fats and oils through biotechnology. *Inform*, **1**:945-7, 1990.
- RHEE, J.S. -Effect of methyl silicone, TBHQ and BHA/BHT on frying and storage stabilities of the vegetable salad oil in high density polyethylene bottles. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**(2):250-7, 1978.
- ROBERN, L. & GRAY, L. -A colorimetric spot test for heated oils. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **14**:150, 1981.
- ROBERTSON, C.J. -The practice of deep fat frying. *Food Technol.*, **21**(1):34-6, 1967.
- ROCK, S.; FISHER, L.; ROTH, H. -Methyl silicone in frying fats - Antioxidant or prooxidant? *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**:102A, 1967.
- ROCK, S.P. & ROTH, H. -Factors affecting the rate of deterioration in the frying quality of fats. II. Type of heater and method of heating. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**:531-3, 1964.
- ROJO, J.A. & PERKINS, E.G. -Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. Determination and structural study. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **64**(3):414-21, 1987.
- ROJO, J.A. & PERKINS, E.G. -Isomer identification and gas chromatographic retention studies of monomeric cyclic fatty acid methyl esters. *J. Chromatogr.*, **537** (1/2):329-44, 1991.
- RUIZ-MÉNDEZ, M.V. -**Modificaciones producidas durante el proceso de refinación de los aceites comestibles**. Sevilla, 1993. Tesis (Doctoral en Ciencias Químicas) - Facultad de Química - Universidad de Sevilla.
- RUIZ, V. -Aspectos toxicológicos y nutricionales de los ácidos grasos alterados por los tratamientos industriales de los aceites comestibles. *Aceites y Grasas*, **38**:326-35, 1987.
- RUIZ, V. & MURIANA, F. -Effect of ingestion of thermally oxidized frying oil on desaturase activities and fluidity in rat-liver microsomes. *J. Nutr. Biochem.*, **3**:7579, 1992.
- SAKATA, M.; TAKAHASHI, Y.; SONEHARA, M. -Quality of fried foods with palm oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **62**(2):449-54, 1985.
- SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J.; CUESTA, C.; GARRIDO-POLONIO, C. -Sunflower oil used for frying: combination of column, gas and high-performance size-exclusion chromatography for its evaluation. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **70**(3):235-40, 1993a.
- SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J.; CUESTA, C.; LÓPEZ-VARELA, S.; GARRIDO-POLONIO, C.; ARROYO, R. -Evaluation of the thermal oxidation rate of sunflower oil using various frying treatments. *Proceedings of the world conference on oilseed technology and utilization*, 1993b.
- SEBEDIO, J. L.; SEPTIER, C.; GRANDGIRARD, A. -Fractionation of commercial frying oil samples using Sep-Pak cartridges. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(12):1541-3, 1986.

- SEBEDIO J.L.; BONPUNT, A.; GRANDGIRAD, A.; PREVOST, J. -Deep fat frying of frozen prefried french fries: Influence of the amount of linoleic acid in the frying medium. *J. Agric. Food Chem.*, **38**(9):1862-7, 1990.
- SEBEDIO, J.L.; LE QUERE, J.L.; SEMON, E.; MORIN, O.; PREVOST, J.; GRANDGIRARD, A. -Heat treatment of vegetable oils. II. GC-MS and GC-FTIR spectra of some isolated cyclic fatty acid monomers. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **64**(9):1324-33, 1987b.
- SEBEDIO, J.L.; PREVOST, J.; GRANDGIRARD, A. -Heat treatment of vegetable oils I. Isolation of the cyclic fatty acid monomers from heated sunflower and linseed oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **64**(7):1026-32, 1987a.
- SEN GUPTA, Von A.K. -Mizellbildung von Phosphatiden als Grundlage für Chromatographische Trennungen. *Fette Seifen Anstrichm.*, **78**(3):111-8, 1976.
- SHUE, G.M.; DOUGLASS, C.D.; FIRESTONE, D.; FRIEDMAN, L.; SAGE, J.S. -Acute physiological effects of feeding rats nonureaadducting fatty acid (urea filtrate). *J. Nutr.* **94**:171-7, 1968.
- SIMS, R.J. & FIORITI, J.A. -High temperature reactions of fats with amino acids. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **52**(5):144-7, 1975.
- SIMS, R.J.; FIORITI, J.A.; KANUK, M.J. -Sterol additives as polymerization inhibitors for frying oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **49**(5):298-301, 1972.
- SMITH, L.M.; CLIFFORD, A.J.; HAMBLIN, C.L.; CREVELING, R.K. -Changes properties of shortenings used for commercial deep-fat frying. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(8):1017-23, 1986.
- STEVENSON, S.G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N.A.M. -Quality control in the use of deep frying oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **61**(6):1102-8, 1984.
- SUDERMAN, D. -Application of batters and breading to poultry, seafood, red meat and vegetable. In: KULP, K. & LOEWE, R. **Batters and breadings in food processing**. American Assoc. of Cereal Chem., Inc., Minnesota, 1990. p.177-97.
- TANGEL JR., F.P.; LEEDER, J.G.; CHANG, S.S. -Deep fat frying characteristics of butteroil. *J. Food Sci.*, **42**(4):1110-3, 1977.
- TAUTORUS, D.J. & McCURDY, A.R. -Effect of randomization on oxidative stability of vegetable oils at two different temperatures. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **67**(8):5225-30, 1990.
- TIAN, L.L. & WHITE, P.J. -Antipolymeration activity of oat extract in soybean and cottonseed oils under frying conditions. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **71**(10):1087-94, 1994.
- THOMPSON, L. U. & AUST, R. -Lipids changes in french fries heated oils during commercial deep frying and their nutritional and toxicological implications. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **16**(4):246-53, 1983.

- UNBEHEND, M.; SCHARMAN, H.; STRAUB, H.; BILLEK, G. -Anwendung der Gelpermeations Chromatographie auf die Untersuchung Thermischoxydativ belasteter Fette. *Fette Seifen Anstrichm.*, **75**(12):689-96, 1973.
- VIGNERON, P. Y.; SPICHT, P.; AUDEGOND, M. -Huiles chauffés.III.Etude des modifications chimiques au corps deu chauffage. *Rev. Franç. Corps Gras*, **20**(8/9):463-9, 1973.
- VIOLA, P. & BIANCHI, A. -Clinical aspects of the frying foods. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. A. (Eds). *Frying food: principles, changes, new approaches*. Chichester, Ellis Horwood, 1988. p.129-38.
- WALTKING, A.E. -Evaluation of methods for the determination of polymers and oxydation products of heated vegetable oils: collaborative study of the gas-liquid chromatographic method for non-elution materials. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists'*, **58**(5):898-901, 1975.
- WALTKING, A.E.; SEERY, W.E.; BLEFFERT, G.W. -Chemical analysis of polymerization products in abused fats and oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **52**(3):96-100, 1975.
- WALTKING, A.E. & WESSELS, H. -Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats. *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists'*, **64**(6):1329-30, 1981.
- WALTKING, A.E. & ZMACHINSKY, H. -Fatty acid methodology for heated oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **47**(12):530-4, 1970.
- WANASUNDARA, U.; SHAHIDI, F.; JABLONSKI, C. -Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chemistry*, **52**:249-2536, 1995.
- WARNER, K.; ORR, P.; PARROT, L.; GLYNN, M. -Effects of frying oils composition on potato chip stability. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **71**:1117-21, 1994.
- WHEELER, D.H. & WHITE, J. -Dimer acid structures. The thermal dimer of normal linoleate, methyl 9-cis, 12-cis octadecadienoate. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**(5):298-302, 1967.
- WHITE, P. J. -Métodos para medir los cambios en los aceites de fritura por inmersión en grasas. *Alimentaria*, **9**:81-7, 1991.
- WHITE, P. J. & WANG, Y. -A high performance size-exclusion chromatography method for evaluating heated oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(7):914-20, 1986.
- WOLFF, J.; COMBE, N.; ENTRESSANGLES, B. -Cardiolipin structure: effect of a fat free diet on the fatty acid positional distribution. *Rev. Franç. Corps Gras*, **32**:295-9, 1985.
- WOLFF, J.; MORDRET, F.; DIEFFENBACHER, A. -Determination of polymerized triglycerides in oils and fats by high performance liquid chromatography. *Pure & Appl. Chem.*, **63**:1163-71, 1991.
- WU, P. & NAWAR, W.W. -Technique for monitoring the quality of used frying oils. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **63**(10):1363-7, 1986.

- YAN, P.S. & WHITE, P.J. -Linalyl acetate and methyl silicone effects on cholesterol and triglyceride oxidation in heated lard. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **68**(10):763-8, 1991.
- YOSHIDA, H.; HIROOKA, N.; KAJIMOTO, G. -Microwave energy effects on quality of some seed oils. *J. Food Sci.*, **55**(5):1412-6, 1990.
- YOSHIDA, H.; KAJINOMOTO, G.; EMURA, S. -Antioxidant effects of c-tocopherols at different concentrations in oils during microwave heating. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **70**(10):989-95, 1993.
- YOSHIDA, H.; TATSUMI, M.; KAJIMOTO, G. -Relationship between oxidative stability of vitamin E and production of fatty acids in oils during microwave heating. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **68**(8):566-70, 1991.
- YUKI, E. & ISHIKAWA, Y. -Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **53**(11):673-6, 1976.
- YUKI, E.; KAWAGUCHI, M.; OKUDA, Y. -Studies on the utilization of a natural tocopherol mixture in fats and fatty foods. II. Practical frying test with fried noodles. *J. Japan Oil Chem. Soc.*, **20**(9):559-62, 1971.
- ZWOBADA, F. -Additives and edible oils. Influence on quality. *Rev. Franç. Corps Gras*, **26**(11):435-40, 1979.

**ANEXO 1A.- Dados dos compostos polares para ANOVA sobre a influência das variáveis sobre a alteração dos óleos termoxidados.**

Nome das variáveis:

A: Temperatura 170 (-1) e 180°C (1)

B: Superfície/volume 0,5 (-1) e 1,0 cm<sup>-1</sup> (1)

C: Tipo de aquecimento Placa (-1) e Estufa (1)

D: DMPS Sem (-1) e Com (1)

E: Tipo de óleo OGAO (-1) e OG (1)

VARIÁVEIS					
A	B	C	D	E	% C.P.
-1	-1	-1	-1	-1	18,0
1	-1	-1	-1	-1	22,7
-1	1	-1	-1	-1	30,8
1	1	-1	-1	-1	38,6
-1	-1	1	-1	-1	5,4
1	-1	1	-1	-1	8,3
-1	1	1	-1	-1	11,9
1	1	1	-1	-1	13,3
-1	-1	-1	1	-1	5,5
1	-1	-1	1	-1	6,7
-1	1	-1	1	-1	8,3
1	1	-1	1	-1	10,9
-1	-1	1	1	-1	5,5
1	-1	1	1	-1	9,5
-1	1	1	1	-1	9,7
1	1	1	1	-1	13,0
-1	-1	-1	-1	1	22,4
1	-1	-1	-1	1	15,1
-1	1	-1	-1	1	38,7
1	1	-1	-1	1	40,8
-1	-1	1	-1	1	12,9
1	-1	1	-1	1	14,8
-1	1	1	-1	1	25,1
1	1	1	-1	1	21,1
-1	-1	-1	1	1	6,8
1	-1	-1	1	1	8,9
-1	1	-1	1	1	11,6
1	1	-1	1	1	14,6
-1	-1	1	1	1	13,5
1	-1	1	1	1	16,0
-1	1	1	1	1	26,5
1	1	1	1	1	26,9

**ANEXO 1B.- ANOVA: influência das variáveis sobre a alteração dos óleos termoxidados.**

FONTE DE VARIÇÃO	GRAUS DE LIBERDADE	SOMA DOS QUADRADOS	QUADRADOS MÉDIOS	F CALCULADO
A	1	25,56	25,56	2,44
B	1	701,25	701,25	66,84*
C	1	140,28	140,28	13,37*
D	1	666,13	666,13	63,49*
E	1	297,68	297,68	28,37*
AB	1	0,66	0,66	0,06
AC	1	0,45	0,45	0,04
BC	1	22,11	22,11	2,11
AD	1	2,88	2,88	0,27
BD	1	83,21	83,21	7,93*
CD	1	816,08	816,08	77,78*
AE	1	23,12	23,12	2,20
BE	1	50,00	50,00	4,77*
CE	1	123,25	123,25	11,75*
DE	1	5,95	5,95	0,57
RESIDUAL	16	167,87	10,49	
TOTAL	3126,47			

\*significativo a um nível de 5% de probabilidade, pelo teste F.

**ANEXO 2.- Estatísticas da avaliação da tendência linear existente entre os teores de  $\alpha$ -tocoferol e compostos polares dos óleos de girassol alterados em placa e estufa.**

	TOTAL	OGAO	OG/OGAO	OG
r	0,7368	0,8442	0,7931	0,8636
n	64	20	19	25
F	$3,9262 \cdot 10^{-12}$	$2,87755 \cdot 10^{-6}$	$5,10915 \cdot 10^{-5}$	$2,71886 \cdot 10^{-8}$
a	-22,9306	-46,9515	-30,1868	-23,9342
S <sub>a</sub>	2,6726	7,0270	5,6232	2,9138
tS <sub>a</sub>	-5,3425	-14,7632	-11,8639	-6,0277
b	533,7427	648,1597	627,9114	600,9364
S <sub>b</sub>	34,3729	60,9486	67,7897	46,3295
tS <sub>b</sub>	68,7104	128,0485	143,0239	95,8397

Significação de F(F)

Coefficiente de correlação (r)

Número de dados (n)

Coefficiente de linearidade (a)

Desvio padrão do coeficiente linear (S<sub>a</sub>)

Limite de confiança para o coeficiente linear (tS<sub>a</sub>)

Intercepto (b)

Desvio padrão do intercepto (S<sub>b</sub>)

Limite de confiança para o intercepto (tS<sub>b</sub>)

**ANEXO 3.- ANOVA: influência do aditivo e do grau de insaturação sobre a alteração dos óleos finais da fritura descontínua de batatas.**

DMPS	% COMPOSTOS POLARES	
	OGAO	OG
SEM	16,8	20,2
	17,5	21,0
	17,4	20,4
	17,0	20,1
$S_{\bar{x}}$	0,17	0,20
$\bar{x}$	17,2 <sup>Aa</sup>	20,4 <sup>Ba</sup>
COM	5,3	7,5
	6,0	6,8
	5,9	7,2
	6,0	7,2
$S_{\bar{x}}$	0,17	0,14
$\bar{x}$	5,8 <sup>Ab</sup>	7,2 <sup>Ab</sup>

$S_{\bar{x}}$ : desvio padrão da média

As médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas no sentido da linha e minúsculas no sentido da coluna não diferem significativamente a nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

FONTE DE VARIAÇÃO	GRAUS DE LIBERDADE	SOMA DOS QUADRADOS	QUADRADOS MÉDIOS	F CALCULADO
DMPS	1	606,39	606,39	5053,25*
ÓLEO	1	21,39	21,39	178,25*
DMPS x ÓLEO	1	3,52	3,52	29,33*
ERRO	12	1,40	0,12	
TOTAL	15	632,70		

\* significativo a um nível de 5% de probabilidade, pelo teste F.