

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

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEO DE SOJA

Parecer

UTILIZADO PARA FRITURA

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Janice Ribeiro Lima e aprovada pela Comissão Julgadora em 29/03/94.

Janice Ap. Guinaldo Gonçalves

JANICE RIBEIRO LIMA 608

Engenheira de Alimentos

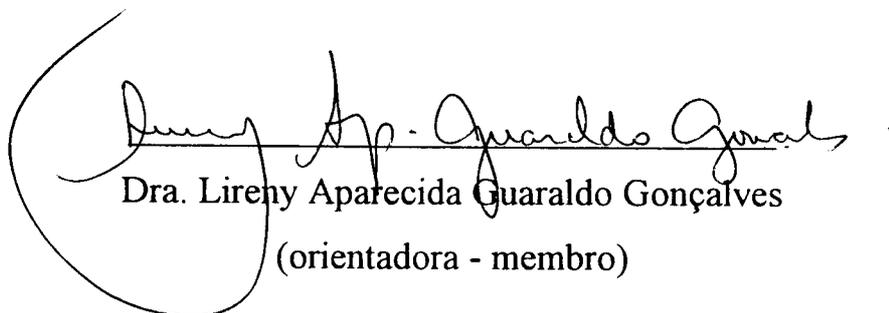
Prof. Dra. LIRENY AP. GUARALDO GONÇALVES †

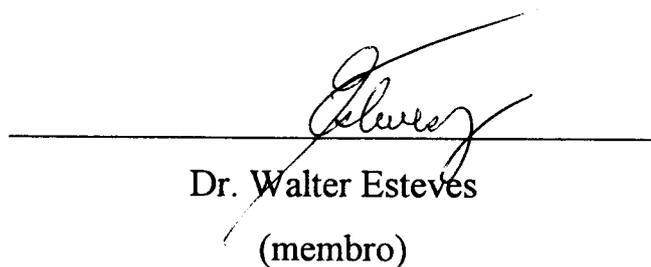
Orientadora

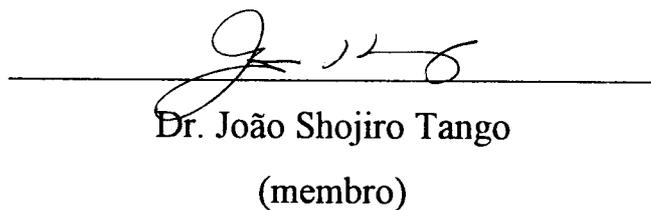
Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp para obtenção do grau de mestre em Tecnologia de Alimentos

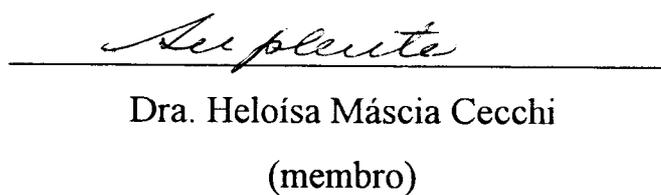
CAMPINAS - 1994

Banca Examinadora:


Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(orientadora - membro)


Dr. Walter Esteves
(membro)


Dr. João Shojiro Tango
(membro)


Dra. Heloísa Máscia Cecchi
(membro)

Campinas, 29 de março de 1994.

À minha mãe pelo carinho e apoio incondicional

Agradecimentos:

à Lireny, pela orientação, incentivo e amizade demonstrados durante o desenvolvimento deste projeto;

à minha mãe, Dulce, pela ajuda financeira e apoio emocional não só no decorrer deste trabalho, mas durante toda uma vida;

à todos os funcionários do Laboratório de Óleos e Gorduras, em especial os técnicos Rosana, Roseli e Renato, que contribuíram para que se chegasse ao final deste trabalho;

aos responsáveis pelo restaurante da Unicamp, pela contribuição na coleta de amostras;

à profa. Hilary, pela correção do resumo em inglês;

aos amigos que contribuíram com incentivos pessoais e também, em alguns casos, com opiniões técnicas;

à FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro para a realização deste projeto.

ÍNDICE

Índice de tabelas.....	i
Índice de figuras.....	ii
Resumo.....	iii
Summary.....	iv
1- Introdução.....	01
2- Revisão Bibliográfica.....	03
2.1- O processo de fritura.....	03
2.1.1- A teoria dos surfactantes.....	03
2.1.2- Óleo de fritura e a qualidade sensorial do alimento frito.....	05
2.2- Alterações nos óleos durante o processo de fritura.....	07
2.3- Fatores que influem nas alterações dos óleos durante o processo de fritura.....	10
2.3.1- O óleo empregado.....	10
2.3.2- Natureza do alimento frito.....	10
2.3.3- Condições do processo de fritura.....	11
2.4- Avaliação analítica de óleos utilizados em processos de fritura.....	12
2.4.1- Métodos analíticos baseados em mudanças físicas e químicas.....	13
2.4.2- Métodos analíticos baseados na quantificação direta de compostos de alteração.....	14
2.5- Limites para utilização de óleos de fritura.....	16
2.6- Modificações nos índices analíticos mais frequentemente utilizados para avaliação de óleos de fritura.....	17
2.7- Compostos de degradação: Efeitos nutricionais.....	23
3- Material e métodos.....	27
3.1- Material.....	27
3.1.1- Amostragem.....	27
3.1.2- Vidrarias e reagentes.....	27

3.1.3- Equipamentos	28
3.2- Métodos.....	28
4- Resultados e discussão	30
4.1- Composição em ácidos graxos.....	32
4.2- Índice de iodo calculado	35
4.3- Viscosidade, polímeros e compostos polares.....	36
4.4- Acidez e ponto de fumaça.....	39
4.5- Índice de peróxidos, anisidina e Totox	40
4.6- Estabilidade oxidativa (Rancimat).....	42
4.7- Cor Lovibond, dienos, trienos e conjugados totais	45
4.8- Correlações	46
4.9- Considerações finais	50
5- Conclusões	52
6- Referências bibliográficas	54
Anexo	59

ÍNDICE DE TABELAS

01- Estabilidade oxidativa (Rancimat) de alguns óleos vegetais.....	10
02- Métodos analíticos baseados em mudanças físicas e químicas	13
03- Métodos analíticos baseados na quantificação direta de compostos de alteração	16
04- Resultados dos índices analíticos mais comumente encontrados na literatura.....	18
05- Utilização da fritadeira durante o período em estudo	31
06- Composição em ácidos graxos de óleo de soja utilizado para fritura	33
07- Composição em ácidos graxos de gordura de frango, óleo de soja inicial e utilizado para fritura	34
08- Relação entre ácidos graxos insaturados e ácidos graxos saturados em óleo de soja utilizado para fritura	35
09- Índice de iodo calculado de óleo de soja utilizado para fritura.....	36
10- Viscosidade, polímeros e compostos polares de óleo de soja utilizado para fritura.....	37
11- Acidez e ponto de fumaça de óleo de soja utilizado para fritura	39
12- Índice de peróxidos, anisidina e Totox de óleo de soja utilizado para fritura	41
13- Estabilidade oxidativa (Rancimat) de óleo de soja utilizado para fritura	43
14- Taxas de reação relativa de ácidos graxos com oxigênio e cálculo da estabilidade inerente para óleo de soja padrão.....	44
15- Estabilidade inerente de óleo de soja padrão e de óleo de soja inicial e utilizado para fritura	44
16- Cor Lovibond, dienos, trienos e conjugados totais de óleo de soja utilizado para fritura	45
17- Coeficientes de correlação entre várias determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura e o tempo de uso do óleo	47
18- Coeficientes de correlação linear entre várias determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura (antes da reposição).....	48

19- Coeficientes de correlação linear entre várias determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura (depois da reposição).....	49
20- Determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura	51

ÍNDICE DE FIGURAS

01- Curva do óleo de fritura x qualidade do alimento frito	05
02- Diagrama das alterações no óleo	07
03- Efeitos de óleos de fritura e suas frações quando administrados a animais.....	25
04- Esquema da fritadeira.....	30

RESUMO

A fritura de alimentos é uma operação importante para restaurantes industriais por ser um processo de preparação rápida de alimentos e por conferir aos produtos fritos características únicas de odor e sabor. Nas temperaturas de fritura o óleo interage com o ar, água e componentes dos alimentos que estão sendo fritos gerando compostos responsáveis por odores desagradáveis e degradações em óleos utilizados por longos períodos. Retirou-se amostras de óleo de soja de uma fritadeira industrial (restaurante universitário) com capacidade para 200L de óleo, ligada intermitentemente durante duas semanas, sendo que o óleo permaneceu aquecido por 44 horas. Neste período foram processados aproximadamente 5500 Kg de alimentos que incluíram carne, frango e peixe. Várias determinações foram realizadas no óleo e os resultados mostraram aumento na viscosidade, cor e conjugados, e redução no índice de iodo, ponto de fumaça e relação entre ácidos graxos insaturados e saturados. Os índices de acidez e peróxidos apresentaram aumento no início do processo e redução no final e os valores de polímeros, compostos polares totais e estabilidade oxidativa apresentaram-se praticamente constantes.

De modo geral os resultados indicam incorporação de gorduras provenientes dos próprios alimentos ao meio de fritura e desenvolvimento de compostos secundários de oxidação. Análises de correlação entre as determinações realizadas e o tempo de utilização do óleo para fritura indicam que ponto de fumaça, conjugados, cor, índice de iodo e relação entre ácidos graxos insaturados e saturados apresentam correlação linear com tempo de fritura.

As avaliações sugerem que nas condições atuais de uso de óleo de soja no restaurante universitário não há indícios de má utilização que possa acarretar danos à saúde de seus usuários. A avaliação de compostos polares totais não mostrou-se representativa do processo estudado e portanto, não pode ser utilizada como único parâmetro legal de descarte do óleo, como tem sido sugerido em alguns países europeus.

SUMMARY

Deep frying of food is an important operation in industrial restaurants because of the decrease in time of food preparation and notable increment in the palatability of the fried food. At frying temperatures, oil interacts with air, water and food components giving rise to off flavors and degradation products. Samples of soybean oil were collected from an industrial fryer (university restaurant) with a capacity for 200L of oil that had been intermittently used for two weeks. The oil had been heated for 44 hours. It had processed almost 5500 Kg of food (meat, chicken, fish). Many analytical methods were used to measure the degradation products and the results showed increases in viscosity, color and conjugated compounds and decreases in iodine value, smoke point and in the unsaturated and saturated fatty acids ratio. Acid value and peroxide value increased at the beginning of the process and decreased at the end. Polymers, total polar compounds and oxidation stability were nearly constant.

The results denote solubilization of the foodstuff fat in the frying medium and the development of secondary oxidation products. A correlation analysis between the analytical methods employed and the time that the oil was used in frying operations showed that the smoke point, conjugated compounds, color, iodine value and the unsaturated and saturated fatty acids ratio had a linear correlation with the time that the oil was heated.

The analytical values indicate that in the current conditions of operation there is no abuse in the use of the soybean oil which could lead to health hazards to the users of the university restaurant. The total polar compound analysis was not representative of the process studied and could not be used as a legal parameter for discarding the frying oil, as has been suggested by several European countries.

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente grande parte dos óleos e gorduras são consumidos após terem sido submetidos a altas temperaturas em processos de fritura. Este fato tem razões sociais, econômicas e técnicas. As pessoas dispõem de menos tempo para preparação de alimentos, e assim, o processo de fritura fornece uma alternativa de preparação rápida de alimentos ao mesmo tempo que confere aos alimentos fritos características organolépticas agradáveis. Temos também a proliferação de indústrias que produzem alimentos fritos e pré fritos e, estes fatos, levaram ao desenvolvimento de novos equipamentos para fritura (fritadeiras), tanto industriais como domésticos, em que grandes quantidades de óleo são aquecidos por longos períodos (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

No processo de fritura o alimento é submerso em óleo quente que age como meio de transferência de calor. Esta forma de aquecimento é mais eficiente que o cozimento por ar quente, em fornos e mais rápido que o cozimento em água já que as temperaturas alcançadas pelo óleo em processo de fritura são superiores às alcançadas pela água em ebulição. Considerando-se ainda que uma parte do óleo utilizado para transferência de calor é absorvido pelo alimento e torna-se parte da dieta, percebe-se a necessidade da utilização de um meio de fritura de boa qualidade e a manutenção desta qualidade por períodos mais longos possíveis (STEVENSON et al., 1984).

Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação. Com o decorrer das reações, as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais se modificam e pode-se chegar a níveis em que não se consegue mais produzir alimentos de qualidade. As formas de se determinar quando um óleo chegou a este ponto não são simples. Muitos alimentos diferentes são fritos em diferentes tipos de óleo, em diversos desenhos de fritadeiras e condições de operação. A combinação de todas estas variáveis é que determina a taxa em que as reações de degradação ocorrem e, portanto, um método específico pode ser bom para se avaliar a qualidade de determinado sistema e ser inútil em outro (FRITSCH, 1981).

Em alguns países existem certas recomendações sobre o momento em que um óleo utilizado para fritura deve ser descartado, mas no Brasil, como em muitos outros países, não existem leis e regulamentos que estabeleçam limites para as alterações

nestes óleos. Devido à esta situação, nos últimos anos, muitos esforços têm sido feitos para se desenvolver métodos analíticos de quantificação dos compostos originados durante o processo, já que os índices clássicos parecem ser ineficientes. Portanto, é necessário se dispor de métodos de controle das alterações produzidas em óleos durante o processo de fritura, assim como buscar critérios objetivos que definam quando um óleo deve ser descartado.

O presente trabalho avalia através de diversas metodologias o estado de degradação de óleo de soja utilizado em um sistema de fritura de restaurante universitário onde 5000 refeições diárias são fornecidas. O delineamento realizado tem como objetivo avaliar a qualidade do óleo durante o processo e verificar se o óleo descartado ainda está em condições de uso. Após avaliação dos parâmetros individuais deste trabalho pretende-se verificar quais determinações podem, para este sistema específico, ser utilizadas como controle de qualidade.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O PROCESSO DE FRITURA

Muitos consideram o processo de fritura mais uma arte do que ciência e tecnologia mas, por que os alimentos cozinham ao invés de queimarem-se no óleo quente, como os óleos que são aquecidos e seus produtos de decomposição interagem com os alimentos que estão sendo fritos e como otimizar os processos de fritura são perguntas comuns.

A água de um alimento que está sendo frito migra rapidamente da porção central para as paredes externas para repor a água que se perde por desidratação das paredes exteriores. Utiliza-se o termo bombear para descrever esta migração, ou seja, a água é bombeada do interior para o exterior por uma bomba imaginária. Ao mesmo tempo ocorre absorção de óleo pelo alimento, movimentação de compostos solúveis em água para o exterior do alimento juntamente com a água que está sendo bombeada e passagem de alguns destes compostos do alimento para o óleo (BLUMENTHAL, 1991).

No processo de fritura a água do alimento desempenha um importante papel. Ela capta energia térmica do óleo quente que rodeia o alimento. Esta redução de energia evita que o alimento que está sendo frito se queime ou carbonize. A conversão de água líquida a vapor quando esta sai do alimento consome parte da energia do óleo em contato com o alimento. Assim, mesmo que o óleo esteja a 180°C, a temperatura do alimento se mantém a 100°C. O calor é conduzido desde as superfícies em contato com o óleo até o interior do alimento, fazendo com que este cozinhe (BLUMENTHAL, 1991).

2.1.1 - A TEORIA DOS SURFACTANTES

O contato entre o alimento e o óleo aumenta à medida que aumenta o tempo de utilização do óleo de fritura. A causa deste aumento de contato é descrita pela teoria

dos surfactantes cujos princípios, enumerados a seguir, são baseados em resultados científicos e simples observações (BLUMENTHAL & STIER, 1991).

-A fritura é basicamente um processo de desidratação. Quando um alimento é frito a água e os materiais nela dissolvidos são aquecidos e "bombeados" do alimento para o óleo ao seu redor.

-O meio de transferência de calor, o óleo, é um material não aquoso, enquanto que o alimento pode ser considerado quase que totalmente composto por água. Água e óleo são imiscíveis.

-Para que a fritura ou o cozimento ocorram, calor deve ser transferido de um meio não aquoso, o óleo, para um meio praticamente aquoso, o alimento.

-Qualquer mudança na capacidade de transferência de calor do óleo ou de cozimento do alimento deve resultar de produtos de alteração formados no óleo.

-Compostos do alimento que alcançam o óleo, absorção de oxigênio na interface óleo/ar e suas alterações térmicas e hidrolíticas contribuem para que o óleo se altere de um meio onde se tinha praticamente triglicerídeos puros para uma mistura de centenas de compostos.

-Substâncias que afetam a transferência de calor na interface óleo/alimento reduzem a tensão superficial entre os materiais imiscíveis. Estas substâncias são chamadas surfactantes.

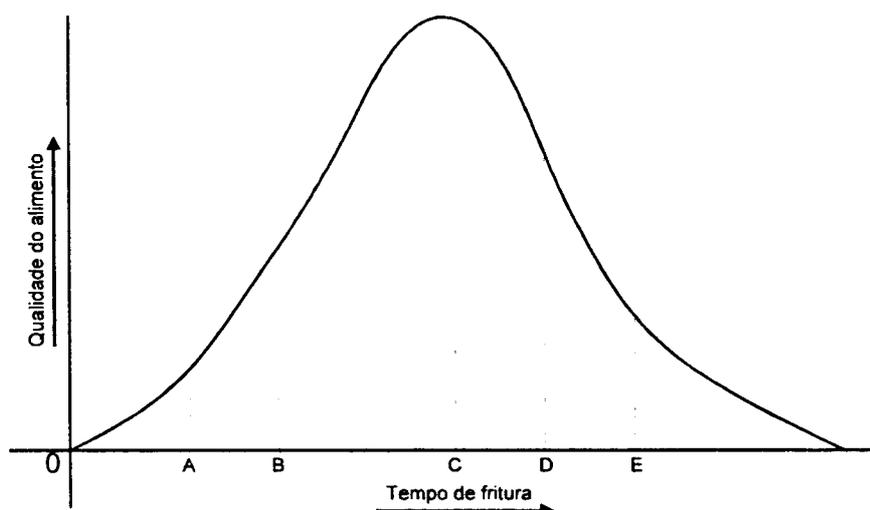
-À medida que aumenta a degradação do óleo, mais surfactantes são formados, causando aumento no contato óleo/alimento. Isto faz com que o alimento absorva quantidades excessivas de óleo e aumente muito a taxa de transferência de calor para a superfície do alimento. Eventualmente pode ocorrer escurecimento e endurecimento excessivo da superfície do alimento, visto que a taxa de transferência de calor é constante e não pode ser acelerada pelas mudanças ocorridas no óleo.

Muitas classes de surfactantes surgem no óleo aquecido. Estes materiais vêm do alimento, são produtos de reações entre componentes do alimento e óleo ou são produtos de degradação do óleo em si. Alguns exemplos destes materiais são sabões (como oleato de magnésio), fosfolipídeos (lecitina), sais inorgânicos ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), mono e diglicerídeos e polímeros. Todos estes componentes agem como surfactantes reduzindo a tensão interfacial óleo/alimento.

Os compostos surfactantes não afetam apenas a transferência de calor e a qualidade do alimento frito mas também a taxa de degradação do óleo. À medida que a quantidade de surfactantes aumenta, cresce a quantidade de espuma e maior é a superfície do óleo exposta ao ar, onde reações oxidativas podem ocorrer mais rapidamente.

2.1.2 - ÓLEO DE FRITURA E A QUALIDADE SENSORIAL DO ALIMENTO FRITO.

A figura 01 mostra como a qualidade do alimento é afetada pelo tempo em que o óleo é utilizado no processo de fritura. Diferentes estágios de degradação do óleo são reconhecidos a partir do momento em que se inicia o aquecimento para preparação dos alimentos (BLUMENTHAL, 1988).



- O - A óleo novo
- A - B óleo fresco
- B - C óleo ótimo
- C - D óleo em degradação
- D - E óleo para descarte

Figura 01. Curva do óleo de fritura x qualidade do alimento frito (BLUMENTHAL, 1988).

No sistema de óleo novo não existem produtos de alteração. Os baixos níveis de surfactantes existentes limitam o contato óleo/alimento. O óleo é afastado pela camada de vapor que circunda o alimento resultando em alimentos mais brancos, com o interior bem cozido, fracos odores de fritura e pouca absorção de óleo.

No sistema de óleo fresco já ocorreu alguma conversão dos triglicerídeos originais (aproximadamente 3%) formando polímeros, mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres e produtos de oxidação. Este sistema contém quantidades mínimas de surfactantes para que o óleo mantenha contato com o alimento, melhorando assim seu cozimento, com pequena absorção de óleo na superfície. O produto frito fica ligeiramente mais tostado e sua superfície é um pouco mais crocante. No final, os surfactantes presentes fazem com que o óleo comece a espumar e o processo de oxidação torna-se mais intenso.

No sistema de óleo ótimo, com o decorrer do tempo de fritura um pequeno excesso de surfactantes melhora o cozimento mas permite que quantidades de óleo maiores que as desejadas penetrem no alimento. A adição de óleo fresco a este sistema retarda, mas não previne a progressão para o sistema de óleo em degradação. Qualquer óleo fresco adicionado neste ponto interage imediatamente com os radicais livres e produtos de oxidação já existentes. A cor do alimento frito torna-se dourada, sua superfície é mais rígida e crocante, e este adquire aroma característico de fritura.

Quando o óleo alcança o sistema de óleo em degradação as reações de oxidação estão avançadas e produzem-se moléculas complexas, algumas voláteis que liberam odores desagradáveis. O alimento frito torna-se de baixa qualidade, sua superfície muito endurecida, com manchas e excessiva quantidade de óleo absorvida.

No sistema de óleo de descarte a taxa de hidrólise encontra-se muito avançada e os produtos de oxidação acumulam-se no óleo. O óleo esfumaça muito e pode ainda conter compostos tóxicos. Os alimentos fritos invariavelmente possuem vida de prateleira curta e "flavor" desagradável, a superfície é muito dura e escura, existe excesso de óleo absorvido e o centro do alimento não cozinha totalmente.

2.2 - ALTERAÇÕES NOS ÓLEOS DURANTE O PROCESSO DE FRITURA

No processo de fritura o alimento é submerso no óleo quente em presença de ar e, assim, o óleo é exposto a três agentes que causam mudanças em sua estrutura: água proveniente do próprio alimento, que leva a alterações hidrolíticas; oxigênio que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície levando a alterações oxidativas e, finalmente, a temperatura em que o processo ocorre, resultando em alterações térmicas (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

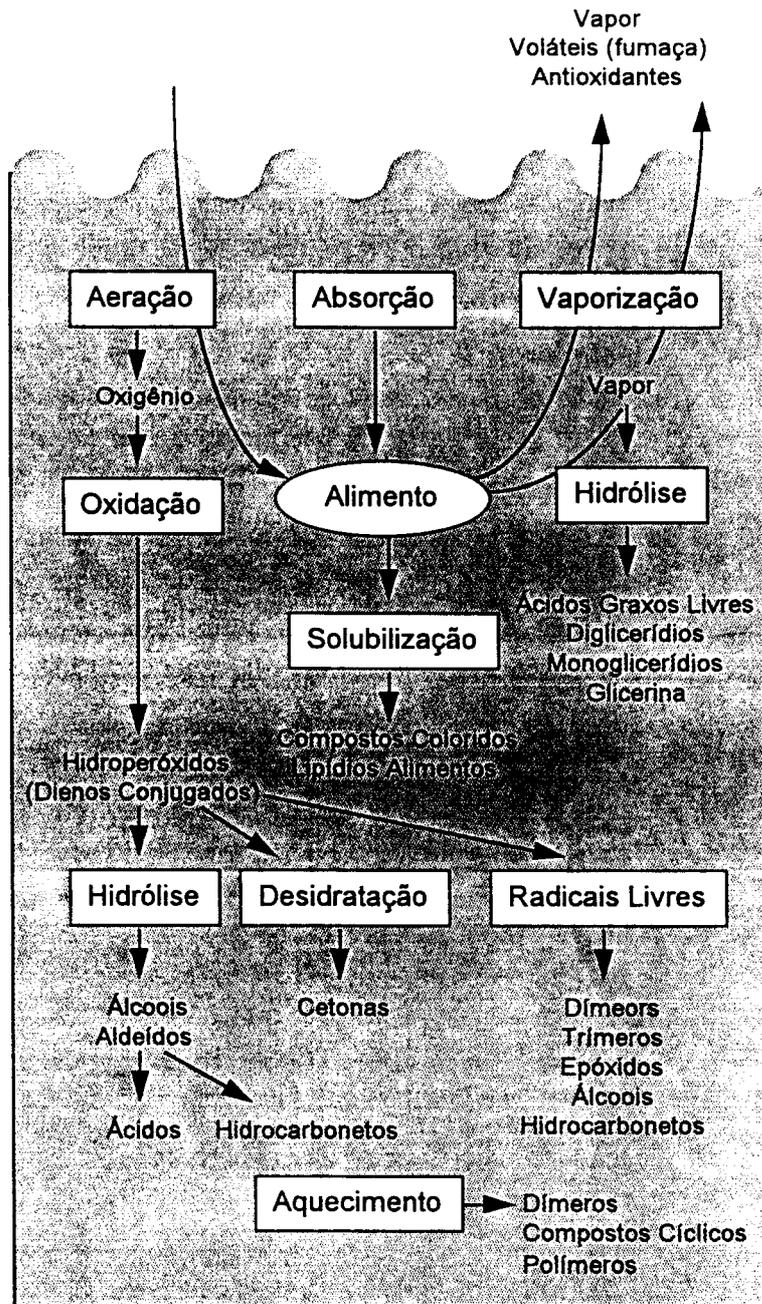


Figura 02. Diagrama das alterações no óleo (BERGER, 1984).

As várias reações que ocorrem em um óleo de fritura são mostradas na figura 02. As principais formas de deterioração são a hidrólise, a oxidação e a polimerização.

A hidrólise envolve quebra de ligações éster no glicerídeo com formação de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol. A hidrólise ocorre devido à presença de água e é mais rápida quando se fritam alimentos com alto teor de água. A reação é catalisada pela presença de ácidos graxos livres e, portanto, é melhor que se inicie o processo de fritura com óleo novo de baixo teor de ácidos graxos livres. Os produtos da hidrólise são bastante voláteis e também quimicamente mais reativos (BERGER, 1984).

A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação de óleos são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos organolepticamente inaceitáveis (odores e sabores estranhos). O processo é catalizado por metais como cobre e ferro (HELLÍN & CLAUSELL, 1984).

A polimerização ocorre quando duas ou mais moléculas de ácidos graxos combinam-se devido a alterações do processo de oxidação e altas temperaturas. Os polímeros resultantes promovem aumento na viscosidade do óleo. A polimerização pode também resultar na formação de compostos cíclicos (BERGER, 1984). Monômeros cíclicos podem ocorrer independentemente da polimerização e são nutricionalmente indesejáveis já que estes compostos podem ser absorvidos pelo organismo juntamente com os ácidos graxos e são prontamente assimilados pelos sistemas digestivo e linfático. Enquanto os polímeros possuem taxa de absorção pelo organismo de praticamente zero, os monômeros cíclicos possuem absorção de 91 a 96% (ROJO & PERKINS, 1987).

Hidrólise, oxidação e polimerização estão na verdade interrelacionadas tornando maior a complexidade do processo de fritura. É necessário se considerar ainda na avaliação das alterações em fritura as múltiplas reações que ocorrem entre o alimento e o óleo, como a solubilização de compostos do alimento e os produtos de reação destes com o óleo (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

Os compostos de degradação pertencem a dois grandes grupos: os compostos voláteis que por sua natureza são eliminados durante o processo de fritura e estão relacionados com as características organolépticas do óleo e do próprio alimento frito; e os compostos não voláteis que são de interesse tanto do ponto de vista nutricional, já que farão parte da dieta, como do ponto de vista analítico, pois acumulam-se desde o princípio do processo e seu nível relaciona-se com o estado global de alteração do óleo (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991).

A existência destes novos compostos de degradação resulta em uma série de modificações no óleo que muitas vezes podem ser facilmente observadas (GONZALES-QUIJANO & DOBARGANES, 1988) :

-tendência à formação de espuma, relacionada com a presença de produtos de polimerização e surfactantes;

-aumento de viscosidade e densidade relacionados também com compostos de polimerização;

-mudanças nas características organolépticas caracterizadas pelo desenvolvimento de odores e sabores típicos de óleos aquecidos a altas temperaturas ou dos alimentos neles fritos;

-escurecimento atribuído à presença de compostos carbonílicos insaturados ou a compostos não polares do alimento solubilizados no óleo.

Como uma consequência destas complexas séries de reações o estado de alteração do óleo pode ser determinado de várias formas. No entanto, é muito difícil se encontrar em um método analítico informações completas do estado de alteração em que se encontra um óleo.

2.3 - FATORES QUE INFLUEM NAS ALTERAÇÕES DOS ÓLEOS DURANTE O PROCESSO DE FRITURA

2.3.1 - O ÓLEO EMPREGADO

O óleo é um dos componentes mais críticos em um sistema de fritura. Muitos tipos de óleo são utilizados, como por exemplo, óleo de soja, milho, algodão, palma, gorduras animais, "blends" entre gorduras animais e óleos vegetais, etc. A demanda para determinado tipo de óleo relaciona-se com seu preço, disponibilidade e funcionalidade. Em geral, maior quantidade de insaturações e qualidade inicial baixa favorecem as reações degradativas (STEVENSON et al., 1984). A tabela 01 apresenta a estabilidade oxidativa (Rancimat) de alguns óleos vegetais.

Tabela 01. Estabilidade oxidativa (Rancimat) de alguns óleos vegetais. (100°C)

ÓLEO	PERÍODO DE INDUÇÃO (horas)
amendoim	18-22
algodão	16-20
milho	18-20
girassol	14-16
soja	8-12
colza com baixo teor de erúcido	10-12
palma	30-40
oleína de palma	35-50

Fonte: MORTON & CHIDLEY, 1988.

2.3.2 - NATUREZA DO ALIMENTO FRITO

A composição do alimento que está sendo frito altera a qualidade do óleo. Alimentos com alto teor de água podem aumentar a taxa de reações hidrolíticas. O óleo pode ser contaminado por gorduras do próprio alimento como no caso de carnes

e frangos ou por outras gorduras no caso de alimentos que já sofreram processamento prévio (pré-fritos). Outro fator importante é a relação entre área superficial e peso do alimento, já que este parâmetro influencia diretamente a quantidade de óleo que penetra no alimento. Alimentos empanados também podem liberar partículas de sua crosta para o óleo de fritura resultando em queima destas partículas e formação de "off-flavors" (STEVENSON et al., 1984).

2.3.3 - CONDIÇÕES DO PROCESSO DE FRITURA

A temperatura é um dos fatores preponderantes no processo. Sabe-se com relação à estabilidade que o uso de temperatura a menor possível que leve à produção de alimentos de boa qualidade, é a condição desejável. Se a temperatura for muito baixa, o alimento ficará muito oleoso (excesso de absorção de óleo) e, se a temperatura for muito elevada, o alimento ficará muito cozido por fora e cru por dentro, resultando também em maiores alterações no óleo de fritura (BERGER, 1984).

Com respeito ao material que constitui a fritadeira, sabe-se que aço inoxidável tem pequenas contribuições nas alterações produzidas no óleo de fritura. Qualquer utensílio de cobre ou que contenha este metal deve ser evitado pois este possui alto poder pró-oxidante. A facilidade de limpeza da fritadeira é outro fator importante, pois óleo polimerizado que se deposita nas paredes tende a catalizar reações que levam a alterações no óleo (BERGER, 1984).

A influência do uso intermitente também deve ser considerada. Segundo alguns autores, os períodos curtos de uso são mais destrutivos que os longos. Este fato se deve à formação de peróxidos e sua decomposição durante os ciclos de resfriamento e reaquecimento respectivamente. Atribui-se este efeito ao aumento de absorção de oxigênio durante o resfriamento do óleo, favorecendo reações oxidativas (HELLÍN & CLAUSELL, 1984).

O efeito da relação superfície/volume do óleo é outro fator a ser considerado. Quanto maior a superfície do óleo em contato com o ar, maior a taxa de reações de alteração. A adição de óleo novo para completar o volume da fritadeira e compensar o que foi absorvido pelo alimento frito é uma prática comum, mas neste caso o óleo

novo se deteriora mais rapidamente devido ao efeito catalítico dos produtos de degradação presentes no óleo usado (HELLÍN & CLAUSELL, 1984).

De modo geral, em fritadeiras descontínuas de grande porte, deve-se seguir as seguintes recomendações para se minimizar as alterações no óleo de fritura (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991):

- não utilizar excesso de óleo na fritadeira. O nível do óleo deverá ser o mínimo requerido para fritar os alimentos convenientemente e otimizar a distribuição do calor através do óleo;
- não empregar sem necessidade temperaturas muito altas;
- manter a taxa de produção no máximo;
- fritar por períodos longos ao invés de utilizar a fritadeira por vários períodos curtos;
- evitar a adição de óleo novo ao usado;
- realizar filtração do óleo quando quantidades apreciáveis de resíduos de alimentos fritos forem liberados para o meio de fritura.

2.4 - AVALIAÇÃO ANALÍTICA DE ÓLEOS UTILIZADOS EM PROCESSOS DE FRITURA

A taxa de formação de compostos de decomposição modifica-se de acordo com o alimento que está sendo frito, o óleo, o tipo de fritadeira e as condições de operação. Estas variáveis fazem com que seja difícil se determinar exatamente o que ocorre durante o processo de fritura. Algumas reações químicas que ocorrem durante o processo de fritura são diferentes daquelas que ocorrem em estudos onde o óleo é aquecido continuamente e, portanto, este tipo de estudo pode não ser representativo daquilo que ocorre em condições normais de fritura (STEVENSON, 1984).

2.4.1 - MÉTODOS ANALÍTICOS BASEADOS EM MUDANÇAS FÍSICAS E QUÍMICAS

A tabela 02 enumera os índices comumente utilizados assim como os compostos de alteração mais relacionados a estes índices. A maioria trata-se de índices clássicos nas análises de óleos e gorduras e estão padronizados.

Tabela 02. Métodos analíticos baseados em mudanças físicas e químicas.

ÍNDICE ANALÍTICO	COMPOSTOS RELACIONADOS
viscosidade	polímeros
cor	compostos carbonílicos α , β insaturados
espuma	polímeros
absorção ultravioleta	dienos e trienos conjugados
constante dielétrica	compostos polares
avaliação organoléptica	compostos voláteis
ponto de fumaça	compostos voláteis/ácidos graxos livres
índice de acidez	ácidos graxos livres
índice de iodo	duplas ligações
índice de peróxidos	peróxidos
índice de anisidina	aldeídos
reações colorimétricas	ácidos graxos oxidados

Fonte: DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991.

A facilidade das determinações e a não necessidade de equipamentos de difícil manejo, juntamente com resultados exatos e reprodutíveis são características positivas que fazem com que estes testes sejam largamente aceitos. Estas análises, no entanto, podem estar ligadas a algumas restrições iniciais, como (DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO, 1991):

-A necessidade de se ter um valor de referência para o óleo não aquecido: nesta condição são encontradas medidas como viscosidade, constante dielétrica, ponto de fumaça e índice de iodo, que dependem da composição em ácidos graxos e cujos

valores não são os mesmos para diferentes óleos utilizados para fritura. Por esta razão, a eficiência destes índices condiciona-se ao conhecimento dos valores no material original e, portanto, o que interessa não é o valor absoluto mas a variação em relação ao valor inicial.

-Avaliação de um aspecto parcial da alteração total: esta condição afeta índice de acidez, índice de peróxidos, de anisidina e absorção ultravioleta. No caso da acidez, cuja contribuição à alteração total depende do alimento a ser frito, encontra-se óleos com o mesmo índice em níveis muito diferentes de alteração. Absorção ultravioleta que avalia a formação de duplas e triplas ligações conjugadas, sofre uma variação muito maior em óleos mais insaturados independente da alteração total. Os peróxidos, nas temperaturas usualmente utilizadas em frituras, possuem velocidade de formação menor que a de decomposição e o valor do índice de peróxidos vai depender do tempo entre a interrupção do processo de fritura e a realização da determinação.

-Dependência de fatores exteriores à alteração do óleo: este aspecto relacionado-se à medida de formação de espuma, cor e características organolépticas que estão associadas à solubilização de compostos do alimento que nem sempre provocam efeito negativo na degradação do óleo.

As inconveniências dos índices mencionados não implicam em dúvida de sua eficiência ou utilidade em situações onde foi demonstrada sua validade, isto é, quando a relação entre sua variação e as alterações totais são conhecidas. É necessário, no entanto, que se disponha também de métodos de avaliação direta dos compostos de degradação.

2.4.2 - MÉTODOS ANALÍTICOS BASEADOS NA QUANTIFICAÇÃO DIRETA DE COMPOSTOS DE ALTERAÇÃO

A medida direta de compostos de alteração possui a vantagem de avaliar compostos especificamente relacionados com a degradação, compostos estes cujas concentrações iniciais (óleo não aquecido) supõe-se ser praticamente zero. O objetivo destas determinações é a separação da amostra em duas frações, uma contendo o óleo não alterado e outra onde se concentram os produtos de alteração. A diferença de polaridade entre estes dois grupos de compostos constitui a base de sua separação e

pode-se utilizar o próprio óleo como matéria inicial sem a necessidade de qualquer tipo de tratamento prévio (GONZALES-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).

O desenvolvimento destes métodos relaciona-se diretamente à técnicas de separação cromatográfica. Neste contexto a determinação de compostos polares totais, recomendada pela IUPAC (1987) e AOAC (1984), tem sido o procedimento analítico mais utilizado.

Compostos polares são formados como produtos de degradação dos triglicerídeos. Ácidos graxos livres, ácidos graxos oxidados, polímeros e surfactantes estão entre os componentes da fração de polares totais do óleo. O método consiste na separação de 1g de óleo em uma coluna de sílica sob condições padrão. A eluição é realizada com uma mistura de éter de petróleo-éter etílico (87:13) e os triglicerídeos não alterados são obtidos. Em eluição final com éter etílico os compostos polares são coletados e as duas frações determinadas gravimetricamente (GONZALES-QUIJANO & DOBARGANES, 1988).

A complexa mistura de compostos de alteração que constitui a fração polar é originada de hidrólise do óleo envolvendo quebra de ligações éster com formação de ácidos graxos, mono e diglicerídeos e de degradações oxidativas e térmicas que ocorrem nos grupos insaturados dos triglicerídeos, modificando as propriedades nutricionais do óleo. Isto significa que os compostos polares diferem não apenas em sua polaridade e peso molecular, mas também em seu significado nutricional (MÁRQUEZ-RUIZ, PÉREZ-CAMINO & DOBARGANES, 1990).

Outro aspecto da avaliação direta de compostos de alteração é a quantificação de produtos de alteração específicos. Entre os mais representativos estão os monômeros cíclicos e os polímeros.

Os monômeros cíclicos são originados de ciclização intramolecular de ácidos graxos poliinsaturados e sua importância relaciona-se mais com seu potencial tóxico que com as alterações no óleo em si. Sua determinação é realizada através de cromatografia gás-líquido com hidrogenação prévia da amostra. A maioria dos métodos possui um passo intermediário que concentra os compostos de interesse.

Devido à baixa concentração de monômeros cíclicos na amostra e a complexidade dos métodos utilizados, os resultados são questionáveis (MELTZER et al., 1981).

Os compostos poliméricos estão associados a mudanças físicas visíveis em óleos utilizados para fritura, como por exemplo mudanças na viscosidade do sistema. A maioria dos métodos analíticos para determinação de polímeros é baseado em cromatografia de permeação em gel que parte diretamente da amostra de óleo ou de seus ésteres metílicos. A maior dificuldade na quantificação destes compostos relaciona-se com o fato deste grupo não ser muito homogêneo, tanto em relação ao peso molecular, como em relação à polaridade (PERKINS, TAUBOLD & HSIELH, 1973).

A tabela 03 resume os métodos analíticos mencionados.

Tabela 03. Métodos analíticos baseados na quantificação direta de compostos de alteração.

DETERMINAÇÃO ANALÍTICA	TÉCNICA USADA
(1) Determinação global	
compostos polares	cromatografia em coluna
(2) Determinação específica	
monômeros cíclicos	cromatografia gás-líquido
polímeros	cromatografia de permeação em gel

Fonte: GONZALES-QUIJANO & DOBARGANES, 1988.

2.5 - LIMITES PARA UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS DE FRITURA

A primeira tentativa para se definir limites para utilização de óleos de fritura foi realizada em 1973 pela "German Society for Fat Research" (DGF). Recomendou-se que um óleo de fritura está deteriorado se, sem qualquer dúvida, seu odor e sabor são inaceitáveis ou se, em caso de se ter dúvidas sobre sua qualidade sensorial, a concentração de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo é igual ou

superior a 0.7% e o ponto de fumaça é menor que 170° C; ou se o teor de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo é de 1% ou mais (FRITSCH, 1981).

Após um simpósio em 1979 a DGF propôs que o método de cromatografia em coluna de sílica para determinação de compostos polares totais seria um bom complemento à análise organoléptica. Este método foi adotado pela DGF (1979), pela AOAC (1984) e pela IUPAC (1987). A DGF sugeriu um limite máximo de 27% de compostos polares em óleos utilizados para fritura e este limite foi recentemente alterado para 24% (FIRESTONE, STIER & BLUMENTHAL, 1991).

A IUPAC (1987) avaliou um método que combina cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia de permeação em gel para determinação de triglicerídeos polimerizados em óleos de fritura e, por acordo geral, recomendou-se a adoção deste método, cujo limite de detecção é de 5%. O método foi adotado pela "Association Française de Normalisation" como método experimental e pelo "Instituto Holandês de Normalização" (FIRESTONE, STIER & BLUMENTHAL, 1991).

As legislações de vários países europeus seguem, com algumas alterações, os mesmos princípios propostos pela DGF. Os limites permitidos para compostos polares totais, determinados por cromatografia em coluna de sílica, oscilam entre 24 e 27%. A Austrália, Bélgica, Japão e Finlândia adotam o valor máximo para ácidos graxos livres de 2.5%, na Holanda este valor é de 4.5% e nos Estados Unidos é de 1%. Na França e Bélgica não se permite a utilização de óleos com mais de 2% de ácido linolênico para frituras (FIRESTONE, STIER & BLUMENTHAL, 1991).

2.6 - MODIFICAÇÕES NOS ÍNDICES ANALÍTICOS MAIS FREQUENTEMENTE UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DE ÓLEOS DE FRITURA

A análise de resultados obtidos por vários autores indica que em geral os óleos apresentam aumento nos índices de acidez, viscosidade, absorção UV (dienos), refração, cor e compostos polares totais quando comparados com óleos que não foram aquecidos. Ao contrário, os índices de iodo e ponto de fumaça decrescem durante o processo de fritura. O índice de peróxidos apresenta uma evolução bastante irregular,

apresentando períodos de alta e baixa concentração com o decorrer do tempo de fritura. A tabela 04 resume alguns dos resultados obtidos por diferentes autores.

Tabela 04. Resultados dos índices analíticos mais comumente encontrados na literatura (trabalhos com óleo de soja).

AUTOR	Ano	TF (horas)	T (°C)	alimento	IA	IR	II	IP	PF	V	DC	cor	CP	ins/sat
GRAZIANO ^a	1979	32	190	batatas	↑	-	↓	↑↓	-	-	↑	↑	↑	-
FRITSCH ^d	1981	32	190	batatas	↑	-	↓	↑	-	-	↑	↑	↑	-
VARELA ^d	1983	7	200	batatas	-	↓	↓	↑↓	↓	↑	-	-	-	-
ABDEL-RAHMAN ^b	1984	48	180	batatas	↑	-	↓	-	-	↑	-	-	-	5.2→4.5
HELLÍN et al. ^a	1984	3.5	170	batatas	↑	↑	↓	↑↓	-	-	↑	-	-	5.2→5.0
STEVENSON et al. ^{abc}	1984	75	185	batatas	↑	-	↓	↑	↓	↑	-	-	↑	-
PAZOLA et al. ^a	1985	30	170	-	↑	↑	-	-	↓	↑	-	-	-	-
ROJO et al. ^{abc}	1987	80	195	algodão	↑	-	↓	-	-	-	-	-	-	5.6→3.5
DOBARGANES et al. ^a	1988a	100	189	-	↑	-	-	↑↓	-	↑	↑	-	-	5.7→2.9
MILLER et al. ^a	1988	40	185	pão	-	-	-	↑	-	-	↑	-	-	-

onde:

a-uso intermitente

b-com reposição de óleo

c-óleo de soja parcialmente hidrogenado

d-uso contínuo, sem reposição de óleo

T-temperatura (°C)

TF-tempo de fritura (horas)

IA-índice de acidez

IR-índice de refração

II-índice de iodo

IP-índice de peróxido

PF-ponto de fumaça

V-viscosidade

DC-dienos conjugados

CP-compostos polares

ins/sat-ác.graxos insat/ác. graxos sat.(inicial→final)

↑-aumenta com tempo de fritura

↓-diminui com tempo de fritura

↑↓-aumenta no início e diminui no final da fritura

(-)-determinação não realizada

WALTKING, SEERY & BLEFFERT (1972) mostraram utilizando cromatografia de permeação em gel como referência, a validade de dois métodos para determinação indireta da quantidade de produtos poliméricos em óleos utilizados para fritura: a estimativa de polímeros através de mudanças no índice de iodo da amostra e através da quantificação de materiais retidos em uma coluna de cromatografia gás-líquido. A determinação de materiais retidos é realizada em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama utilizando-se um padrão interno para se calcular o material não eluído.

OLIEMAN (1983) avaliou vários métodos de determinação da qualidade de óleos utilizados para fritura. Foram analisadas amostras provenientes de restaurantes e bares que utilizaram óleo de soja e soja parcialmente hidrogenado. Após avaliação dos resultados concluiu-se que os óleos de fritura devem ser examinados com base no índice de acidez e no conteúdo de triglicerídeos diméricos e poliméricos (TGDP) determinados por cromatografia de permeação em gel. Concluiu-se também que óleos de fritura com índice de acidez acima de 4.5% e com teor de TGDP acima de 10% não podem ser utilizados para preparação de alimentos.

VARELA, MOREIRAS-VARELA & RUIZ-ROJO (1983) estudaram a vida útil de óleos de oliva, soja e girassol empregados em frituras sucessivas de batatas e pescado. Para avaliar o grau de deterioração do óleo em função do tempo de fritura mediu-se as alterações no índice de iodo, peróxidos, refração, viscosidade e ponto de fumaça. Não encontrou-se correlação importante para um mesmo óleo exceto no ponto de fumaça e viscosidade. Também não se detectou diferença significativa nas avaliações de palatabilidade realizadas por um painel de provadores treinados que não conseguiu distinguir os alimentos procedentes de qualquer das frituras.

WESSELS (1983) realizou um estudo colaborativo para testar várias metodologias de determinação de compostos polares totais em óleos utilizados para fritura. Concluiu-se que o método de separação em coluna cromatográfica usando sílica como adsorvente (IUPAC) é um método rápido, fácil de ser realizado e permite boa separação entre os triglicerídeos não alterados e o material polar e que, ainda, existe boa correlação entre o grau de deterioração do óleo e o teor de compostos polares totais determinado por este método.

DOBARGANES & PÉREZ-CAMINO (1985) realizaram um estudo sobre a composição em ácidos graxos de óleo de soja, oliva e palma submetidos a diferentes graus de termooxidação. Os resultados encontrados permitiram deduzir que as alterações nestes óleos têm lugar preferencialmente nos ácidos graxos mais insaturados e nos triglicérides com mais elevada insaturação total.

CROON et al. (1986) usando 100 amostras de óleos de fritura provenientes de restaurantes comuns, utilizados para processamento de alimentos diversos (bife, batata, peixe, queijo, tortas, etc.), comparou quatro provas rápidas de determinação da qualidade de óleos de fritura: FOS (Food Oil Sensor-Northern Instruments Corporation) para medir constante dielétrica; Test Oxifrit (R) (E. Merck) para medir compostos oxidados; Fritest (R) (E. Merck) para medir compostos carbonílicos, Spot Test para medir ácidos graxos livres, e ainda determinação em laboratório de ácidos graxos livres. Todos os resultados foram comparados com o método IUPAC de determinação de compostos polares totais. FOS apresentou a mais alta correlação com o método de compostos polares totais, Oxifrit e Fritest também apresentaram boa correlação com este teste embora inferior ao FOS. O nível de ácidos graxos livres não foi um indicador confiável do grau de deterioração dos óleos de fritura.

SEBEDIO et al. (1986) utilizaram cartuchos Sep-Pak para fracionar óleos de fritura comerciais, obtendo resultados similares ao método IUPAC para determinação de compostos polares totais. Foi observado que utilizando-se estes cartuchos ganha-se tempo e utiliza-se menos solvente em relação ao método de cromatografia em coluna.

SMITH et al. (1986) realizaram um estudo sobre as mudanças que ocorrem em óleo de soja parcialmente hidrogenado quando utilizado para frituras comerciais. Foram coletadas 65 amostras de óleo novo e usado provenientes de restaurantes. O tempo de fritura oscilou entre 0 e 300 horas. Para os óleos novos as porcentagens de compostos polares totais, ácidos graxos livres e composição em ácidos graxos foram similares. Nos óleos que já haviam sido utilizados para fritura ocorreram diversas alterações. Altas correlações foram obtidas entre constante dielétrica, compostos polares totais e porcentagem de ácidos graxos livres com o tempo de fritura. Observou-se também mudanças na composição em ácidos graxos de algumas amostras e concluiu-se que estas mudanças estavam relacionadas com as trocas de gorduras dos alimentos que foram fritos.

DOBARGANES et al. (1988b) propuseram o uso de CLAE de exclusão para determinação de compostos polares em óleos de fritura como substituto do método de cromatografia em coluna de sílica (IUPAC). O método apesar de rápido requer equipamento muito sofisticado.

BLUMENTHAL (1988) patenteou um teste colorimétrico rápido para quantificação de compostos polares totais em óleos. O método baseia-se na extração e concentração dos compostos polares da amostra em uma solução alcalina que contém corante. Após o contacto com o óleo e, dependendo da concentração de polares, a solução que era inicialmente azul, muda de cor. Um cartão de referência de cor é usado para comparação e determinação do grau de deterioração das amostras. Observou-se que este teste não é influenciado pela acidez (até 10% de ácidos graxos livres) ou por substâncias básicas presentes no óleo. O teste é mais rápido e menos preciso que o método IUPAC para quantificação de compostos polares. A menor precisão do método relaciona-se à interferências de cor, principalmente quando produtos cárneos são fritos no óleo. A "Libra Laboratories, Inc." comercializa o teste sob o nome de "Veri-Fry". A relação entre cor e compostos polares que pode ser visualizada no cartão de referência é:

- azul: 0 a 5% de compostos polares,
- azul-esverdeado: 5 a 11% de compostos polares,
- verde claro: 12 a 16 % de compostos polares,
- verde: 17 a 22% de compostos polares,
- verde oliva: 23 a 27% de composto polares.

GONZALES-QUIJANO & DOBARGANES (1988) fazem ressalvas ao método de cromatografia em coluna de sílica para determinação de compostos polares totais, observando que é impossível separar-se triglicérides com apenas uma cadeia de ácidos graxos alterada. Além disto, observou-se que nos casos em que a hidrólise é acentuada a determinação de polares totais pode indicar valores altos, embora o óleo ainda esteja em condições de uso.

PÉREZ-CAMINO et al. (1988) realizaram um estudo com 140 amostras de origens diversas que englobaram óleos termooxidados e óleos provenientes de

fritadeiras industriais e domésticas com objetivo de avaliar a possibilidade de utilização de índices analíticos simples e rápidos para medir alterações produzidas nestes óleos. Análises de acidez, ponto de fumaça, compostos polares totais, ésteres metílicos polares, dímeros não polares e prova colorimétrica foram realizadas e as correlações entre os índices determinadas. Os resultados indicaram que acidez e ponto de fumaça podem ser considerados como índices substitutivos de determinações cromatográficas no caso de frituras industriais, onde alterações hidrolíticas são predominantes, a temperatura média é controlada e ocorre diluição constante por reposição com óleo novo. Em fritadeiras domésticas tem-se predominância de alterações térmicas e assim as maiores correlações foram encontradas entre prova colorimétrica e determinações cromatográficas. Observa-se ainda que quanto mais homogêneos forem os grupos de amostras, maiores serão as correlações entre os índices representativos do processo e que amostras de origens diversas como industriais e domésticas devem ser avaliadas de forma diferente. Os resultados demonstraram ainda que índices mais simples são aplicáveis quando existem valores bem definidos para os parâmetros envolvidos no processo de fritura, mas que é necessário se utilizar de métodos cromatográficos para se avaliar amostras de origem desconhecida.

DOBARGANES, PÉREZ-CAMINO & MÁRQUEZ-RUIZ (1989) realizaram análises para quantificação de compostos polares totais (cromatografia em coluna de sílica) em 140 amostras para avaliar a qualidade de óleos utilizados em residências, restaurantes e indústrias. Das fritadeiras contínuas apenas 4% estavam acima dos 25% de compostos polares totais permitidos pela legislação espanhola, em residências 39% e em estabelecimentos comerciais (fritadeiras descontínuas) 56%.

KRESS-ROGERS et al. (1990) estudaram uma maneira de avaliar "in situ" a qualidade de óleos de fritura. Foi desenvolvido um viscosímetro avaliado em 3 diferentes sistemas de fritura. O conteúdo de material oxidado e polimerizado foi utilizado como referência. A experiência mostrou que a viscosidade tem boa correlação com a qualidade do óleo, mesmo em altas temperaturas. Contrariamente ao que acontece com a cor e porcentagem de ácidos graxos livres que também foram avaliados, esta prova mostrou ter pequena dependência em relação ao tipo de óleo.

2.7 - COMPOSTOS DE DEGRADAÇÃO: EFEITOS NUTRICIONAIS

O processo de fritura aumenta a quantidade de óleo no alimento tornando-o assim uma fonte mais concentrada de energia. Este fato isolado é benéfico, já que uma das mais importantes funções de alimentos é fornecer energia ao organismo. O processo também aumenta a palatabilidade do alimento. A soma destes dois fatores leva a um maior consumo de calorias e conseqüentemente a um aumento de peso corpóreo, o que sob alguns aspectos pode ser indesejável (BERGER, 1984). Devido ao conhecimento de que o processo de fritura altera a natureza química do óleo aquecido, pesquisas têm sido feitas para que se determine se o consumo de alimentos fritos representa riscos à saúde. Em geral, quatro diferentes linhas de pesquisa têm sido seguidas: o estudo de óleos superaquecidos; o de óleos utilizados sob condições normais de fritura; o de frações individuais de óleos utilizados sob condições normais e o estudo de materiais polares presentes após utilização normal.

Trabalhos com óleos superaquecidos são aqueles desenvolvidos sob condições mais severas que as aplicadas habitualmente em processos de fritura. Óleos e gorduras são aquecidos por longos períodos e sob temperaturas extremamente altas. Em alguns casos oxigênio é introduzido no sistema para aumentar as reações de oxidação. Os óleos resultantes contém quantidades muito altas de compostos polares, usualmente maiores que 50%. Quando estas amostras são administradas a animais observa-se severas irritações do trato gastro intestinal, diarreia, redução no crescimento e em alguns casos os animais morrem (figura 03a). Estes efeitos geraram muita especulação pois são originários de uma grande variedade de compostos incomuns formados sob condições extremas de uso dos óleos e, em alguns casos, de completa destruição de nutrientes essenciais, como ácido linolênico, por exemplo (BILLEK, 1985).

Quando óleos aquecidos sob condições normais de fritura (doméstica ou comercial), com teor de compostos polares entre 10-20% foram administrados a animais em teste, nenhum efeito foi observado, mesmo com altos níveis de incorporação destes óleos à dieta (figura 03b). Resultados de uma investigação conduzida ao longo de 10 anos indicam que óleos de fritura utilizados sob boas condições, com temperatura em torno de 180°C e com tempo de fritura não superior a 96 horas não exibem efeitos adversos em animais em teste (BILLEK, 1985).

Em outro trabalho isolou-se uma fração de óleos utilizados sob condições normais, a parte destilável dos não adutos de uréia. Esta fração provou ser tóxica quando administrada a animais em altas doses (figura 03c). Foram isolados e identificados mais de 130 compostos desta fração, com objetivo de se encontrar produtos que fossem prejudiciais à saúde. Os resultados indicaram que os óleos de fritura possuem quantidades muito pequenas de substâncias que são tóxicas quando administradas em altas doses a ratos e que os óleos em si não produzem efeitos nos animais que os consomem (BILLEK, 1985).

Óleo de girassol utilizado para fritura em uma fábrica foi coletado e fracionado (figura 03d). A fração IV contém praticamente todos os materiais polares e apenas 10% de óleo inalterado. Esta fração, a fração não polar III, o óleo original não aquecido I e o óleo aquecido II foram administrados a ratos por 18 meses a um nível de 20% (p/p) na dieta. A fração IV causou uma pequena, mas significativa redução no crescimento dos ratos quando comparada com as outras frações e houve ainda aumento de peso nos rins e fígado. Todos os outros parâmetros medidos foram os mesmos em todos os grupos. Considerando-se que os animais afetados se recuperaram facilmente quando submetidos a uma dieta normal e que a quantidade de produtos de alteração incluída na dieta é excessiva pois significaria um consumo médio diário superior a 1 Kg de compostos de alteração em uma pessoa de 70 Kg de peso, concluiu-se que o consumo de alimentos fritos não representa riscos à saúde (BILLEK, 1985).

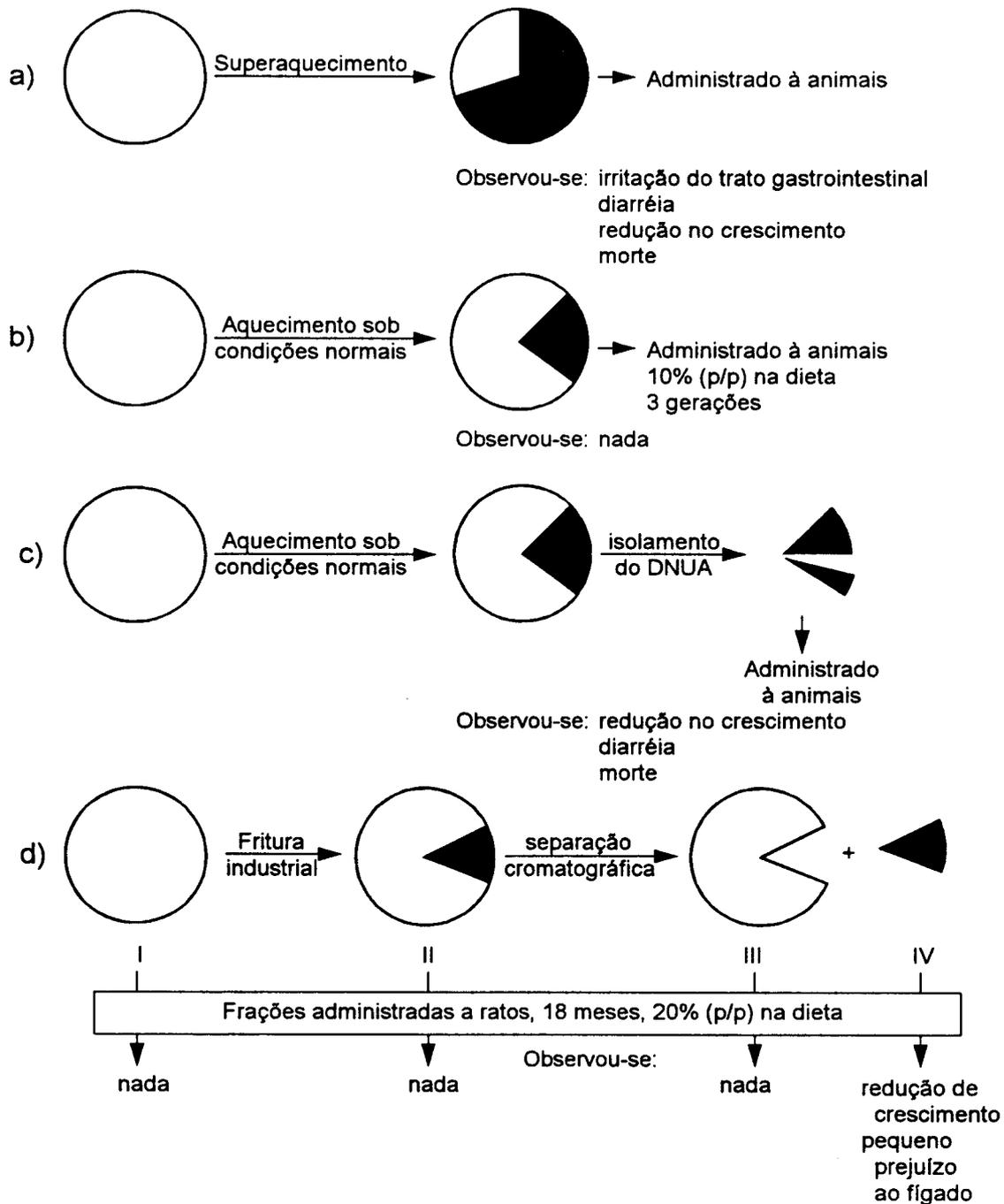


Figura 03. Efeitos de óleos de fritura e suas frações quando administrados a animais - (DNUA-parte destilável dos não adutos de uréia) - (BILLEK, 1985).

É difícil se sistematizar resultados obtidos sobre as consequências da ingestão de óleos aquecidos e sobretudo deduzir se as conclusões obtidas são de validade geral e podem ser traduzidas em recomendações úteis com respeito ao consumo de óleos de

fritura na dieta. Os problemas clássicos de estudos toxicológicos e nutricionais assim como as dificuldades de extrapolação dos resultados obtidos com animais experimentais se unem à complexidade dos óleos que se pretende avaliar mas, apesar das divergências de resultados entre os estudos realizados, pode-se estabelecer conclusões gerais relacionadas com estes resultados (MÁRQUEZ-RUIZ, PÉREZ-CAMINO & DOBARGANES, 1990):

-Os resultados obtidos com animais experimentais alimentados com óleos de fritura em doses elevadas não são alarmantes, pois, em geral, não se observam diferenças significativas dos resultados obtidos com óleos não aquecidos.

-Tem-se bem estabelecido que óleos submetidos a condições drásticas podem ser tóxicos para animais experimentais sobretudo quando: tem-se óleos ricos em ácidos graxos poliinsaturados (principalmente ácido linolênico); temperaturas muito elevadas e condições de oxidação favorecidas; trabalha-se com animais experimentais muito jovens que são submetidos a dietas deficientes em nutrientes.

-Os compostos de toxicidade mais elevada são os ácidos cíclicos obtidos em condições de alteração térmica a partir de óleos muito insaturados. Estes compostos, de elevada taxa de absorção (91 a 96%), não se encontram em quantidades apreciáveis em óleos utilizados para fritura de alimentos.

-As divergências em resultados devem-se fundamentalmente ao elevado número de variáveis que influem nas alterações e impedem a obtenção de resultados reprodutíveis, inclusive em um mesmo laboratório.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - MATERIAL

3.1.1 - AMOSTRAGEM

Retirou-se amostras de óleo de fritura em um restaurante universitário cuja fritadeira, com capacidade de 200L de óleo, é ligada intermitentemente. Fritou-se os alimentos com óleo de soja, sendo que as amostras de óleo foram recolhidas a partir do início de seu uso, a intervalos de aproximadamente 6 horas, durante todo o período em que este permaneceu aquecido, até o momento de descarte. Utilizou-se o óleo durante duas semanas mas, desconsiderando-se na contagem de tempo o período em que a fritadeira permaneceu desligada e o óleo resfriado, o tempo total de utilização do óleo foi de 44 horas.

As amostras foram identificadas de acordo com seu tempo de aquecimento em 0, 6, 14, 20, 24, 32, 38 e 44 horas. Após 24 horas de aquecimento do óleo houve adição de óleo novo ao que estava sendo utilizado para se completar o volume da fritadeira (reposição de óleo) e, neste caso, identificamos as amostras antes e depois da reposição como sendo, respectivamente, as amostras 24A e 24B.

Após a coleta as amostras foram filtradas em algodão, homogeneizadas e distribuídas em frascos de aproximadamente 80 mL. Antes do fechamento dos frascos borbulhou-se nitrogênio no óleo. Os frascos foram congelados (aproximadamente -18°C) e retirou-se as amostras do freezer com o decorrer das análises.

3.1.2 - VIDRARIAS E REAGENTES

Utilizou-se vidrarias de uso rotineiro em laboratório de análises químicas, bem como reagentes químicos com grau de pureza de acordo com as recomendações dos métodos analíticos relacionados.

3.1.3 - EQUIPAMENTOS

- Cromatógrafo gasoso PERKIN-ELMER, modelo SIGMA 3B, com detector de ionização de chama e integrador PERKIN-ELMER, modelo LCI-100.
- Espectrofotômetro UV/Vis PERKIN-ELMER, modelo Lambda 3, com faixa espectral de 190 a 900 nm.
- Tintômetro Lovibond, modelo E.
- Rancimat 617 Metrohm Herisau
- Cromatógrafo líquido Knauer, modelo 52.00, com detector de índice de refração, modelo 51.78.
- Viscosímetro de bola HAAKE modelo B 86641.

3.2 - MÉTODOS

- Índice de peróxidos, método AOCS Cd 8-53 (1988).
- Ácidos graxos livres, método AOCS Ca 5a-40 (1988).
- Ponto de fumaça, método AOCS Cc 9a-48 (1988).
- Cor Lovibond, método AOCS Cc 13b-45 (1988).
- Viscosidade, método DGF C-IV 7 (1984).
- Índice de iodo calculado, método AOCS Tz 1c-85 (1988).
- Dienos e trienos conjugados, método DGF C-IV 6 (1984).
- Índice de anisidina, método DGF C-VI 6e (1984).
- Compostos polares totais em óleos, método AOAC 28.074-28.081 (1984).
- Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. Obtenção dos ésteres metílicos de acordo com o método de

HARTMAN & LAGO (1973). Coluna: 4m de comprimento, 1/8" de diâmetro, empacotada com SILAR 10C (10% cianopropil siloxano em Chromosorb W). Temperaturas: coluna 175°C, injetor 225°C e detector 225°C. Fluxo de nitrogênio 25 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção, através de padrões de ésteres metílicos e quantificados por normalização das áreas.

- Estabilidade oxidativa através do aparelho Rancimat. Utilizou-se basicamente os procedimentos citados por FRANK et al. (1982). Temperatura: 98°C. Fluxo de ar: 8.3 L/h. Massa de amostra: 2.5g.

- Triglicerídeos polimerizados por cromatografia de permeação em gel. Coluna: Phenomenex Phenogel 5100 Å, 300 x 7.8 mm. Fase móvel: diclorometano, 0.5 mL/min.

OBSERVAÇÃO: Os resultados apresentados na próxima parte do trabalho (Resultados e Discussão) reportam-se a média de duas determinações.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O restaurante universitário estudado utiliza uma fritadeira elétrica Multi-Fritas com capacidade para 200L de óleo. Juntamente com o óleo são adicionados 70L de água e 14 Kg de sal. A solução salina adicionada fica em contacto direto com o óleo formando uma camada inferior onde se depositam resíduos dos alimentos fritos. A figura 04 mostra um esquema da fritadeira.

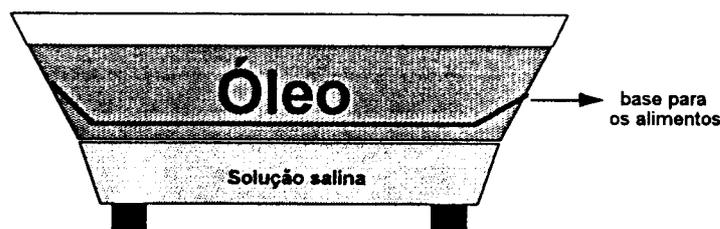


Figura 04. Esquema da fritadeira

O óleo na fritadeira é utilizado sempre por duas semanas sendo que ao término da primeira semana a fritadeira é esvaziada e limpa. O óleo é estocado em uma câmara frigorífica durante os dias do final de semana em que o restaurante não funciona. No início da segunda semana troca-se a solução salina e coloca-se o óleo usado na semana anterior na fritadeira para que se reinicie os trabalhos no restaurante.

O restaurante funciona de segunda a sexta-feira de manhã e à tarde, mas a fritadeira só é ligada nos períodos em que serão servidos alimentos fritos. A fritadeira permanece com o óleo e a solução salina, à temperatura ambiente e tampada durante os períodos em que não está sendo utilizada.

Durante a utilização do óleo processou-se aproximadamente 5500 Kg de diversos alimentos. Como explicado anteriormente (3.1.1), no início da segunda semana (a 24 horas de utilização do óleo para fritura) ocorreu reposição com óleo novo para completar o volume da fritadeira (aproximadamente 30%). A tabela 05 fornece os períodos de tempo em que o óleo foi utilizado e os alimentos processados durante a coleta das amostras.

Tabela 05. Utilização da fritadeira durante o período em estudo.

Dia	Período	tf (horas)	TF (horas)	Alimentos Fritos
1	manhã	6	6	frango
	tarde	-	6	-
2	manhã	4	10	bife, peças de carne
	tarde	6	16	frango
3	manhã	-	16	-
	tarde	4	20	quibe
4	manhã	4	24	peixe enfarinhado, quibe
	tarde	-	24	-
8	manhã	6	30	quibe
	tarde	4	34	quibe
9	manhã	4	38	carne picada
	tarde	-	38	-
10	manhã	4	42	frango
	tarde	-	42	-
11	manhã	-	42	-
	tarde	2	44	peças de carne
tempo total de utilização do óleo =44 horas				

onde: tf- tempo de utilização do óleo para fritura no período.

TF- tempo acumulado de utilização do óleo para fritura.

(-)- períodos em que a fritadeira não foi utilizada.

Nos períodos em que a fritadeira foi utilizada aqueceu-se o óleo inicialmente até aproximadamente 180°C, mas como a quantidade de alimentos fritos é grande e em alguns casos alimentos congelados são colocados diretamente no óleo quente, a temperatura média de fritura dos alimentos ficou próxima de 140°C.

Acompanhou-se a qualidade apresentada pelo óleo durante o processo de fritura através da avaliação de acidez, ponto de fumaça, índice de peróxidos, índice de anisidina, valor Totox, estabilidade oxidativa (Rancimat), dienos, trienos e conjugados totais, cor Lovibond, índice de iodo calculado, viscosidade, polímeros, compostos polares e composição em ácidos graxos. Estabeleceu-se a correlação entre os parâmetros avaliados e o tempo de utilização do óleo para fritura., mas devido à diluição do óleo, que ocorreu a 24 horas de processo, por reposição com óleo fresco, a correlação apresenta valores contraditórios. Para solucionar este problema dividiu-se, com respeito à correlação, o processo em duas etapas distintas: antes e depois da reposição com óleo novo. Assim, quando referir-se à correlação encontrada para os métodos e o tempo de fritura dois valores serão apresentados, correspondendo aos tempos de 0 a 24 horas (antes da reposição com óleo novo) e de 24 a 44 horas de processo (depois da reposição com óleo novo).

4.1 - COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

Tipicamente tem-se que os efeitos da temperatura e oxidação causam aumento de ácidos graxos saturados e redução nos insaturados em óleos (MILLER & WHITE, 1988) e que as mudanças na composição em ácidos graxos podem levar à perda de qualidade dos produtos fritos (KARLIN & HANDEL, 1990).

Os dados apresentados na tabela 06 indicam um aumento de ácidos graxos saturados e uma redução na quantidade de insaturações, com aumento de ácidos graxos monoinsaturados e redução de di e triinsaturados. Este comportamento demonstra incorporação de óleo proveniente do próprio alimento ao óleo de fritura juntamente com desenvolvimento de reações de oxidação.

Tabela 06. Composição em ácidos graxos de óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	ÁCIDOS GRAXOS (%)										
	C14:0	C15:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	*
0	0.08	-	11.02	0.12	-	3.19	24.25	54.17	6.15	0.36	0.66
6	0.16	0.04	12.72	1.32	0.06	3.66	27.51	48.34	5.16	0.39	0.64
14	0.26	0.09	14.45	1.95	0.07	4.16	29.03	44.12	4.69	0.51	0.67
20	0.33	0.09	14.43	1.94	0.08	4.19	28.21	44.98	4.88	0.32	0.55
24A	0.34	0.10	14.17	2.05	0.08	4.55	28.32	44.64	4.86	0.32	0.57
24B	0.15	-	12.49	0.63	0.05	4.12	25.17	49.65	6.37	0.46	0.91
32	0.26	0.06	13.08	0.97	0.06	4.18	25.24	49.50	5.55	0.38	0.72
38	0.32	0.11	14.24	1.42	0.08	4.59	27.80	45.32	4.98	0.37	0.77
44	0.47	0.21	15.85	2.57	0.12	4.99	29.86	40.68	4.38	0.30	0.57

onde: (*)- compostos não identificados.

TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

24A- amostra de óleo utilizado 24 horas

24B - amostra de óleo utilizado 24 horas após reposição de óleo novo.

A tabela 07 apresenta a composição em ácidos graxos de gordura de frango e permite a comparação com a composição de óleo de soja inicial e utilizado para fritura.

A incorporação de óleo proveniente dos alimentos fritos, principalmente de frango, pode ser confirmada pela observação da composição em ácidos graxos de gordura de frango. O aumento acentuado dos ácidos graxos C16:0, C16:1, C18:0 e C18:1 que aparecem em maior quantidade na gordura de frango do que no óleo de soja, assim como a redução de C18:2 e C18:3 que estão em menor porcentagem na gordura de frango do que no óleo de soja durante o processo de fritura permitem dizer que alterações tão acentuadas na composição destes ácidos graxos devem-se à diluição do óleo de soja com gordura de frango. Fazendo-se a suposição de que o aumento no teor de C16:0 seja exclusivamente originário da incorporação de gordura de frango ao óleo de fritura, pode-se estimar que a incorporação de gordura de frango ao sistema de fritura foi de 20 a 30% a 44 horas de processo.

Tabela 07. Composição em ácidos graxos de gordura de frango, óleo de soja inicial e utilizado para fritura.

Ácido Graxo	Gordura de Frango	Óleo de Soja	Óleo de Soja (utilizado 44 horas)
C16:0	22.37	11.02	15.85
C16:1	6.06	0.12	2.57
C18:0	6.36	3.19	4.99
C18:1	40.19	24.25	29.86
C18:2	23.17	54.17	40.68
C18:3	1.85	6.15	4.38

Fonte: Determinações realizadas no próprio laboratório. (Observação: para simplificação apresenta-se apenas os ácidos graxos que aparecem em maior porcentagem)

O desenvolvimento de reações de oxidação também evidenciado pela redução nas insaturações será confirmado por outros índices obtidos (peróxidos, anisidina, conjugados totais, cor e índice de iodo).

As alterações na composição em ácidos graxos podem ser melhor visualizadas através da relação entre os ácidos graxos insaturados e os saturados (tabela 08). Os coeficientes de correlação entre tempo de fritura e a relação entre ácidos graxos insaturados e saturados (insat/sat) foram altos (-0.90 antes/-0.97 depois).

Tabela 08. Relação entre ácidos graxos insaturados e ácidos graxos saturados em óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	Ác. Graxos Insaturados/Ác. Graxos Saturados
0	5.5
6	4.6
14	3.9
20	4.0
24A	3.9
24B	4.5
32	4.3
38	3.9
44	3.4

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

4.2 - ÍNDICE DE IODO CALCULADO

A tabela 09 apresenta os resultados de índice de iodo calculado obtidos para o óleo durante o processo de fritura.

O índice de iodo relaciona-se com quantidade de duplas ligações presentes na amostra. A redução observada neste índice se deve à quebra de duplas ligações resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação e, principalmente, à incorporação de gorduras saturadas ao óleo de fritura, provenientes dos próprios alimentos fritos. Os coeficientes de correlação entre o índice de iodo e o tempo de fritura apresentaram-se altos (-0.87 antes/-0.96 depois).

Tabela 09. Índice de iodo calculado de óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	ÍNDICE DE IODO CALCULADO
0	131
6	122
14	115
20	117
24A	116
24B	125
32	123
38	117
44	110

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

4.3 - VISCOSIDADE, POLÍMEROS E COMPOSTOS POLARES

A tabela 10 ilustra os resultados obtidos de viscosidade, polímeros e compostos polares ao longo do processo.

A cromatografia de permeação em gel está baseada estritamente no tamanho molecular dos compostos e assim os picos nos cromatogramas incluem componentes polares e não polares. Resultados reportados indicam que óleos vegetais não aquecidos contêm dímeros de triglicerídeos na faixa de 0.2 a 0.6%. A presença destes compostos em óleos novos é resultado do processo de refino. Os dados sugerem ainda que não é apenas o grau de insaturação que determina a extensão da polimerização e que outros fatores, como a temperatura, também podem ser importantes (KUPRANYCZ, AMER & BAKER, 1986). A tabela 10 e os cromatogramas da análise de permeação em gel (anexo) mostram que o óleo não sofreu polimerização significativa durante o processo e os baixos coeficientes de correlação entre polímeros e tempo de fritura (-0.14

antes/0.38 depois) demonstram que este teste não pode ser utilizado para controle da qualidade neste sistema. A reduzida formação de compostos poliméricos, apesar da alta insaturação do óleo, pode ser explicada pelas baixas temperaturas utilizadas no processo que não favorecem o desenvolvimento de reações de polimerização, concluindo-se que a quantidade de polímeros existentes deve-se provavelmente às condições de refino do óleo.

Tabela 10. Viscosidade (30°C), polímeros e compostos polares de óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	VISCOSIDADE (30°C, mPas)	POLÍMEROS (%)	COMPOSTOS POLARES (%)
0	42	1.8	5
6	42	1.2	5
14	47	1.6	6
20	46	1.4	6
24A	46	1.6	6
24B	42	1.6	5
32	46	2.1	7
38	51	2.1	7
44	64	1.8	6

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

Pode-se observar pelos dados apresentados na tabela 10 que o óleo apresenta aumento de viscosidade durante o processo de fritura. Este comportamento em geral relaciona-se com a presença de polímeros, mas como observou-se que o conteúdo de polímeros no óleo permaneceu constante, conclui-se que o aumento de viscosidade deve-se exclusivamente à incorporação de gorduras saturadas (de maior ponto de fusão) provenientes dos alimentos fritos. Os coeficientes de correlação entre viscosidade e tempo de fritura apresentaram-se razoavelmente altos, principalmente, na

etapa final do processo (0.84 antes/0.94 depois), mas este índice não retrata a condição real da situação polimérica do óleo.

Provas rápidas de avaliação da qualidade do óleo baseadas na viscosidade, como a descrita por KRESS-ROGERS et al. (1990), não teriam validade em sistemas semelhantes ao estudado, em que quantidades apreciáveis de gordura dos alimentos são incorporadas ao meio de fritura, pois nestes casos a viscosidade não relaciona-se exclusivamente com a presença de compostos poliméricos.

A determinação de compostos polares totais tem sido reportada por vários autores como um dos melhores métodos para determinação do estado de alteração do óleo de fritura (PÉREZ-CAMINO et al., 1988; WESSELS, 1983). Pode-se observar que a porcentagem de compostos polares totais permaneceu constante durante praticamente todo o processo e têm-se que para óleos refinados não aquecidos é normal encontrar-se uma porcentagem de compostos polares em torno de 5% (DOBARGANES, PÉREZ-CAMINO & MÁRQUEZ-RUIZ, 1989). Portanto, os valores encontrados para compostos polares no óleo em estudo devem originar-se apenas do processo de refino. Os coeficientes de correlação entre tempo de fritura e compostos polares totais foram muito diferentes para as etapas de antes e depois da reposição com óleo novo (0.91 antes/0.47 depois) indicando que este índice não é representativo do sistema em estudo.

A determinação do ponto de descarte do óleo baseada em testes rápidos cujo princípio do método é a concentração na amostra de compostos polares (BLUMENTHAL, 1988) e produtos oxidados (CROON et al., 1986) não é indicada para o processo estudado já que, devido às reduzidas temperaturas utilizadas, a formação destes compostos é prejudicada. Portanto, a indicação destes testes para controle de descarte de óleos utilizados para fritura deve ser melhor avaliada pois não se aplica a qualquer tipo de sistema.

Os resultados de compostos polares totais juntamente com os de polímeros permitem dizer que o óleo em estudo não atingiu os estágios mais adiantados do processo de oxidação devido à utilização de temperaturas mais baixas (aproximadamente 140°C) durante o processo, em oposição à temperaturas que habitualmente são encontradas em sistemas de fritura (aproximadamente 180°C).

4.4 - ACIDEZ E PONTO DE FUMAÇA

A tabela 11 apresenta os valores encontrados para acidez e ponto de fumaça durante o processo de fritura.

Tabela 11. Acidez e ponto de fumaça de óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	ACIDEZ (mg KOH/g óleo)	PONTO DE FUMAÇA (°C)
0	0.16	222
6	0.27	198
14	0.48	190
20	0.59	182
24A	0.36	168
24B	0.77	206
32	0.53	194
38	0.63	192
44	0.72	178

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

A acidez é uma medida da extensão da hidrólise que libera ácidos graxos livres das ligações éster. A acidez apresentou-se alta durante o processo indicando desenvolvimento de reações hidrolíticas. Considerando-se a temperatura utilizada no processo o comportamento parece normal. Caso a temperatura fosse maior (próxima de 180°C), como é comum em processos de fritura, provavelmente não se notaria valores tão altos de acidez devido à volatilização e decomposição dos ácidos graxos livres. Deve-se observar que a acidez encontrada no óleo não reflete apenas os ácidos graxos formados durante o processo de fritura como também aqueles inicialmente presentes no óleo antes do aquecimento e os extraídos dos alimentos que estão sendo fritos. Assim o uso isolado deste índice para determinar a qualidade do óleo de fritura

pode levar a erros de julgamento. Os baixos coeficientes de correlação encontrados entre acidez e tempo de fritura (0.74 antes/-0.13 depois) confirmam esta conclusão.

Deve-se observar, no entanto, que estudos em sistemas industriais em que o produto frito possui elevado conteúdo de água apresentam coeficientes de correlação superiores a 0.9 para ácidos graxos livres e tempo de fritura, devido ao desenvolvimento prioritário de reações hidrolíticas, confirmando a utilidade deste índice como método simples de controle (PÉREZ-CAMINO, MÁRQUEZ-RUIZ & DOBARGANES, 1987). Em outro estudo onde se fritou batatas "chips" em fritadeiras elétricas com reposição constante de óleo, demonstrou-se que a correlação entre ácidos graxos livres, compostos polares totais e tempo de fritura era alta e concluiu-se que a análise de ácidos graxos livres seria um parâmetro rápido e simples para controle da alteração no sistema analisado mas que a relação parecia se alterar quando se modificava a matéria prima utilizada (STEVENSON, JEFFERY & VAISEY-GENSER, 1984).

O ponto de fumaça refere-se à temperatura em que a amostra de óleo começa a esfumaçar, quando submetida às condições do teste. A temperatura observada relaciona-se com a concentração de componentes voláteis inicialmente presentes no óleo e com os que são formados por decomposição da amostra. A redução observada neste índice é justificável pois acompanha o desenvolvimento de compostos de decomposição no óleo e relaciona-se inversamente com o aumento de acidez. Apesar deste método depender da habilidade do analista em determinar o ponto em que o óleo realmente começa a esfumaçar, ele é rápido, fácil de ser realizado, não depende de alta qualificação técnica e apresentou bons coeficientes de correlação com tempo de fritura (-0.97 antes/-0.97 depois).

4.5 - ÍNDICE DE PERÓXIDOS, ANISIDINA E TOTOX

A tabela 12 apresenta os valores de índice de peróxidos, anisidina e Totox para o óleo durante o processo de fritura.

Tabela 12. Índice de peróxidos, anisidina e Totox de óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	ÍNDICE DE PERÓXIDOS (meq/Kg óleo)	ÍNDICE DE ANISIDINA	TOTOX
0	1.3	6.3	8.9
6	2.6	6.3	11.5
14	2.6	18.6	23.8
20	2.9	17.4	23.2
24A	1.6	16.1	19.3
24B	1.8	6.4	10.0
32	4.0	25.4	33.4
38	3.9	25.8	33.6
44	2.3	19.6	24.2

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

Totox= 2 índice de peróxidos + índice de anisidina.

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

O índice de peróxidos é um método químico utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, porém, não distingue entre os vários ácidos insaturados que sofreram oxidação nem fornece informações sobre os produtos da oxidação secundária. Este índice aumenta no início do processo de fritura até que se chegue próximo a 20 horas de utilização do óleo e a partir deste momento começa a diminuir. Quando ocorre reposição com óleo novo, a 24 horas de utilização do óleo, o comportamento anterior se repete, com o índice de peróxidos alcançando um valor máximo e depois diminuindo ao final. Pode-se observar também que a diluição do óleo usado com óleo novo não melhora a qualidade do sistema, pois os compostos de alteração presentes no óleo usado atuam como catalizadores das reações no óleo novo, fazendo com que este se deteriore mais rapidamente. Nas temperaturas utilizadas no processo de fritura os hidroperóxidos se decompõem rapidamente dando origem a produtos secundários de oxidação fazendo com que este índice não seja um bom indicador do estado de alteração do óleo, fato que é confirmado pelos baixos coeficientes de correlação entre índice de peróxidos e tempo de fritura (0.27 antes/0.23 depois).

Entre os produtos secundários formados pela decomposição dos hidroperóxidos estão os aldeídos. Estes compostos são quantificados através do índice de anisidina. Observa-se que este índice tem um aumento pronunciado durante o processo de fritura indicando presença de produtos secundários e, conseqüentemente, estágios mais adiantados do processo de oxidação. O valor Totox, definido como sendo duas vezes o índice de peróxidos somado ao valor do índice de anisidina, é considerado útil pois combina dados sobre a história passada do óleo com seu estado mais recente. Este valor apresenta um aumento contínuo durante o processo, com pequena redução no final e como foi observado anteriormente, o efeito da diluição do óleo usado através da reposição com óleo novo não é benéfico, o que é comprovado pelos altos valores Totox alcançados rapidamente pelo óleo após reposição com óleo novo. Os coeficientes de correlação entre índice de anisidina e tempo de fritura (0.85 antes/0.63 depois) e entre Totox e tempo de fritura (0.82 antes/0.56 depois) não se mostram satisfatórios.

4.6 - ESTABILIDADE OXIDATIVA (RANCIMAT)

O aparelho Rancimat é uma versão automática do teste AOM, que determina a estabilidade oxidativa em óleos. A determinação baseia-se no fato de que em óleos oxidados se formam ácidos voláteis. Induz-se a oxidação de uma amostra de óleo, que é, mantida sob temperatura constante, através da passagem nesta de um fluxo de ar constante. Os produtos voláteis gerados são recolhidos em água destilada que sofre aumento de condutividade elétrica que é detectada por eletrodos de platina, gerando um gráfico onde se visualiza o período de indução.

A tabela 13 ilustra os resultados encontrados para estabilidade oxidativa do óleo durante o processo de fritura.

Durante o processo de fritura estudado a estabilidade oxidativa do óleo manteve-se praticamente constante. Para explicar este comportamento, a princípio estranho, deve-se considerar que quando se fritam alimentos muito distintos a estabilidade depois da fritura é uma medida muito complexa pois normalmente se solubilizam compostos do alimento que podem ter ao mesmo tempo ação pró e anti oxidante, além de se originar compostos mais saturados, que afetam diretamente a

estabilidade oxidativa do óleo. Em resumo, este método não se mostra adequado para controle de processos de fritura, o que pode ser evidenciado pelos baixos coeficientes de correlação apresentados entre tempo de fritura e período de indução (0.47 antes/0.79 depois).

Tabela 13. Estabilidade oxidativa (Rancimat) de óleo de soja utilizado para fritura (98°C, 8.3 L/h ar, 2.5 g amostra).

TF (horas)	PERÍODO DE INDUÇÃO (horas)
0	10.0
6	10.0
14	11.5
20	10.0
24A	11.0
24B	8.5
32	8.0
38	9.0
44	10.5

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

PÉREZ-CAMINO et al. 1990, observaram que não existe boa correlação entre compostos polares totais e estabilidade oxidativa AOM. Concluiu-se que o resultado é coerente pois deve-se considerar que o processo oxidativo depende de múltiplas variáveis não controláveis, inclusive algumas externas.

Deve-se também considerar ainda que a estabilidade oxidativa do óleo inicial não é muito boa (10 horas) quando comparada com os valores normalmente encontrados para óleo de soja (aproximadamente 14 horas), indicando que a qualidade inicial do óleo é baixa (FRANK, GEIL & FREASO, 1982). O cálculo dos valores de estabilidade inerente permite uma melhor visualização deste aspecto. A estabilidade

inerente é calculada com base na taxa de reação relativa dos ácidos graxos insaturados presentes na amostra com o oxigênio. As tabelas 14 e 15 apresentam a forma de se realizar os cálculos para estabilidade inerente e os resultados encontrados.

Tabela 14. Taxas de reação relativa de ácidos graxos com oxigênio e cálculo da estabilidade inerente para óleo de soja padrão.

Ácido Graxo	taxa de reação com O ₂	cálculo da estabilidade inerente			
		% ác. graxo	fração decimal	fator	resultado
C18:1	1	22.0	0.22	x1	=0.228
C18:2	10	51.0	0.51	x10	=5.100
C18:3	25	6.8	0.068	x25	=1.700
soma					=7.028
estabilidade inerente					=7

Fonte: ERICKSON, 1993.

Tabela 15. Estabilidade inerente de óleo de soja padrão e de óleo de soja inicial e utilizado para fritura.

Óleo de Soja	Estabilidade Inerente ^a
padrão	7 ^b
inicial (0 horas)	7.2
utilizado para fritura (44 horas)	5.5

onde: a- fração decimal dos ácidos graxos multiplicada pela taxa de reação com O₂ (ver tabela 14).

b- ERICKSON, 1993.

A maior estabilidade inerente do óleo de soja inicial comparada com óleo padrão indica que o óleo utilizado durante o estudo possui maior capacidade de reagir com o oxigênio. A estabilidade inerente menor no final do processo (44 horas) é devida à incorporação de gorduras saturadas ao sistema de fritura, o que explica os resultados encontrados para estabilidade oxidativa.

4.7 - COR LOVIBOND, DIENOS, TRIENOS E CONJUGADOS TOTAIS

A tabela 16 apresenta os resultados encontrados de cor e conjugados para óleo de soja utilizado para fritura.

Tabela 16. Cor Lovibond (cubeta de 1"), dienos, trienos e conjugados totais de óleo de soja utilizado para fritura.

TF (horas)	DIENOS	TRIENOS	CONJUGADOS	COR LOVIBOND	
	CONJUGADOS (%)	CONJUGADOS (%)	TOTAIS (%)	amarelo	vermelho
0	0.020	0.046	0.066	3	0.3
6	0.020	0.046	0.066	9	0.9
14	0.025	0.063	0.088	20	2.2
20	0.029	0.065	0.094	32	3.0
24A	0.045	0.079	0.124	55	5.0
24B	0.030	0.043	0.073	10	1.9
32	0.031	0.071	0.102	24	4.0
38	0.033	0.080	0.113	40	4.8
44	0.033	0.074	0.107	40	5.9

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

24A- óleo utilizado 24 horas.

24B- óleo utilizado 24 horas após reposição com óleo novo.

Durante o processo de fritura o óleo tende a escurecer, como pode-se observar pelos resultados obtidos (tabela 16). Várias razões determinam o escurecimento do óleo, dentre elas a absorção ou passagem de pigmentos escuros dos alimentos para o óleo, o escurecimento do alimento devido à reações de Maillard que produz também escurecimento do óleo e ainda, quando óleos muito insaturados como óleo de soja são aquecidos ocorrem isomerização e migração de duplas ligações levando à conjugação das mesmas. A conjugação de duplas ligações leva à absorção de quantidades maiores de luz azul provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo. Fica claro, portanto, que a cor do óleo irá depender do teor inicial de duplas ligações e dos

alimentos que se fritam, fazendo com que a utilidade deste tipo de análise seja limitada. No entanto, o método é bastante utilizado por ser barato e de fácil determinação até por pessoas destreinadas. No sistema estudado os coeficientes de correlação entre cor e tempo de fritura apresentaram-se altos tanto para o vermelho (0.96 antes/0.99 depois) como para o amarelo (0.95 antes/0.96 depois).

Mudanças na posição e geometria das duplas ligações provocadas pelas altas temperaturas do processo podem em muitos casos ser acompanhadas por medidas de absorção na região UV. A análise de dienos conjugados (absorção a 232 nm) e trienos conjugados (absorção a 268 nm) mostrou um aumento destes compostos com o decorrer do processo de fritura e a correlação apresentada entre estes índices e o tempo de fritura foi alta. A soma das porcentagens de dienos e trienos conjugados reportada como conjugados totais, fornece uma visão melhor do comportamento do óleo ao longo do processo de fritura. Os coeficientes de correlação entre conjugados totais e tempo de fritura também apresentaram-se altos (0.93 antes/0.86 depois).

4.8 - CORRELAÇÕES

O termo correlação é usado em estatística para designar a "força" que mantém unidos dois conjuntos de valores. O instrumento empregado para a medida da correlação linear é o coeficiente de correlação linear que indica o grau de intensidade da correlação entre duas variáveis. Se a relação entre duas variáveis é linear o módulo do coeficiente de correlação entre elas é próximo de 1 e assim pode-se estimar o valor de uma variável em função da outra. A tabela 17 apresenta os coeficientes de correlação linear entre as análises realizadas e o tempo de fritura para o óleo estudado.

Os dados na tabela 17 indicam que ponto de fumaça, dienos conjugados, trienos conjugados, conjugados totais, cor lovibond, índice de iodo calculado, viscosidade e a relação entre ácidos graxos insaturados e saturados são determinações que apresentam variação constante em função do tempo de fritura no sistema estudado. Com menor intensidade pode-se considerar que o índice de anisidina também apresenta este comportamento. As demais determinações não apresentam correlação com o tempo de fritura.

Tabela 17. Coeficientes de correlação linear entre várias determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura e o tempo de uso do óleo.

	ANTES DA REPOSIÇÃO	DEPOIS DA REPOSIÇÃO
TF x Acidez	0.74	-0.13
TF x Ponto de Fumaça	-0.97	-0.97
TF x Índice de Peróxidos	0.27	0.23
TF x Índice de Anisidina	0.85	0.63
TF x Totox	0.82	0.56
TF x Período de Indução	0.47	0.79
TF x Dienos Conjugados	0.86	0.95
TF x Trienos Conjugados	0.95	0.85
TF x Conjugados Totais	0.93	0.86
TF x cor Lovibond (amarelo)	0.95	0.96
(vermelho)	0.96	0.99
TF x Índice de Iodo Calc.	-0.87	-0.96
TF x viscosidade	0.84	0.94
TF x Polímeros	-0.14	0.38
TF x Compostos Polares	0.91	0.47
TF x (Insat/sat)	-0.90	-0.97

onde: TF- tempo de utilização do óleo para fritura, em horas.

Totox= 2 índice de peróxidos + índice de anisidina.

Período de indução, em horas- Rancimat (98°C, 8.3L/h ar, 2.5g amostra).

Cor Lovibond- cubeta 1".

Viscosidade a 30°C em mPas.

Insat/Sat- ácidos graxos insaturados/ácidos graxos saturados.

Índice de peróxidos em meq/Kg de óleo.

Compostos polares e polímeros em %.

Acidez em mg KOH/g de óleo

Dienos, trienos e conjugados totais em %

Ponto de fumaça em °C.

As tabelas 18 e 19 apresentam para as duas etapas (antes e depois da reposição com óleo novo) os coeficientes de correlação linear entre as várias determinações realizadas.

Tabela 18. Coeficientes de correlação linear entre várias determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura (antes da reposição).

	IA	PF	IP	In	totox	PI	DC	TC	CT	CLa	CLv	II	Pol.	CP	V	i/s
IA	1															
PF	-.67	1														
IP	.74	-.32	1													
In	.87	-.75	.39	1												
totox	.94	-.74	.56	.98	1											
PI	.36	-.47	0	.67	.60	1										
DC	.31	-.84	-.23	.58	.48	.44	1									
TC	.59	-.90	.03	.83	.75	.60	.94	1								
CT	.48	-.89	-.09	.74	.64	.54	.98	.99	1							
CLa	.49	-.92	-.03	.69	.62	.44	.98	.97	.99	1						
CLv	.54	-.94	0	.85	.67	.49	.97	.98	.99	.99	1					
II	-.82	.90	-.58	-.87	-.90	-.64	-.58	-.78	-.71	-.74	-.76	1				
Pol.	-.29	.30	-.75	.08	-.08	.31	.14	.13	.14	0	0	.34	1			
CP	.53	-.82	.32	.99	.96	.64	.69	.90	.20	.79	.83	-.87	.08	1		
V	.84	-.75	.35	.99	.97	.45	.60	.84	.75	.70	.75	-.87	.11	.98	1	
i/s	-.83	.92	-.56	-.88	-.90	-.61	-.62	-.81	-.74	-.75	-.79	.99	.34	-.88	-.87	1

onde: IA- índice de acidez (mg KOH/g óleo)
 PF- ponto de fumaça (°C)
 IP- índice de peróxidos (meq/Kg óleo)
 In- índice de anisidina
 totox = 2 índice de peróxidos + índice de anisidina
 PI- período de indução (horas)
 DC- dienos conjugados (%)

TC- trienos conjugados (%)
 CT- conjugados totais (%)
 CLa- cor lovibond, amarelo
 CLv- cor lovibond, vermelho
 II- índice de iodo
 Pol- polímeros (%)
 CP- compostos polares (%)
 V- viscosidade (mPas, 30°C)
 i/s- ácidos graxos insaturados/ácidos graxos saturados

Tabela 19. Coeficientes de correlação linear entre várias determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura (depois da reposição).

	IA	PF	IP	In	totox	PI	DC	TC	CT	CLa	CLv	II	Pol.	CP	V	i/s
IA	1															
PF	.12	1														
IP	-.93	-.13	1													
In	-.83	-.55	.90	1												
totox	-.87	-.48	.94	.99	1											
PI	.48	-.81	-.40	.03	-.06	1										
DC	-.12	-.84	.32	.65	.59	.72	1									
TC	-.60	-.75	.72	.94	.91	.35	.84	1								
CT	-.57	-.77	.69	.93	.89	.38	.86	.99	1							
CLa	-.24	-.86	.41	.63	.68	.66	.99	.92	.94	1						
CLv	-.27	-.97	.34	.71	.65	.71	.93	.89	.90	.95	1					
II	-.15	.94	.05	-.37	-.29	-.94	-.89	-.65	-.68	-.87	-.91	1				
Pol.	-.91	-.28	.98	.95	.98	-.25	.45	.82	.80	.55	.48	-.10	1			
CP	-.90	-.38	.97	.98	.99	-.16	-.52	.87	.85	.61	.57	-.19	-.99	1		
V	.15	-.96	-.10	.34	.26	.93	.94	.61	.63	.81	.90	-.98	.06	.15	1	
i/s	.17	.95	.02	-.41	-.33	-.92	-.90	-.68	-.71	-.88	-.93	.99	-.14	-.23	-.99	1

onde: (ver tabela 18).

Deve-se considerar que correlação não é o mesmo que causa e efeito. Duas variáveis podem estar altamente correlacionadas e no entanto não haver entre elas relação de causa e efeito, inversamente, se duas variáveis estiverem amarradas por uma relação de causa e efeito elas estarão obrigatoriamente correlacionadas, embora não se possa afirmar que determinada variável y seja a única causa das variações de x. Assim os altos coeficientes de correlação entre acidez e Totox (0.94 antes/-0.87 depois), por exemplo, não podem ser interpretados como indicativos de que estas duas determinações estão correlacionadas pois sabe-se que a primeira refere-se à alterações hidrolíticas e a segunda à alterações oxidativas e, ainda, a mudança de sinais nos coeficientes de correlação antes e depois da reposição com óleo novo confirmam que

realmente a correlação não existe. Por outro lado os altos coeficientes de correlação entre índice de anisidina e totox (0.98 antes/0.99 depois) indicam que estas determinações estão correlacionadas já que sabe-se que existe relação de causa e efeito entre elas. Seguindo esta linha de raciocínio pode-se dizer que as correlações encontradas entre as determinações de cor e conjugados; os conjugados entre si; e entre relação de ácidos graxos insaturados e saturados e índice de iodo são justificáveis pois caracterizam relações de causa e efeito.

4.9 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o estudo detalhado do processo de fritura no restaurante universitário fez-se mais duas coletas de amostras de óleo de soja utilizado para fritura no mesmo local, mas considerando-se apenas a qualidade do óleo inicial e final (antes do descarte). A tabela 20 apresenta os resultados obtidos comparados com o estudo inicial.

Os dados da tabela 20 mostram que os óleos estudados apresentam comportamento semelhante ao encontrado no estudo feito anteriormente. Não houve aumento significativo de compostos polares e as determinações que apresentaram maiores correlações com o tempo de fritura no estudo anterior (índice de iodo calculado, conjugados totais, cor, ponto de fumaça e relação entre ácidos graxos insaturados e saturados) apresentaram alterações coerentes, indicando comportamento sistemático dos óleos utilizados nos processos de fritura realizados pelo restaurante universitário, e apenas a viscosidade parece não se comportar da mesma forma. As determinações de polímeros e estabilidade oxidativa não foram realizadas.

Tabela 20. Determinações realizadas em óleo de soja utilizado para fritura.

DETERMINAÇÃO	Estudo Inicial		Repetição 1		Repetição 2		
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
ins/sat	5.5	3.4	4.8	4.2	4.9	3.9	
viscosidade (mPas, 30°C)	42	64	44	45	44	47	
compostos polares (%)	5	6	5	7	6	6	
acidez (mg KOH/g óleo)	0.16	0.72	0.17	0.19	0.14	0.69	
ponto de fumaça (°C)	222	178	214	190	215	185	
índice de peróxidos (meq/Kg óleo)	1.3	2.3	6.1	7.0	9.7	2.7	
anisidina	6.3	19.6	3	24	7	22	
totox	8.9	24.2	15	38	26	27	
cor lovibond	amarelo	3.0	40.0	3.6	30.0	4.0	50.0
	vermelho	0.3	5.9	0.5	2.7	0.7	5.0
dienos conjugados (%)	0.020	0.033	0.025	0.070	0.020	0.040	
trienos conjugados (%)	0.046	0.074	0.042	0.040	0.040	0.080	
conjugados totais (%)	0.066	0.107	0.067	0.110	0.060	0.120	
índice de iodo calculado	131	110	126	119	126	116	

onde: ins/sat- relação entre ácidos graxos insaturados e saturados.

totox = 2 índice de peróxidos + índice de anisidina.

cor lovibond- cubeta de 1".

Considerando-se os limites permitidos pelas legislações de vários países como ponto de fumaça superior a 170°C, compostos polares inferiores à 24% e acidez inferior à 1%, o óleo descartado encontrava-se ainda em condições de uso, mas avaliações subjetivas (odores e sabores estranhos e presença de espuma na fritadeira) levaram à conclusão de que o óleo não poderia ser mais utilizado. As determinações indicam que de modo geral os óleos apresentam certo grau de produtos de oxidação secundários que podem ser responsáveis por odores desagradáveis.

5 - CONCLUSÕES

Durante o processo de fritura no restaurante universitário observou-se:

- Aumento de ácidos graxos saturados e redução de insaturados devido à incorporação de gorduras dos alimentos submetidos à fritura e à reações de oxidação.
- Compostos polares e polímeros permaneceram praticamente constantes indicando que o óleo estudado não atingiu estágios mais adiantados de oxidação devido à utilização de temperaturas mais reduzidas no processo.
- Aumento de viscosidade devido à incorporação de gorduras dos próprios alimentos fritos ao óleo de fritura e não devido à polimerização.
- Aumento de acidez indicando desenvolvimento de reações hidrolíticas.
- Redução no ponto de fumaça acompanhando o desenvolvimento de compostos de decomposição no óleo.
- Aumento inicial e depois redução no índice de peróxidos, aumento no índice de anisidina e Totox indicando formação de produtos secundários de oxidação.
- Estabilidade oxidativa permaneceu praticamente constante indicando que este método não é adequado para controle de processos de fritura.
- Aumento na cor do óleo devido à migração de pigmentos dos alimentos para o meio de fritura e à conjugação de duplas ligações, também detectada por aumento dos valores de dienos conjugados, trienos conjugados e conjugados totais.
- Redução no índice de iodo devido em parte a certo nível de quebra de duplas ligações resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação e, principalmente, incorporação de gorduras saturadas dos alimentos ao óleo de fritura.
- A diluição do óleo usado com óleo novo não melhora a qualidade do sistema pois os compostos de alteração presentes no óleo usado atuam como catalisadores das reações no óleo novo fazendo com que este se deteriore rapidamente.
- Os dados de correlação indicam que ponto de fumaça, dienos conjugados, trienos conjugados, conjugados totais, cor Lovibond, índice de iodo, viscosidade e relação entre ácidos graxos insaturados e saturados são determinações que apresentam

variação constante em função do tempo de fritura no sistema estudado. Repetições das determinações com novas amostras, em épocas diferentes do ano, mostraram comportamento sistemático do óleo no restaurante universitário e que, com exceção da viscosidade, que parece não ter comportamento previsível, estas determinações podem ser usadas para controle de qualidade do sistema. No entanto, devido ao fato do óleo descartado estar dentro dos limites exigidos por recomendações internacionais, seria interessante estabelecer um paralelo entre avaliações sensoriais e determinações analíticas. Como não existe um método químico que se correlaciona bem com as propriedades organolépticas durante todo o curso das alterações, pois os métodos fornecem informações sobre estágios particulares do processo de degradação, o método a se utilizar dependerá do tipo de informação que se deseja, do tempo disponível e das condições de que se dispõe para realizar os testes.

- Os dados obtidos permitem concluir que para este caso específico nenhum teste rápido disponível no mercado seria indicado para controle de qualidade do óleo para fins de descarte.

- A ocorrência de baixas temperaturas durante a fritura levou a resultados inesperados, conservando a qualidade do óleo, mesmo sendo este de qualidade inicial inferior à desejada.

- Os usuários do restaurante universitário podem se conscientizar de que não há riscos de danos à saúde no tocante à qualidade dos produtos fritos, mesmo para usuários diários com anos de frequência.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01- ABDEL-RAHMAN, A.Y. - Effect of deep frying on cottonseed oil, sunflower seed oil, soybean seed oil and corn oil. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse** 61(10): 573-574, 1984.
- 02- AOAC -**Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** 14. ed. Arlington, Virginia, 1984. 1141p.
- 03- AOCS -**Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.** 3. ed. Champaign, 1988.
- 04- BERGER, K.G. -The practice of frying. **Porim Technology** 9(5): 1-34, 1984.
- 05- BILLEK, G. -Heated fats in the diet. In:PADLEY, F.B. & PODMORE, J. eds. **The role of fats in human nutrition.** Chichester, Ellis Horwood, 1985. Cap. 12, p.163-172.
- 06- BLUMENTHAL, M.M. -**Rapid test for the deterioration of frying oil;** relatório técnico. New Jersey, Libra Laboratories, 1988. 24p.
- 07- BLUMENTHAL, M.M. -Una nueva perspectiva en la química y física de las frituras por inmersión. **Alimentaria** 28(9): 65-70, 1991.
- 08- BLUMENTHAL, M.M.; STIER, R.F. -Optimization of deep-fat frying operations. **Trends in Food Science & Technology** 2(6): 144-148, 1991.
- 09- CROON, L.B.; ROGSTAD, A.; LETH, T.; KIUTAMO, T. -A comparative study of analytical methods for quality evaluation of frying fat. **Fette Seifen Anstrichmittel** 88(3): 87-91, 1986.
- 10- DGF -**Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen.** Münster, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1984.
- 11- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. III. Evolución de los ácidos grasos e influencia de su posición en la molécula de triglicérido. **Grasas y Aceites** 36(3): 186-192, 1985.

- 12- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -Fatty acid composition: a useful tool for the determination of alteration level in heated fats. **Revue Française des Corps Gras** 35(2): 67-70, 1988a.
- 13- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -Systematic evaluation of heated fats based on quantitative analytical methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 65(1): 101-105, 1988b.
- 14- DOBARGANES, M.C.; PÉRES-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. - Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. **Grasas y Aceites** 40(1): 35-38, 1989.
- 15- DOBARGANES, M.C. & PÉREZ-CAMINO, M.C. -Frying process: selection of fats and quality control. In: INTERNATIONAL MEETING ON FATS & OILS TECHNOLOGY SYMPOSIUM AND EXHIBITION. Campinas, SP, 9-11 jul.1991.
- 16- ERICKSON, D. -Frying oils. In: LUSAS, E.W.; HERNANDEZ, E.; WALKINS, L.R.; DOTY, S.C. eds. **Processing of vegetable oils manual**. College Station, Texas, 1993. Cap 35.
- 17- FABREGAS, J.J.P.; RIERA, J.B.; BORONAT, M.C.T. -Modificaciones químicas de los aceites calentados. **Grasas y Aceites** 36(3): 217-222, 1985.
- 18- FIRESTONE, D.; STIER, R.F.; BLUMENTHAL, M.M. -Regulation of frying fats and oils. **Food Technology** 45(2): 90-94,1991.
- 19- FRANK, J.; GEIL, J.V.; FREASO, R. -Automatic determination of oxidation stability of oil and fatty products. **Food Technology** 36(6): 71-76, 1982.
- 20- FRITSCH, C.W. -Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 68(3): 272-274, 1981.
- 21- GRAZIANO, V.J. -Portable instrument rapidly measures quality of frying fat in food service operations. **Food Technology** 33(9): 50-57, 1979.
- 22- GONZALES-QUIJANO, R.G. & DOBARGANES, M.C. -Analytical procedures for the evaluation of the used frying fats. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.D. eds. **Frying of food: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood, 1988. Cap.10, p. 141-154.

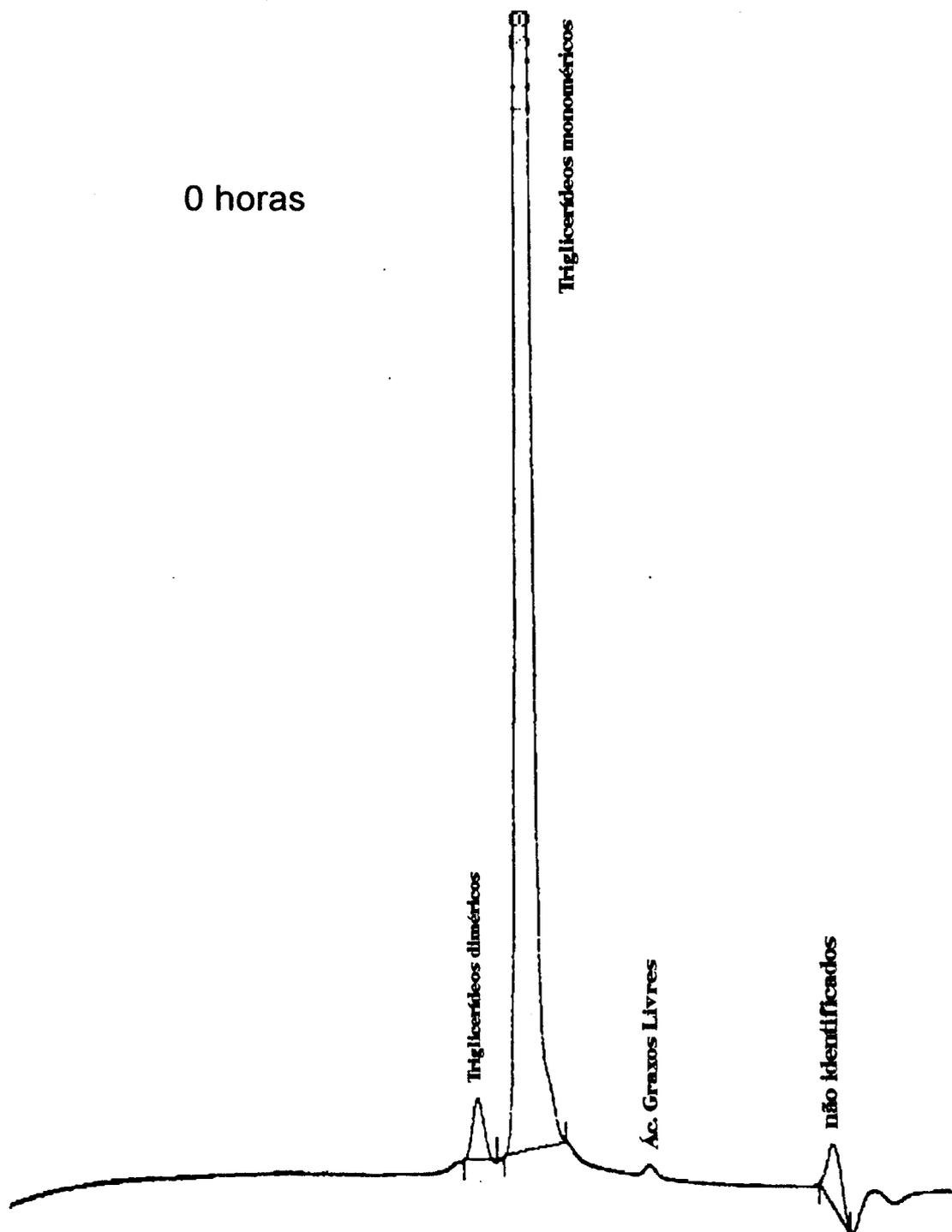
- 23- HARTMAN, L. & LAGO, R.C. -Rapid determination of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice** 22(8): 475-476, 494, 1973.
- 24- HELLÍN, L.C. & CLAUSELL, M.P.R. -Incidencia de la fritura en la composition de fraccion lipidica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro pais. I. Transformaciones de los aceites durante la fritura. **Anales de Bromatologia** 36(1): 5-31, 1984.
- 25- KRESS-ROGERS, E.; GILLAT, P.N.; ROSSEL, J. B. -Development and evaluation of a novel sensor for the in situ assessment of frying oil quality. **Food Control** 1(3): 163-178, 1990.
- 26- KUPRANYCS, D.B.; AMER, M.A.; BAKER, B.E. -Effects of thermal oxidation on the constitution of butterfat, butterfat fractions and certain vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 63(3): 332-337, 1986.
- 27- MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M.C.; DOBARGANES, M.C. - Evaluación nutricional de grasas termoxidadas y de fritura. **Grasas y Aceites** 41(6): 432-439, 1990.
- 28- MELTZER, J.B.; FRANKEL, E.N.; BESSLER, T.R.; PERKINS, E.G. -Analysis of termally abused soybean oils for cyclic monomers. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 58(7): 779-784, 1981.
- 29- MILLER, L.A. & WHITE, P.J. -High temperature stabilities of low-linoleate, high-stearate and common soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 65(8): 1324-1327, 1988.
- 30- MORTON, I.D. & CHIDLEY, J.E. -Methods and equipment in frying. In: VARELA, G.; BENDER, A.E.; MORTON, I.D. eds. **Frying of food: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood, 1988. Cap 3, p.37-51.
- 31- OLIEMAN, N.W. -Inspection of frying oils and fats. In: CONGRESS INTERNATIONAL SOCIETY FOR FAT RESEARCH, 16. Budapest, oct. 1983.
- 32- PAZOLA, Z.; GAWECKI, J.; BUCHOWSKI, M.; KORCZAK, J.; JANKUN, J.; GRZESKOWIAK, B. -Choice of simple methods for quality control of frying fat during deep frying of potato products. **Fette Seifen Anstrichmittel** 87(5): 190-193, 1985.

- 33- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M.C. -
Alteración de grasas usadas en fritura. I. Comportamiento de aceites de oliva
y girasol en freidoras domesticas. **Grasas y Aceites** 38(5): 307-312, 1987.
- 34- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUES-RUIZ, G.; SALGADO-RAPOSO; A.;
DOBARGANES, M.C. -Alteración de grasas usadas en fritura. III.
Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de
compuestos de degradación. **Grasas y Aceites** 39(2): 72-76, 1988.
- 35- PÉREZ-CAMINO, M.C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; RUIZ-MÉNDEZ, M.V.;
DOBARGANES, M.C. -Determinación cuantitativa de triglicéridos oxidados
para la evaluacion global del grado de oxidación en aceites y grasas
comestibles. **Grasas y Aceites** 41(4): 366-370, 1990.
- 36- PERKINS, E.G.; TAUBOLD, R.; HSIELH, A. -Gel permeation chromatography
of heated fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 50(6): 223-
225, 1973.
- 37- ROJO, J.A. & PERKINS, E.G. -Cyclic fatty acid monomer formation in frying
fats. Determination and structural study. **Journal of the American Oil
Chemists' Society** 64(3): 414-421, 1987.
- 38- SEBEDIO, J.L.; SEPTIER, C.; GRANDGIRARD, A. -Fractionation of
commercial frying oil samples using Sep-Pak. **Journal of the American Oil
Chemists' Society** 63(12): 1541-1543, 1986.
- 39- SMITH, L.M.; CLIFFORD, A.J.; HAMBLIN, C.L.; CREVELING, R.K. -
Changes in physical and chemical properties of shortenings used for
commercial deep-fat frying. **Journal of the American Oil Chemists'
Society** 63(8): 1017-1023, 1986.
- 40- STEVENSON, S.G.; JEFFERY, L.; VAISEY-GENSER, M. -Performance of
canola and soybean fats in extended frying. **Canadian Institute of Food
Science and Technology Journal** 17(4): 187-194, 1984.
- 41- STEVENSON, S.G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N.A.M. -Quality control
in the use of deep frying oils. **Journal of the American Oil Chemists'
Society** 61(6): 1102-1108, 1984.

- 42- VARELA, G.; MOREIRAS-VARELA, O.; RUIZ-ROSO, B. -Utilización de algunos aceites en frituras repetidas. Cambios en las grasas y análisis sensorial de los alimentos fritos. **Grasas y Aceites** 34(2): 101-107, 1983.
- 43- WALKING, A.E.; SEERY, W.E.; BLEFFERT, G.W. -Chemical analysis of polymerization products in abused fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 52(3): 96-100, 1972.
- 44- WESSELS, H. - Results of a collaborative study on determination of polar compounds in frying fats. **Pure & Applied Chemistry** 55(8): 1381-1385, 1983.

ANEXO

As figuras a seguir mostram os cromatogramas das análises de permeação em gel realizadas para determinação de polímeros nas amostras de óleo de soja utilizado para fritura. Como não ocorreram mudanças significativas entre os vários tempos de fritura estão apresentados apenas os cromatogramas de 0 e 44 horas de processo.



44 horas

