

Patricia de Carvalho Damy

**Alterações Fisico-Químicas do Óleo de Soja e da
Gordura Vegetal Hidrogenada durante o Processo
de Fritura Descontínua de Batatas**



*

1910001057



PATRICIA DE CARVALHO DAMY

ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE
SOJA E DA GORDURA VEGETAL HIDROGENADA

DURANTE O PROCESSO DE FRITURA

DESCONTÍNUA DE BATATAS

**ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE
SOJA E DA GORDURA VEGETAL HIDROGENADA
DURANTE O PROCESSO DE FRITURA
DESCONTÍNUA DE BATATAS**

Orientador: Prof. Dr. Nelson Jorge
Co-orientador: Prof. Dr. Javier Tellis Romero



São José do Rio Preto
2001

PATRICIA DE CARVALHO DAMY

**ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE
SOJA E DA GORDURA VEGETAL HIDROGENADA
DURANTE O PROCESSO DE FRITURA
DESCONTÍNUA DE BATATAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José
do Rio Preto, para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciência de Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Neuza Jorge

Co-orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero



T 1057/02

São José do Rio Preto
2001



7664.31
D166a

56702025

Damy, Patricia de Carvalho.

Alterações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal
hidrogenada durante o processo de fritura descontínua de batatas /
Patricia de Carvalho Damy. – São José do Rio Preto : [s.n.], 2001.
135 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Neuza Jorge.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas.

1. Fritura descontínua. 2. Óleo de soja. 3. Gordura vegetal
hidrogenada. 4. Batatas *chips*. I. Jorge, Neuza. II. Universidade
Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III.
Título.

CDU – 664.31



PATRICIA DE CARVALHO DAMY

**ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE
SOJA E DA GORDURA VEGETAL HIDROGENADA
DURANTE O PROCESSO DE FRITURA
DESCONTÍNUA DE BATATAS**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador: Profa. Dra. Neuza Jorge

2º Examinador: Profa. Dra. Lídia Maria de Almeida Plicas

3º Examinador: Prof. Dr. Sérgio do Nascimento Kronka

São José do Rio Preto, 21 de dezembro de 2001



DADOS CURRICULARES
PATRICIA DE CARVALHO DAMY

NASCIMENTO: 27.11.1973 - SANTOS/SP

FILIAÇÃO: Henrique Helder Damy Filho
Nair de Carvalho Damy

1993/1997: Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos
Fundação Educacional de Barretos

1999/2001: Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Alimentos, nível de Mestrado
UNESP - São José do Rio Preto/SP

*Este trabalho foi realizado no Laboratório de Óleos e Gorduras,
Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, do Instituto
de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto,
Universidade Estadual Paulista, com auxílio-bolsa FAPESP*

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Óleos e Gorduras, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, Universidade Estadual Paulista, com auxílio-bolsa FAPESP.



AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente, e me dar a força necessária para alcançar meus objetivos.

A Professora Dra. Nair Jorge, pela incansável dedicação, amor e paciência com que me orientou.

Ao Professor Dr. Jairo Tóris Romero, pelos ensinamentos e incentivo constante.

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pela sua contribuição na realização desta pesquisa.

Aos Professores integrantes de banca examinadora, Dra. Lúcia-Maria de Almeida Pires, Dr. Sérgio do Nascimento Kozuka e Dra. Nair Jorge, pelas críticas e sugestões que enriqueceram o trabalho aqui realizado.

Ao Professor Sérgio do Nascimento Kozuka, pelo auxílio nas análises estatísticas.

A Professora Dra. Márcia Kozuma, pela colaboração nas análises sensoriais.

Aos técnicos João Jesuino Dornello, Osvaldo Vieira dos Santos, Luiz Carlos Camargo e João Carlos Camargo de Oliveira, pelo auxílio na parte experimental do projeto.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação, pelos preciosos ensinamentos durante o desenvolvimento do Curso de Mestrado, onde pude contar com a colaboração de todos.

A minha mãe Nair, pelo total apoio, incentivo, amor e compreensão nos momentos mais difíceis.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da Bolsa de Mestrado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente, e me dar a força necessária para alcançar meus objetivos;

À Professora Dra. Neuza Jorge, pela incansável dedicação, amizade e paciência com que me orientou;

Ao Professor Dr. Javier Telis Romero, pelos ensinamentos e incentivo constante;

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pela sua contribuição na realização deste projeto;

Aos Professores integrantes da banca examinadora, Dra. Lídia Maria de Almeida Plicas, Dr. Sérgio do Nascimento Kronka e Dra. Neuza Jorge, pelas correções e sugestões que enriqueceram o trabalho ora realizado;

Ao Professor Sérgio do Nascimento Kronka, pelo auxílio nas análises estatísticas;

À Professora Dra. Mieko Kimura, pela colaboração nas análises sensoriais;

Aos técnicos João Jesuíno Demílio, Ginaldo Vieira dos Santos, Luiz Carlos Camolezi e João Carlos Camargo de Oliveira, pelo auxílio na parte experimental do projeto;

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação, pelos preciosos ensinamentos durante o desenvolvimento do Curso de Mestrado, onde pude contar com a colaboração de todos;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da Bolsa de Mestrado;

À Indústria Cargill Agrícola S.A. pelas amostras de Gordura Vegetal Hidrogenada e também à Indústria Coinbra, pelas Análises Cromatográficas;

A todos os amigos dos cursos de Pós-Graduação (Graziella, Juliana, Érika, Marô, Sílvia, Augusto, Joel e Alexandre) e Graduação (Vanessa e Cíntia), pela amizade e incentivo constante:

Aos meus pais, Henrique Helder Damy Filho e Nair de Carvalho Damy, pelo amor incondicional e pelo empenho com que lutaram pela minha formação;

A minha irmã Andrea, pelo carinho e amizade;

Ao Ricardo, pelo amor, compreensão e pelo desejo de que eu alcançasse tal objetivo e principalmente pelo seu companheirismo nos momentos mais difíceis;

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
3. REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1. Composição química de óleos e gorduras	10
3.2. O processo de fritura	23
3.2.1. Alterações em óleos de fritura	25
3.2.1.1. Alteração hidrolítica	27
3.2.1.2. Alteração oxidativa	28
3.2.1.3. Alteração térmica	30
3.2.2. Principais produtos de degradação	31
3.2.2.1. Compostos voláteis	32
3.2.2.2. Monômeros cíclicos	32
3.2.2.3. Contaminantes alcalinos	34
3.2.2.4. Polímeros	34
3.2.2.5. Produtos de decomposição	35
3.2.2.6. Compostos polares totais	35
3.2.2.7. Triglicerídios inalterados	35
3.2.2.8. Ácidos graxos livres	36
3.2.3. Variáveis que influenciam o processo de fritura	36
3.2.3.1. Tipo de óleo	37
3.2.3.2. Tipo de aquecimento	39



3.2.3.3. Adição de óleo novo	40
3.2.3.4. Tempo e temperatura de aquecimento	41
3.2.3.5. Tipo de alimento	42
3.2.3.6. Relação superfície/volume	43
3.3. Avaliação analítica das alterações dos óleos de fritura.....	43
3.4. Importância nutricional	46
3.5. Ácidos graxos <i>trans</i> em alimentos	47
3.6. Regulamentação para óleos de fritura.....	48
3.7. Absorção de óleo e perda de umidade	55
4. MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1. Amostras	62
4.2. Processo de fritura	62
4.3. Determinações analíticas.....	64
4.3.1. Determinação da composição em ácidos graxos majoritários.....	64
4.3.2. Determinação de ácidos graxos livres.....	64
4.3.3. Determinação do índice de peróxidos.....	64
4.3.4. Determinação do índice de refração	65
4.3.5. Determinação da viscosidade	65
4.3.6. Determinação quantitativa dos compostos polares totais.....	66
4.3.7. Determinação da umidade e do teor lipídico	67
4.3.8. Análise sensorial.	67
4.3.9. Determinação da difusividade	68
5. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	70
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
6.1. Composição em ácidos graxos majoritários.....	72
6.2. Medidas das alterações físico-químicas.....	75
6.2.1. Compostos polares totais.....	78



6.2.2. Ácidos graxos livres.....	83
6.2.3. Índice de peróxidos.....	85
6.2.4. Índice de refração.....	88
6.2.5. Viscosidade.....	90
6.3. Correlações.....	92
6.4. Análise sensorial.....	96
6.5. Absorção de óleo e perda de umidade	101
6.6. Difusividade aparente	111
7. CONCLUSÕES	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
9. ANEXOS	130



LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Composição dos principais ácidos graxos de óleos vegetais	17
Figura 2- Curva do óleo de fritura x qualidade do alimento frito.....	37
Figura 3- Variações majoritárias da batata frita durante o processo de fritura descontínua.....	104
Figura 4- Efeito do tempo de fritura sobre o teor de umidade	107
Figura 5- Efeito do tempo de fritura sobre o teor de lipídios	107



LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção mundial dos principais óleos e gorduras	9
Tabela 2- Classificação de lipídios	13
Tabela 3- Categorias de óleos e gorduras.....	19
Tabela 4- Principais compostos originados durante o processo de fritura	26
Tabela 5- Índices analíticos baseados nas mudanças físico-químicas gerais	44
Tabela 6- Resultados comparativos com estudos similares realizados em outros países	54
Tabela 7- Esquema de análise de variância para as determinações analíticas.....	70
Tabela 8- Esquema de análise de variância para a análise sensorial	71
Tabela 9- Composição em ácidos graxos majoritários do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada, utilizados em frituras de batatas <i>chips</i>	73
Tabela 10- Resultados médios das características físico-químicas do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada, utilizados em frituras de batatas <i>chips</i> , às temperaturas de 170 e 180°C	77
Tabela 11- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Tempos de Fritura para os dados de compostos polares totais.....	81
Tabela 12- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Tempos de Fritura para os dados de ácidos graxos livres	83
Tabela 13- Médias do índice de peróxidos, para cada combinação de Tipos de Óleo x Temperatura x Tempos de Fritura	86
Tabela 14- Médias do índice de refração, para cada combinação de Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura	89



Tabela 15- Coeficientes de correlação linear (r) entre o tempo de fritura (x) e as determinações físico químicas (y) para as temperaturas de 170 e 180°C e as correspondentes equações lineares.....	93
Tabela 16 - Determinações de umidade e teor lipídico de batatas fritas em óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C, em frituras descontínuas.....	97
Tabela 17- Média dos fatores para os dados de Aceitação Geral.....	99
Tabela 18- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas <i>chips</i> em óleo de soja refinado, à temperatura de 170°C.....	102
Tabela 19- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas <i>chips</i> em óleo de soja refinado, à temperatura de 180°C.....	102
Tabela 20- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas <i>chips</i> em gordura vegetal hidrogenada, à temperatura de 170°C.....	103
Tabela 21- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas <i>chips</i> em gordura vegetal hidrogenada, à temperatura de 180°C.....	103
Tabela 22- Valores de difusividade para água e óleo	113



RESUMO

Experimentos foram conduzidos em laboratório, utilizando fritura descontínua de batatas *chips*, para conhecer o comportamento do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada; avaliar sensorialmente as batatas fritas e; também, estudar a influência dos tipos de óleo, temperaturas e tempos de fritura na absorção de óleo e perda de umidade. As frituras das batatas *chips* foram conduzidas em uma fritadeira com capacidade de três litros, com reposição de óleo fresco, onde os óleos foram submetidos a um aquecimento de 7,5 horas. Para as análises das amostras de óleos obtidas durante o processo de fritura foram utilizados a determinação de compostos polares totais e diferentes métodos analíticos como: ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de refração e viscosidade. Para a análise sensorial das batatas fritas foram utilizados 17 provadores para avaliar, de acordo com a aceitação geral, as amostras quanto aos atributos sabor, aparência e textura, utilizando o método de Escala Hedônica. Foi realizado também, o estudo da absorção de óleo e perda de umidade ao longo de cada fritura por meio da determinação do teor lipídico e teor de umidade. Os resultados, em triplicata, obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância para determinar a influência dos fatores sobre a alteração dos óleos a elevadas temperaturas. O experimento foi realizado em um esquema fatorial 2x2x5 com dois Tipos de Óleo (óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada), duas Temperaturas (170 e 180°C) e cinco Tempos de Fritura (0; 0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas), no delineamento inteiramente casualizado. As respostas



dos provadores foram convertidas em números e submetidas à análise de variância, no delineamento em blocos casualizados. O experimento foi realizado em um esquema fatorial $2 \times 2 \times 2$ com dois Tipos de Óleo (óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada), duas Temperaturas (170 e 180°C) e dois Tempos de Fritura (inicial e final), com 17 provadores. Os resultados mostraram que o óleo de soja refinado e a gordura vegetal hidrogenada apresentaram valores de compostos polares totais (máximo 15%) abaixo do limite de descarte para óleos de fritura exigido pela legislação (24-27%), o que pode ser devido à baixa relação superfície/volume, ou seja, $0,2 \text{ cm}^{-1}$ e também a constante reposição de óleo novo empregado neste processo. Assim, dentre os óleos usados, verificou-se que o óleo de soja refinado apresentou maiores alterações em relação à gordura vegetal hidrogenada. Os resultados da análise sensorial demonstram que os provadores diferenciaram significativamente as batatas fritas em diferentes Tempos de Fritura ($P < 0,01$) e em diferentes Temperaturas ($P < 0,05$) e não diferiram as amostras com diferentes Tipos de Óleo. De modo geral, os provadores preferiram as amostras fritas com óleo inicial, à temperatura de 180°C. Verificou-se que o óleo de soja refinado, à temperatura de 180°C, apresentou menor absorção de óleo e teor de umidade. Além disso, recomenda-se fritar até 5,5 horas de aquecimento, pois acima deste tempo observou-se uma tendência no aumento da absorção de óleo e do teor de umidade.

ABSTRACT

Experiments were accomplished at laboratory using discontinuous frying of potato chips to know the behavior of the refined soybean oil and of the hydrogenated vegetable fat, to evaluate the sensory stability of fried potatoes and, also, to study the influence of the oil types, temperatures and times of frying in the oil absorption and moisture loss. The fries of the potato chips were done in a fryer with capacity of three liters, with replacement of fresh oil. The oils were submitted to a heating of 7,5 hours. The analysis of samples oils obtained during the frying process were made by means of the total polar compounds and different analytical methods such as free fatty acids, peroxide value, refractive index and viscosity were used. Sensory evaluation of potato chips were conducted by presenting the samples to a taste panel comprised of 17 members, in agreement with the general acceptance, attributes like flavor, appearance and texture, using Hedonic Scale. It was also accomplished, the study of the oil absorption and moisture loss along each frying through the determination of the fat and moisture content. The results, in triplicate, obtained during analytical determinations were submitted to the variance analysis to determine the influence of the variables on the alteration of the oils at high temperatures. The experiment was accomplished in a 2x2x5 factorial scheme with two Types of Oil (refined soybean oil and hydrogenated vegetable fat), two Temperatures (170 and 180°C) and five Times of Frying (0; 0,5; 3,5; 5,5 and 7,5 hours), in the completely randomized design. The answers of the taste panel were converted in numbers and submitted to the



variance analysis, in the randomized block design. The experiment was realized in a 2x2x2 factorial scheme with two Types of Oil (refined soybean oil and hydrogenated vegetable fat), two Temperatures (170 and 180°C) and two Times of Frying (initial and final), with 17 members in a taste panel. The results showed that the highest value for the refined soybean oil and the hydrogenated vegetable fat were equal to 15% for the total polar compounds analysis, which was below the discard limit for frying oils, demanded by the legislation (24-27%). This can be due to the low rate surface/volume, in other words, $0,2 \text{ cm}^{-1}$, and also the constant replacement of fresh oil in this process. Among the used oils, it was verified that the refined soybean oil presented larger alterations in relation to the hydrogenated vegetable fat. The results of the sensorial analysis demonstrated that the taste panel differentiated significantly the fries potato in different Times of Frying ($P < 0,01$) and in different Temperatures ($P < 0,05$). However, they did not differentiate the samples with different Types of Oil. In general, the taste panel preferred the fried samples with initial oil, to the temperature of 180°C. It was verified that the refined soybean oil, in a temperature of 180°C, presented smaller fat and moisture content. Besides, it is recommended to fry until 5,5 hours of heating because, above period, a tendency in the increase of the fat absorption and of the moisture loss was observed.



1. INTRODUÇÃO

Com o aquecimento do óleo no processo de fritura ocorre uma série de complexas reações produzindo numerosos compostos de degradação, as quais conduzem à formação de compostos voláteis e não voláteis. Com o decorrer destas reações, as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais se modificam e podem chegar a níveis em que não se consegue mais produzir alimentos de qualidade. Estudos têm demonstrado a possível toxicidade de certos óleos empregados em frituras e que o consumo excessivo de alimentos fritos representa riscos à saúde (Potteau et al., 1978; Márquez-Ruiz et al., 1990).

O nível de alteração depende, sobretudo, das características do alimento, da absorção de ar e da temperatura utilizada e, como consequência, a degradação logicamente será tanto maior quanto mais prolongado for o período de utilização do óleo e/ou gordura e quanto maior sua insaturação (Dobarganes et al., 1989).

A influência do alimento sobre a alteração das gorduras é difícil de ser analisada dada a complexidade das interações envolvidas no processo e a diferente composição dos substratos que são submetidos à fritura (Pokorny, 1981). Assim, os alimentos com alto teor em gorduras podem modificar a composição do óleo de fritura ao se solubilizarem no mesmo (Pérez-Camino et al., 1991); compostos menores solubilizados podem ter duplos efeitos segundo seu caráter pró-oxidante (Castang, 1981) ou antioxidante (Pokorny, 1980). Por outro lado, a absorção preferencial de compostos polares no substrato ou a capacidade de

proteínas e produtos da reação de Maillard para formar complexos com metais pró-oxidantes, teriam uma influência positiva na qualidade do produto (Kawashima et al., 1977). A complexa situação foi revisada por Pokorny (1980) e proporciona uma idéia muito clara da impossibilidade de fazer previsões sobre esta influência.

O tipo de preparação do alimento também contribui; se está empanado, partículas da superfície podem se desprender para o óleo e serem queimadas, carbonizando-o, originando seu escurecimento e conferindo sabores e aromas desagradáveis ao alimento, ao mesmo tempo que aceleram a degradação do óleo.

O aumento do tempo de aquecimento se traduz logicamente em um incremento do nível de alteração (Bracco et al., 1981), porém sua principal consequência é a diferente composição quantitativa dos compostos de alteração. O tempo de permanência do produto na fritadeira para atingir o desenvolvimento da cor e textura adequadas, coagulação de proteínas, desidratação parcial, geleificação de amidos, etc, depende da temperatura utilizada, porque a temperatura e o tempo de aquecimento são variáveis dependentes entre si.

A influência da temperatura sobre a alteração foi demonstrada por muitos autores (Lomanno & Nawar, 1982; Fedeli, 1988), os quais constataram que a partir de aproximadamente 200°C o efeito é muito mais drástico.

Temperaturas muito elevadas aceleram o processo de fritura, porém produzem um alimento mais cozido na superfície e incompleto no seu interior, uma vez que aceleram a decomposição do óleo. Temperaturas muito



baixas desenvolvem cores mais claras, permitindo uma maior absorção de óleo, obtendo um produto gorduroso (Pozo-Díez, 1995).

É importante comentar que a fritura é um processo dinâmico onde a temperatura do banho varia conforme a adição do alimento, devido ao processo de evaporação de água e absorção da gordura (Cuesta & Sánchez-Muniz, 1994).

Já, a insaturação da gordura tem sido considerada há muito tempo, como uma das variáveis mais importantes, devido à distinta reatividade dos ácidos graxos insaturados. A maioria dos autores recomenda a utilização de gorduras de insaturação média ou baixa, de elevada qualidade inicial e isenta de pró-oxidantes (Stevenson et al., 1984). Quando se dispõe de várias gorduras com semelhante e baixo grau de insaturação, deve-se esperar alta estabilidade para as mesmas; entretanto, pode-se observar diferentes resultados dependendo de sua qualidade inicial. Garantir a qualidade inicial antes de sua utilização é de grande interesse a nível industrial e pode ser realizada mediante vários índices que asseguram que a gordura apresenta uma boa resistência ao tratamento térmico e à oxidação, como: o teste de oxidação acelerada, de 60 horas; o ponto de fumaça inferior a 200°C; o índice de peróxidos entre 1-2 meq O₂/kg; a acidez livre inferior a 0,1%; que a gordura tenha odor e sabor suaves e uma ligeira coloração (Dobarganes & Pérez-Camino, 1991).

Segundo Peers & Swoboda (1982), o tipo de aquecimento também é decisivo; se descontínuo, provoca maior degradação na gordura que o aquecimento contínuo. Em elevada temperatura as reações oxidativas ocorrem,



fundamentalmente, na superfície de contato com o ar, enquanto durante o resfriamento, ao diminuir a velocidade de oxidação aumenta a solubilidade do ar, favorecendo a sua entrada na massa levando à formação de hidroperóxidos e radicais livres.

É muito comum a adição de óleo novo ao recipiente onde se realiza a fritura para compensar o absorvido pelo alimento. O efeito desta adição deve ser, em princípio, benéfico porque se produz uma diluição dos produtos de alteração, ao mesmo tempo que se evita o aumento da relação superfície/volume pois, este aumento exerce um drástico efeito sobre a velocidade de alteração, uma vez que o aumento significa uma maior superfície específica de gordura em contato com o ar, afetando as reações oxidativas (Pérez-Camino, 1986). De um modo geral, valores selecionados para a relação superfície/volume variam, em média, de 0,5 a 1,0 cm^{-1} , correspondendo àqueles normalmente usados nas frituras em fritadeiras domésticas e em frigideiras, respectivamente (Dobarganes et al., 1993; Pozo-Díez, 1995). Além disso, os resultados obtidos são muito contraditórios. Enquanto alguns autores recomendam uma velocidade de adição tão elevada, como o melhor meio de controlar a alteração da gordura em níveis baixos, experiências de laboratórios, em paralelo, com e sem adição de óleo novo, dão como resultado uma alteração do óleo maior quando existe reposição, o que atribui ao efeito catalítico dos produtos de alteração presentes nos óleos usados (Jorge, 1997).

Em pequenos estabelecimentos onde se realizam frituras, o grau de renovação não é favorável devido, principalmente, ao fato de que os óleos se



mantêm durante prolongados períodos de tempo, às temperaturas de fritura, sem serem usados para a mesma, devido às flutuações na demanda dos produtos fritos e, em consequência, chega um momento onde os óleos devem ser descartados (Stevenson et al., 1984; Dobarganes & Pérez-Camino, 1991).

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

Não existe muitas publicações a respeito das cinéticas de absorção de óleo e perda de água durante a fritura. Haja visto que a fritura além de aumentar a palatabilidade dos alimentos submetidos ao processo, uma vez que o óleo é introduzido no alimento, ocupando parte do espaço deixado pela água, atua como meio de transferência de calor.

A absorção de óleo pelo alimento, que oscila entre 10% a 60%, é sempre influenciada por uma série de fatores, os quais atuam sobre as velocidades de transferência de massa e energia entre o óleo e o alimento e são dependentes do próprio alimento, do óleo e das condições de fritura (Smith et al., 1985). De acordo com alguns autores, dentre os principais fatores que afetam a absorção de óleo no alimento, podem ser destacados: forma do alimento, viscosidade do óleo, densidade do alimento, tipo de alimento, tempo e temperatura de fritura e tipo de óleo (Aguilera, 1997; Paul & Mittal, 1997).

Um considerável aumento no consumo de óleos e gorduras para a preparação de alimentos fritos, nos últimos tempos, tem refletido em um aumento nos estudos dirigidos para conhecer um pouco mais sobre os compostos alterados formados durante o processo, definir os óleos e/ou gorduras mais idôneos para a fritura e estabelecer o momento em que estes devem ser descartados (Castang, 1981; Stevenson et al., 1984).

Existe uma variedade de métodos analíticos que são utilizados para a avaliação dos óleos e gorduras de fritura (Stevenson et al., 1984; White, 1991). Por um lado, dispõem-se de métodos que quantificam de forma direta os compostos de alteração originados, entre os quais destacam a determinação de compostos polares e a determinação específica dos compostos de polimerização, oxidação e hidrólise (Dobarganes et al., 1988), relacionados com os três tipos de alterações mais importantes que ocorrem no processo de fritura. O método aplicado para a determinação de compostos polares totais tem sido estabelecido por alguns países como norma de qualidade para óleos e gorduras aquecidos, e que limita a alteração dos mesmos para 25% de compostos polares totais. Por outro lado, encontram-se os índices analíticos rápidos, simples e precisos, que são pouco úteis para a avaliação de óleos e gorduras de origem desconhecida, porém que podem ser de grande interesse para conhecer a evolução dos óleos de fritura em aplicações mais concretas. Entre eles encontram-se os índices de acidez, peróxidos, iodo, refração, métodos colorimétricos, viscosidade e outros.

No Brasil, além das frigideiras, outros recipientes são largamente empregados em frituras descontínuas (domésticas, restaurantes,



lanchonetes, pastelarias, etc), onde se utiliza uma maior quantidade de óleo para uma pequena quantidade de produto a ser frito e, portanto, o óleo é utilizado um elevado número de vezes com uma mínima reposição. Nestas condições, um período muito prolongado de utilização pode originar elevados níveis de alteração do óleo. Por outro lado, dentre os óleos vegetais, um de maior insaturação, como o de soja, é um dos mais utilizados em frituras e ainda não existem estudos sobre o seu comportamento durante este processo, além de não haver, também, normas específicas para o seu descarte.

Tais circunstâncias explicam a importância de se conduzir estudos para conhecer o comportamento de óleos vegetais, que são freqüentemente utilizados no preparo de alimentos de consumo imediato, em processos de frituras descontínuas e conhecer o grau de alteração dos óleos por meio de métodos analíticos e determinação de compostos polares.



2. OBJETIVOS

Os objetivos deste estudo utilizando óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada às temperaturas de 170 e 180°C, foram:

- 1) Conhecer o comportamento físico-químico do óleo e da gordura em frituras descontínuas, utilizando sucessivas frituras de batatas;
- 2) Avaliar sensorialmente as batatas fritas quanto aos atributos sabor, aparência e textura, de acordo com a aceitação geral, utilizando o método de Escala Hedônica;
- 3) Estudar a influência dos tipos de óleo, temperaturas e tempos de frituras na cinética de absorção em frituras de batatas *chips*.

Soja	20,13	16,40	2,80	24,25	24,33
Palma	16,23	17,73	1,50	19,91	21,20
Canola	14,28	10,84	1,20	17,28	14,64
Coconut	9,29	8,12	0,74	1,23	9,80
Algodão	4,13	3,87	0,79	1,60	3,05
Amendoim	4,19	4,50	1,20	2,44	4,34
Castor	3,13	1,71	1,41	1,75	3,13
Alfafa	1,44	2,48	2,24	2,54	2,19
Alfafa	1,41	1,20	0,85	1,11	1,17
Alfafa	2,13	2,26	2,28	2,70	2,60
Total	73,24	73,85	76,13	81,80	84,13

* Dados preliminares

** (unidades) - Gramas por batata (100g)

Fonte: dados do experimento, 2000



3. REVISÃO DA LITERATURA

A produção mundial no período de 1999/2000 dos óleos e gorduras citados na Tabela 1 atingiu 86,13 milhões de toneladas, representando um aumento de 12,63 toneladas em relação ao período de 1995/1996. No período de 1995/1996 a 1999/2000 o óleo de soja representou 28,6% do mercado mundial de óleos e gorduras, seguido pelo óleo de palma (23,3%). Todos os demais óleos vegetais representaram 48,1%.

Tabela 1- Produção mundial dos principais óleos e gorduras (Milhões de toneladas).

	1995/1996	1996/1997	1997/1998	1998/1999*	1999/2000**
Soja	20,15	20,66	22,83	24,25	24,53
Palma	16,25	17,73	17,04	19,31	21,20
Colza	11,28	10,84	11,26	12,08	13,64
Girassol	8,94	8,62	8,34	9,22	9,62
Algodão	4,15	3,87	3,79	3,60	3,65
Amendoim	4,15	4,50	4,20	4,44	4,34
Coco	3,15	3,72	3,41	2,75	3,13
Oliva	1,45	2,48	2,54	2,54	2,19
Peixe	1,41	1,20	0,86	1,11	1,17
Palmiste	2,12	2,26	2,28	2,50	2,66
Total	73,50	75,88	76,55	81,80	86,13

* Dados preliminares

** 1999/2000 – Estimativas em março/2000

Fonte: Aditivos & Ingredientes, 2000.

A produção brasileira anual de óleos vegetais é de, aproximadamente, 4 milhões de toneladas. O óleo de soja responde por cerca de 95% do consumo total, sendo também produzidos os óleos de algodão, amendoim,

caroço de palma, rícino, girassol, milho, canola, palma e gordura de babaçu (Haumann, 1995).

O Brasil é responsável por cerca de 20% da produção mundial de soja e é o segundo maior produtor de oleaginosas. O país é o segundo maior exportador mundial de grãos, farelo e óleo de soja. O complexo soja foi o principal item do Balanço Comercial Brasileiro, com exportações de US\$ 3,8 bilhões em 1999. A produção de soja deverá crescer 39% até o ano de 2005.

A safra brasileira de soja na temporada de 2000/2001, segundo a Abiove (2001), foi de 33,2 milhões de toneladas, um crescimento de aproximadamente 6% em relação à safra anterior. As indústrias esmagaram 2,5% a menos que em 1999/2000. As exportações de soja em grão bateram recordes, 11,4 milhões contra 8,9 milhões no ano anterior, ou 28% a mais.

3.1. Composição química de óleos e gorduras

Lípidios são substâncias insolúveis em água, menos densas que ela, solúveis em solventes orgânicos e formados por cadeias carbônicas longas, ou seja, são substâncias de origem animal, vegetal ou mesmo microbianas, formadas predominantemente de produtos de condensação entre "glicerol" e "ácidos graxos" chamados triglicerídios (Sonntag, 1979).

Recebem as denominações de óleo, quando líquidos à temperatura ambiente, ou gordura, quando sólidos à mesma temperatura (20°C). Podem ainda ser denominados como azeite, quando provenientes da polpa de frutos (de oliva, de dendê), ou como manteiga, termo reservado para certas



gorduras vegetais como, por exemplo, a manteiga de cacau (Gunstone & Norris, 1983). As gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que insaturados. Obviamente, o mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu e cacau, que são gorduras comestíveis de origem vegetal (Lawson, 1995).

São apresentados comercialmente nas formas de óleos de mesa para tempero, óleos e gorduras para fritura, manteiga, margarinas, cremes vegetais, halvarinas e gordura vegetal hidrogenada (*shortenings*). Além destes, são incorporados na fabricação de numerosos outros produtos, como pães, bolos, biscoitos, chocolates, sorvetes e maioneses.

Os óleos e gorduras desempenham importantes funções (Hartman & Esteves, 1982; Sonntag, 1979):

- São compostos de armazenamento em vegetais e animais,
- São componentes estruturais em membranas celulares,
- São precursores de hormônios e ácidos biliares,
- Participam como fonte calórica na dieta (9 kcal/g),
- Fornecem componentes nutricionais específicos, como os ácidos graxos essenciais,
- São fontes e veículos de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K),
- São precursores de moduladores celulares como prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos,
- Exercem ação lubrificante,



- Contribuem para o paladar dos alimentos e na sensação de saciedade,
- Contribuem para a textura dos alimentos,
- Contribuem para o aroma dos alimentos, de modos desejáveis ou indesejáveis,
- Contribuem para a maciez dos alimentos, pela retenção de ar e/ou gás carbônico em massas, pães, bolos e sorvetes,
- Atuam como agentes transportadores de calor nas frituras, contribuindo para o paladar e textura,
- São usados como temperos em saladas.

Os lipídios podem ser classificados como simples, compostos ou complexos e derivados, conforme apresentado na Tabela 2 (Nawar, 1985a).

Os óleos e gorduras naturais são compostos principalmente por triacilgliceróis, que são formados pela esterificação completa do glicerol com ácidos graxos. Gioielli et al. (1984) avaliaram a reação de esterificação entre glicerol e ácidos graxos nos aspectos de formação de compostos intermediários, distribuição estereoespecífica e cinética química. Em óleos brutos, os triacilgliceróis representam normalmente 95-97% do total, enquanto os óleos refinados podem conter mais de 99%. Desse modo, os triacilgliceróis formam a classe mais significativa de lipídios de armazenamento em vegetais e na maioria dos animais (Gunstone & Norris, 1983).

As demais substâncias presentes em óleos e gorduras são denominadas componentes minoritários (Hoffmann, 1989). Como compostos minoritários, é possível distinguir as grandes famílias que envolvem os fosfolipídios, cerídeos, constituintes insaponificáveis, clorofila e os produtos de



Tabela 2- Classificação de lipídios.

Simples	
Acilgliceróis	Glicerol + ácidos graxos
Ceras	Álcool graxo + ácidos graxos
Compostos ou Complexos	
Fosfoacilgliceróis	Glicerol + ácidos graxos + fosfato + grupo contendo nitrogênio
Esfingomielinas	Esfingosina + ácidos graxos + fosfato + colina
Cerebrosídeos	Esfingosina + ácidos graxos + açúcar simples (glicose, galactose)
Gangliosídeos	Esfingosina + ácidos graxos + carboidrato complexo
Ésteres de esteroide	Esterol + ácidos graxos
Derivados	
	Carotenóides
	Esteróides
	Vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K)
	Hidrocarbonetos

alteração (Ferrari, 2001).

Os fosfolipídios são componentes naturais dos óleos, estão presentes em óleos brutos de plantas em nível que varia de 0,1 a 1,8%. A presença de fosfatídios é indesejável porque eles podem causar perdas durante as etapas de refino de óleos comestíveis. São importantes na indústria de alimentos porque apresentam propriedades únicas, são emulsificantes.

Cerídios têm a designação dos ésteres de ácidos graxos com monoalcoóis (eventualmente di) de massa molecular suficientemente elevada o



que torna insolúveis no óleo. Ceras naturais estão presentes em alguns lipídios vegetais e contribuem na formação de películas protetoras de grãos e frutos.

A fração insaponificável dos lipídios compreende os constituintes que após saponificação são solúveis em solventes orgânicos. A proporção de matéria insaponificável de um lipídio depende evidentemente da origem biológica deste lipídio, dos tratamentos a que foi submetido, do tipo e da natureza da extração. Os principais constituintes da matéria insaponificável são:

- os hidrocarbonetos diversos: alifáticos saturados e insaturados, triterpênicos (esqualeno) ou tetraterpênicos (carotenos);
- os compostos terpênicos: os álcoois triterpênicos penta e tetracíclicos, 4-metilesteróis e os esteróis;
- os álcoois graxos: as ceras;
- as vitaminas lipossolúveis: A, D, E e K;
- os constituintes diversos.

Estudos da composição da fração insaponificável de óleos são uma ferramenta para a identificação, caracterização e verificação de adulteração em óleos e gorduras (Ferrari, 2001).

Conforme observado na Tabela 2, os ácidos graxos são os principais componentes dos óleos e gorduras. São ácidos carboxílicos de cadeia longa, podendo ser saturados ou insaturados (Belitz & Grosch, 1987).

Os ácidos graxos naturais, saturados ou insaturados, são normalmente compostos de cadeia reta com número par de átomos de carbono na molécula (ácidos ímpares, ramificados e cíclicos também existem). Os ácidos



monoinsaturados, usualmente, contêm a dupla ligação na conformação *cis*, presente em algumas posições preferidas (ácidos *trans* também são conhecidos). A maioria dos ácidos poliinsaturados tem 2 a 6 duplas ligações dispostas em padrão metileno-interrompido (ácidos com insaturações conjugadas e outras disposições também existem). Ácidos graxos substituídos não são comuns, mas são conhecidos ácidos hidróxi, oxo ou epóxi (Gunstone & Norris, 1983).

O ponto de fusão dos óleos e gorduras vem determinado pelas características de seus ácidos graxos, tais como o seu grau de insaturação e seu comprimento da cadeia.

O grau de insaturação é dado pelo número de duplas ligações do ácido graxo. Para um maior número de ácidos graxos com duplas ligações, menor é o ponto de fusão de gordura e maior facilidade de alteração da mesma (Cuesta & Sánchez-Muniz, 1994), já que os hidrogênios próximos às duplas ligações, têm mais tendência a reagir quimicamente do que os hidrogênios das ligações insaturadas. Frankel et al. (1985), relataram que a velocidade de autooxidação de três ácidos graxos constituintes das gorduras, como o oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), é proporcional a 1:40-50:100 no que se refere à absorção de oxigênio e 1:12:25 ao desenvolvimento de hidroperóxidos. Segundo estes autores, os resultados indicam que a oxidação aumenta enormemente quando se passa do ácido oléico ao linoléico. A explicação é simples, considerando a fase de iniciação da cadeia autooxidativa pois, dada a posição das duplas ligações no caso dos ácidos poliinsaturados, existe um sistema pentadiênico com um carbono em posição especialmente ativada pela influência simultânea de duplas ligações.



Esta situação, que não pode existir no caso do ácido oléico, se encontra duplicada no ácido linolênico.

O comprimento da cadeia corresponde ao número de átomos de carbonos que compõem a cadeia do ácido graxo. Para um maior número de ácidos graxos de cadeia curta, menor é o ponto de fusão da gordura.

A Figura 1 apresenta a composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais, utilizados na alimentação. Os óleos e gorduras são representados em ordem crescente de ácidos graxos saturados em sua composição. Levando em conta que os ácidos graxos saturados favorecem o aumento no nível de colesterol sangüíneo, um dos fatores de risco na arteriosclerose, o óleo de canola seria o mais indicado. Levando em consideração que os poliinsaturados ajudam a diminuir o nível de colesterol sangüíneo (incluindo as lipoproteínas de baixa densidade – LDL e de alta – HDL), o óleo de girassol seria o mais indicado. Considerando que os ácidos monoinsaturados ajudam a reduzir o nível de lipoproteínas de baixa densidade (LDL – o chamado "colesterol mau", que é responsável por 60-80% do transporte do colesterol plasmático, podendo depositar nas paredes arteriais provocando arteriosclerose), mas mantém o nível de lipoproteínas de alta densidade (HDL – o chamado "colesterol bom", que ajuda a retirar o excesso de colesterol da circulação sangüínea), o azeite de oliva seria o mais indicado. Esta é uma das bases da denominada "dieta do mediterrâneo", considerada recomendável atualmente (Baur, 1995).



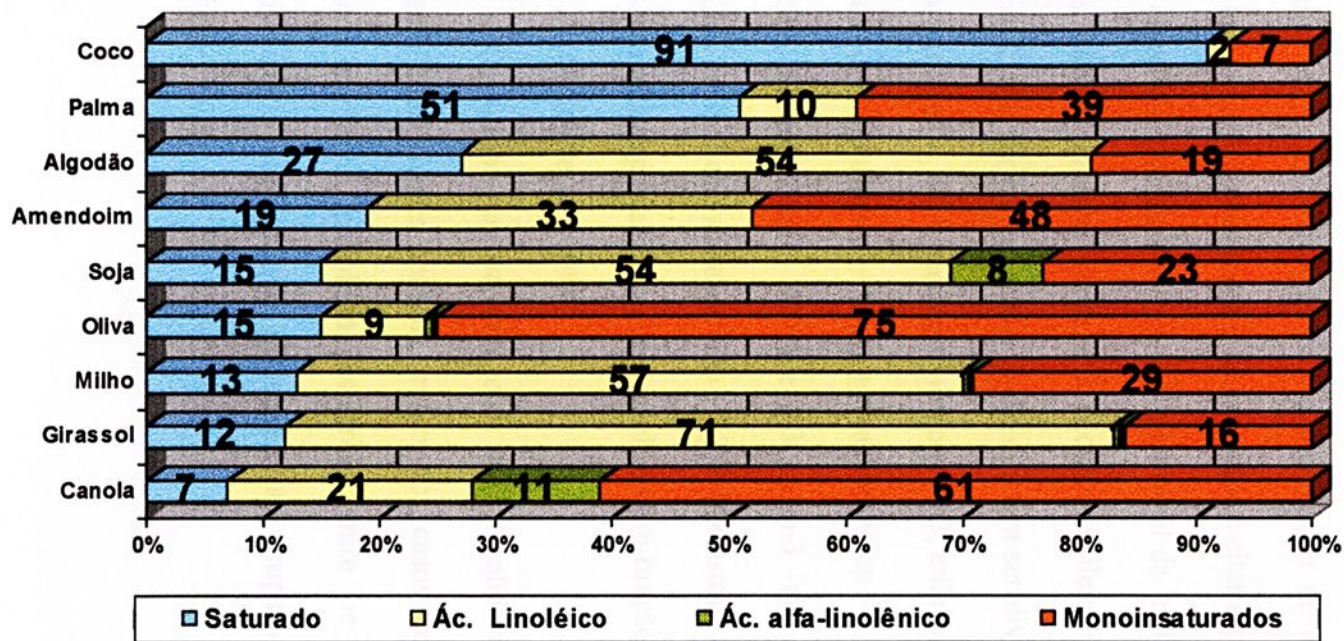


Figura 1- Composição dos principais ácidos graxos de óleos vegetais.

Os ácidos são representados, de modo geral, pelo número de átomos de carbonos da molécula, seguido pelo número de duplas ligações da cadeia carbônica, estando entre parêntesis a posição das duplas ligações, contando a partir do grupo carboxila. Outra forma de representar de modo resumido os ácidos graxos, em estudos bioquímicos e de nutrição, é citar a posição da primeira dupla ligação, contando a partir do grupo CH_3 terminal da molécula e assumindo que as demais duplas ligações estão em padrão metileno-interrompido e na conformação *cis*. Dessa forma, os ácidos graxos podem ser divididos em famílias como n-9 ou ω -9 (oléico – 18:1, eicosatrienóico – 20:3, erúico – 22:1, nervônico – 24:1), n-6 ou ω -6 (linoléico – 18:2, gama-linolênico – 18:3, homo-gama-linolênico – 20:3, araquidônico – 20:4) e n-3 ou ω -3 (alfa-linolênico – 18:3, eicosapentaenóico – 20:5, docosahexanóico – 22:6) (Gunstone & Norris, 1983). A Tabela 3 apresenta as categorias de óleos e gorduras em função dos ácidos graxos ω -9, ω -6 e ω -3 (Gioielli et al., 1984).

Os ácidos que ocorrem com mais frequência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, entre os saturados; oléico, linoléico, linolênico e erúico que pertencem ao grupo dos ácidos graxos insaturados (Ziller, 1994).

Tabela 3- Categorias de óleos e gorduras.

Saturados

Cadeia média (C6 - C12)

Palma (caroço), babaçu, coco

Cadeia longa (C14 - C24)

Manteiga de cacau, gordura do leite, banha, sebo, palma

Monoinsaturadosn-9 ou ω -9 (alto oléico - 18:1)

Oliva, canola, híbridos (açafraão, girassol)

Poliinsaturadosn-6 ou ω -6 (alto linoléico - 18:2)

Milho, algodão, soja, açafraão, girassol

n-6 ou ω -6 (gama linolênico - 18:3)

Groselha preta, borage, prímula

n-3 ou ω -3Linhaça, salmão, cavala, atum, anchova

Ácido Láurico (ácido dodecanóico)

O ácido láurico é encontrado no óleo de sementes das *Lauraceas*, de onde tem origem o seu nome. É também encontrado em grande quantidade no óleo de sementes das *Palmaceas* onde, às vezes, chega a constituir 50% dos ácidos graxos totais. O leite pode chegar a ter 4,5% de ácido láurico (Weiss, 1983). Embora estes lipídios provenham de espécies diferentes, os seus triacilgliceróis são conhecidos indistintamente por óleos ou gorduras de coco. Por isso, tornou-se preferível denominá-los óleos ou gorduras do grupo que fornecem ácido láurico (Ziller, 1994).



Ácido Palmítico (ácido hexadecanóico)

O grupo acila saturado do ácido palmítico aparece como o mais amplamente distribuído na natureza. Ocorre praticamente em todos os óleos e gorduras de plantas e animais terrestres e aquáticos, alcançando pelo menos 5% da composição em ácidos graxos dos seus triacilgliceróis. As fontes mais expressivas são o óleo de palma (30-50%), banha e sebo (20-30%), gordura de cacau (25%) e gordura do leite (25-40%). O ácido palmítico funciona como precursor dos ácidos graxos naturais saturados e insaturados de cadeia mais longa (Ziller, 1994).

Ácido Oléico (ácido 9-octadecenóico)

O ácido oléico é considerado o ácido principal de todas as gorduras naturais. É encontrado praticamente na gordura de todos os vegetais e animais em quantidades que podem atingir mais de 50% dos ácidos totais de uma gordura; por exemplo, o óleo de oliva pode conter até 80% de ácido oléico. Na extração de fontes naturais o ácido oléico é sempre acompanhado de outros ácidos, como ácido petroselinico (ácido 6-octadecenóico) ou o ácido vacênico (ácido 11-octadecenóico) entre outros. É também encontrado em grandes quantidades em gorduras animais e óleos de mamona e palma (Weiss, 1983).

Ácido Linoléico (ácido 9,12-octadecadienóico)

O ácido linoléico contém duas duplas ligações e, sem dúvida, é o ácido poliinsaturado mais importante existente em óleos e gorduras vegetais. É o componente principal de muitas gorduras existentes em alimentos, incluindo os



óleos extraídos de sementes de algodão, amendoim, soja, milho e girassol. No óleo de girassol, o ácido linoléico pode constituir até 75% dos ácidos graxos totais. O ácido linoléico, juntamente com outros poliinsaturados, praticamente não é encontrado em gorduras de animais marinhos (Weiss, 1983).

Ácido γ -Linolênico C18:3

As fontes mais expressivas até agora conhecidas de ácido γ -linolênico são as microalgas verde-azuladas da espécie *Spirula platensis* e contêm cerca de 10%. A *Clorella kessleri*, outra espécie de alga, apresenta valores da ordem de 4% de ácido γ -linolênico na sua composição em ácidos graxos.

Entre outras fontes que apresentam grupo acila do ácido γ -linolênico nos seus triacilgliceróis aparecem os óleos de fígado de bacalhau e de primula (Ziller, 1994).

Ácidos Graxos ω -3

As gorduras animais constituem as principais fontes dos ácidos graxos saturados; gorduras e óleos vegetais dos insaturados ω -9; óleos vegetais dos poliinsaturados ω -6; óleos de soja, colza (canola) e de peixes de água doce do ácido α -linolênico (ω -3). Atualmente, os únicos alimentos que aparecem como fontes expressivas de ácidos graxos da família ω -3 com maior número de insaturações (EPA e DHA) são os peixes e crustáceos (Ziller, 1994).

Entre os óleos vegetais comestíveis produzidos em grande escala, os de soja e canola apresentam um conteúdo de ácido α -linolênico que, de



acordo com a variedade, clima, solo e outros fatores, pode variar entre 5 a 10% do total de suas composições em ácidos graxos. Estes óleos aparecem praticamente como únicas fontes de óleos vegetais comestíveis que contêm α -linolênico em maiores quantidades (Moretto & Fett, 1998).

Os óleos de soja e canola, por conterem quantidades maiores de ácido α -linolênico do que os outros óleos vegetais comestíveis, são mais suscetíveis à deterioração pelo processo da rancidez autoxidativa. Os óleos com grupo acila de ácidos graxos com maior número de insaturações apresentam menor estabilidade para degradação por esse processo do que os ácidos graxos menos insaturados (Moretto & Fett, 1998).

Para o processamento industrial, visando a obtenção de óleos e gorduras para uso alimentício, as matérias-primas (sementes, polpas de frutos, tecidos animais) devem seguir determinados requisitos (Hartman & Esteves, 1982). Para que o processamento seja economicamente viável, o teor de óleo ou gordura mínimo na matéria-prima deve ser ao redor de 15%. Os óleos e gorduras ocorrem em sementes oleaginosas (18-70%), polpas de frutos (30-58%), tecidos animais (60-90%) e peixes (10-20%) (Gunstone & Norris, 1983). O subproduto da extração, comumente denominado torta ou farelo, também deve ter aplicação comercial, sendo normalmente empregado como ração animal. Visto que o processamento industrial é conduzido com grandes quantidades, as matérias-primas devem ser disponíveis em larga escala. Isto torna o segmento de óleos e gorduras caracterizado pela operação de oligopólios, onde poucos produtores são responsáveis por grandes volumes de produção (Gioielli et al., 1984).



3.2. O processo de fritura

A fritura de alimentos consiste simplesmente em introduzir um alimento em um banho de óleo ou gordura que se encontra em elevada temperatura. No entanto, esta técnica culinária, que parece tão simples, é um processo extraordinariamente complexo, em que se encontram envolvidos uma grande quantidade de fatores.

Alguns destes fatores que intervêm são dependentes do próprio processo, como o tipo de equipamento utilizado, a temperatura, o tempo e o método de fritura. Outros, extrínsecos ao mesmo, se relacionam com o tipo de óleo ou gordura utilizada, sua composição, suas características físico-químicas, a presença de aditivos, contaminantes, etc, assim como a natureza do alimento, sua relação superfície/volume, peso/volume, tipo de preparação: empanados, pré-fritos, etc, (Pozo-Díez, 1995).

Existem duas diferentes formas de fritura: superficial e profunda. A fritura superficial é realizada, normalmente, em frigideiras ou em recipientes de pouca profundidade e com baixo nível de óleo, onde o alimento não fica totalmente coberto pelo mesmo. Desta forma, a parte submersa é frita e a que sobressai do óleo é cozida, devido ao vapor interno que se desprende do produto ao aquecer. A fritura profunda é realizada em fritadeiras, caseiras ou industriais ou em recipientes com um nível elevado de óleo, onde o produto está totalmente submerso e a fritura ocorre, uniformemente, sobre toda a superfície (Monferrer & Villalta, 1993).



Como resultado da fritura, transformações são produzidas nas propriedades físico-químicas e organolépticas do alimento. Os produtos se tornam crocantes e mais agradáveis por sua textura ao serem mordidos. Ao dar ao alimento uma cor dourada, brilhante e uniforme sua apresentação é melhorada, aumentando sabores e aromas, devido ao próprio óleo ou ao desenvolvimento de novos compostos. A conservação do produto é prolongada pela destruição de microrganismos e enzimas presentes nos alimentos e sua palatabilidade é aumentada como consequência da perda de umidade e ganho de gordura (Guillaumin, 1988).

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

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



penetração de calor levando a uma rápida elaboração dos alimentos, algo sumamente necessário nestes processos.

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

3.2.1. Alterações em óleos de fritura

Durante o processo de fritura o óleo é exposto a três agentes que causam alterações 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 (Stevenson et al., 1984). Na Tabela 4 estão apresentados os principais compostos originados durante o processo de fritura de alimentos.

Deve-se destacar que esses três tipos de alterações podem estar não só superpostos, como também inter-relacionados. Assim, a alta temperatura tem uma grande incidência nos produtos de oxidação, favorecendo a formação de dímeros e polímeros oxidados e não oxidados e, na mesma forma, os ácidos



Tabela 4- Principais compostos originados durante o processo de fritura.

Tipo de alteração	Agente Causador	Compostos Resultantes
Hidrolítica	Umidade	Ácidos graxos livres Monoglicerídios Diglicerídios Glicerol
Oxidativa	Ar	Monômeros oxidados Dímeros e polímeros Compostos voláteis (aldeídos, cetonas, alcoóis, hidrocarbonos, etc.)
Térmica	Temperatura	Monômeros cíclicos Dímeros e polímeros

Fonte: González-Quijano & Dobarganes, 1988.

graxos livres originados na hidrólise são mais suscetíveis às alterações térmica e oxidativa do que, quando estão esterificados com o glicerol (Jorge, 1997).

Em geral, os produtos da decomposição dos óleos formados durante a fritura podem ser divididos em dois grandes grupos: compostos voláteis e compostos não voláteis.

Os compostos voláteis são parcialmente eliminados durante a fritura e sua importância está intimamente relacionada com as características organolépticas do óleo e do produto frito. Os compostos não voláteis, por outro lado, são de grande interesse sob o ponto de vista nutricional, já que fazem parte da dieta ao permanecerem dissolvidos no óleo de fritura e serem, portanto, incorporados ao alimento frito. Além disso, sob o ponto de vista analítico, porque tais compostos são acumulados no óleo desde o início da fritura e seu nível está relacionado com a alteração total do óleo (Fedeli, 1988).



Paralelamente a estas alterações básicas têm que se considerar as múltiplas interações que são estabelecidas entre o alimento e o óleo de fritura.

3.2.1.1. Alteração hidrolítica

Estas alterações são as primeiras que aparecem. Segundo Dobarganes et al. (1988), a alteração hidrolítica é produzida quando o produto a ser frito tem alto conteúdo de água. Os compostos originados inicialmente são os ácidos graxos livres com formação paralela de diglicerídios, monoglicerídios e glicerol. Os triglicerídios que possuem ácidos graxos de cadeia curta são mais sensíveis à hidrólise do que os que possuem ácidos graxos de cadeia longa.

Durante o processo de fritura, à temperatura de 180°C, as reações hidrolíticas têm pouca importância, uma vez que a água é eliminada em forma de vapor, ainda que alguns autores tenham encontrado teores de água de 0,5-1,5% a estas temperaturas. As maiores alterações ocorrem quando existe umidade no momento de aquecer ou resfriar o óleo (< 100°C) e durante o armazenamento do mesmo (Monferrer & Villalta, 1993).

O resultado da hidrólise é o aparecimento de ácidos graxos livres que provocam uma maior tendência à formação de fumaça. Os ácidos graxos de cadeia média ou curta (< 16 carbonos) são mais voláteis e alguns deles podem produzir odores e sabores indesejáveis, em especial, o ácido láurico, que ocasiona um gosto de sabão e, por este motivo, deve-se ter cuidado quando se utilizam óleos de coco e palma, com alto teor deste ácido graxo (Monferrer & Villalta, 1993).



3.2.1.2. Alteração oxidativa

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

Ainda que existam diferenças substanciais entre a alteração oxidativa à baixa e à elevada temperaturas, em ambos os casos, a via principal de obtenção de compostos de alteração inclui a formação de hidroperóxidos (Frankel, 1991).

Sabe-se que a autooxidação ocorre através de um processo geral que envolve quatro fases, as quais explicam toda a gama de novos compostos formados e que estão resumidas a seguir:

- a) Iniciação: abstração de um hidrogênio de um grupo metileno adjacente à dupla ligação formando radicais livres;
- b) Propagação: reação do radical formado com o oxigênio atmosférico produzindo peróxidos e posterior interação destes com novas moléculas insaturadas para originar hidroperóxidos;
- c) Ramificação: decomposição de hidroperóxidos aumentando a concentração de radicais livres;
- d) Terminação: eliminação de radicais do sistema para formar compostos estáveis.



É interessante destacar as principais diferenças que introduzem a variável temperatura em um mecanismo tão complexo, por sua repercussão nos produtos de degradação obtidos:

1) À baixa temperatura, a velocidade de formação dos hidroperóxidos é maior que sua decomposição, que ocorre por meio da via monomolecular e, portanto, os compostos são fundamentalmente monômeros de triglicerídios oxidados (Tautorus & Mc Curdy, 1990).

2) À elevada temperatura, a velocidade de ramificação dos hidroperóxidos através da decomposição bimolecular é maior que sua formação. A concentração dos hidroperóxidos é praticamente zero e os principais compostos originados são dímeros e polímeros, já que os radicais com possibilidade de interagir são glicerídios (Nawar, 1984).

A dimerização constitui o primeiro passo da polimerização e transcorre através de quatro reações majoritárias e formam dímeros não polares (C-C), ponte éter (C-O-C) e ponte peróxido (C-O-O-C) (Jorge, 1997).

Um terceiro grupo de compostos originados na alteração oxidativa caracteriza-se por sua elevada volatilidade e baixo peso molecular. Os compostos voláteis constituem só uma pequena parte do total dos compostos de alteração. Não obstante, sua extraordinária importância do ponto de vista sensorial contribuiu para o desenvolvimento de estudos por parte dos mais importantes pesquisadores na área de óleos e gorduras (Frankel et al., 1988).



3.2.1.3. Alteração térmica

Os principais compostos obtidos na alteração térmica são dímeros em cuja união não participa o oxigênio e sua formação é explicada através de reações Diels-Alder, ou seja, reações entre uma dupla ligação e um dieno conjugado para formar um derivado ciclohexênico tetra substituído (Nawar, 1985a).

Uma vez formado o dímero, a existência de duplas ligações em outros ácidos graxos das moléculas de triglicerídios pode resultar uma posterior reação produzindo trímeros que podem, por sua vez, continuar a polimerização. Estes polímeros, por terem maiores tamanho e peso molecular, tendem a aumentar a viscosidade do óleo, favorecendo a formação de espuma e, portanto, a oxidação e, ainda, produzem maior absorção do óleo pelo produto (Monferrer & Villalta, 1993).

O tratamento térmico também conduz à formação de monômeros cíclicos. Segundo Grandgirard et al. (1984) e Márquez-Ruiz et al. (1990), o interesse pelo estudo destes compostos está relacionado com sua potencial toxicidade, porém sua formação só é significativa em óleos com alto teor de ácido linolênico.

Os produtos característicos produzidos no aquecimento de triglicerídios puros constituídos por ácidos graxos saturados são os seguintes: alcanos, ácidos graxos, cetonas, oxipropilésteres, propenos, diglicerídios, etc (Nawar, 1985a; Nawar et al., 1978). Do ponto de vista quantitativo, os compostos

majoritários são os ácidos graxos livres produzidos por ação termolítica do triglicerídio (Nawar, 1985b).

Sob o ponto de vista nutricional tudo parece indicar que os polímeros de elevado peso molecular não são absorvidos pelo organismo sendo de pouca importância neste aspecto, ocorrendo o contrário com os compostos de menores pesos moleculares, ou seja, monômeros e dímeros (Monferrer & Villalta, 1993).

O aparecimento de tais compostos como consequência da alteração origina uma série de mudanças físico-químicas nos óleos de fritura, sendo algumas delas facilmente observadas: tendência à formação de espuma, relacionada com a presença de produtos de polimerização e surfactantes; aumento de viscosidade e densidade, relacionadas também com compostos de polimerização; variação das características organolépticas, caracterizada pelo desenvolvimento de odores e sabores típicos de óleos aquecidos a elevadas temperaturas ou do tipo de alimento frito neles e; escurecimento, atribuído à presença de compostos carbonílicos insaturados ou de compostos não polares do alimento solubilizados no óleo (González-Quijano & Dobarganes, 1988).

3.2.2. Principais produtos de degradação

Mais de 400 componentes químicos diferentes foram identificados em óleos de fritura. Muitos desses compostos foram encontrados em quantidades mínimas. Cerca de 220 deles são produtos de degradação volátil (White, 1991). Não é prático nem essencial identificar e quantificar todos os



produtos de degradação. Baseado numa ampla revisão de literatura, cerca de oito grupos de produtos de degradação foram encontrados por serem importantes sob o ponto de vista toxicológico, nutricional e organoléptico. Seus prováveis modos de formação, acúmulo, efeitos prejudiciais, métodos, isolamento e quantificação química foram revisados por Paul & Mittal (1997).

3.2.2.1. Compostos voláteis

Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos são alguns dos 220 produtos voláteis de degradação formados. Muitos deles são conhecidos por serem prejudiciais. Alguns contribuem para as propriedades organolépticas do alimento frito. Os métodos apresentados para quantificar os compostos voláteis são muito demorados. Eles também requerem equipamentos caros e laboratórios bem equipados. Não foram realizados muitos trabalhos sobre os produtos voláteis desde a década de 70, provavelmente por causa da complexidade envolvida na quantificação (White, 1991).

3.2.2.2. Monômeros cíclicos

A importância destes compostos, originados por ciclização intramolecular de ácidos graxos poliinsaturados, é devida tanto a sua potencial toxicidade, como a sua especificidade relacionada à alteração térmica (Jorge, 1996).

A determinação quantitativa dos monômeros cíclicos dos ácidos graxos se baseia, fundamentalmente, em analisar, mediante cromatografia em fase



gasosa, os correspondentes monômeros cíclicos de ácidos graxos ou seus correspondentes ésteres metílicos hidrogenados que, previamente, foram isolados e concentrados na fração que não forma aductos com a uréia (Rojo & Perkins, 1991).

Frankel et al. (1984) determinaram o conteúdo de monômeros cíclicos de ácidos graxos em óleos usados nos Estados Unidos, Egito e Israel. As amostras dos Estados Unidos continham 0,1 a 0,5% em massa de monômeros cíclicos; enquanto as amostras do Oriente Médio variaram de 0,2 a 0,7%. Quantidades similares de monômeros cíclicos de ácidos graxos também foram encontradas em óleos aquecidos a 275°C e em óleo de girassol aquecido a 200°C sob condições simuladas de fritura (Sebedio et al., 1987).

A formação de monômeros cíclicos envolve uma molécula, enquanto a polimerização envolve duas ou mais moléculas. Então, as condições que favorecem a formação de um destes produtos, normalmente, não favorecem a formação do outro. Mudanças na configuração são antes requeridas para a ciclização para formar monômeros cíclicos por condensação intramolecular. Como resultado, a alta energia térmica é necessária para a formação de monômeros cíclicos (Meltzer et al., 1981).

Geralmente, óleos com conteúdo mais elevado de ácidos graxos poliinsaturados têm a tendência de produzir mais monômeros cíclicos (González-Quijano & Dobarganes, 1988). Entretanto, é citado que os óleos com um alto grau de insaturação têm uma maior tendência a polimerizar e formar produtos oxidativos do que formar monômeros cíclicos se a temperatura da fritura estiver



abaixo de 200°C (Meltzer et al., 1981). Uma grande tendência em formar monômeros cíclicos é usualmente observada acima de 200°C.

Baseado nessas observações, a formação de monômeros cíclicos é considerada proporcional ao grau de insaturação do óleo e às elevadas temperaturas de fritura (Meltzer et al., 1981).

Muitas indústrias de fritura não excedem a temperatura de 180°C e usam óleos com baixo grau de insaturação pois, assim, dois dos fatores mais essenciais que conduzem à formação de monômeros cíclicos são eliminados. Além disso, a quantidade máxima de monômeros cíclicos detectada em óleos degradados é da ordem de 0,5% em massa.

3.2.2.3. Contaminantes alcalinos

A medida do conteúdo de materiais alcalinos formados nos óleos é um bom método de analisar a sua degradação. Blumenthal & Stockler (1986) usaram o método oficial 18.074 AOAC (1990) para separar compostos polares e um método químico para separar e identificar o conteúdo de materiais alcalinos presentes nos óleos de fritura.

3.2.2.4. Polímeros

Os polímeros são originados da polimerização térmica e oxidativa de moléculas de triglicerídios. Polímeros em um vasto sentido, incluem todos os produtos de degradação presentes nos óleos com peso molecular maior que 1.000 D (Daltons). A fração polimérica inclui dímeros e trímeros cujo peso



molecular varia de 1.000 a 2.800 D e compostos altamente polimerizados cujo peso molecular pode alcançar de 2.800 a 10.000 D. Eles não são homogêneos em polaridade (González-Quijano & Dobarganes, 1988).

3.2.2.5. Produtos de decomposição

Estes produtos são formados pela decomposição ou quebra de moléculas de triglicerídios. Eles incluem um grande número de compostos, assim como diglicerídios, monoglicerídios, ácidos graxos livres, etc. Todos os produtos com peso molecular menor que 900 D são classificados como produtos de decomposição. Os produtos de decomposição têm uma alta polaridade por causa de seu tamanho pequeno, comparado com a polaridade de grandes moléculas dos polímeros. Portanto, os produtos de decomposição são também chamados de materiais altamente polar. Este é também um importante grupo de compostos a ser quantificado (Paul & Mittal, 1997).

3.2.2.6. Compostos polares totais

Os compostos polares totais em massa são calculados aritmeticamente pela adição de polímeros em massa e produtos de decomposição em massa. Essa fração inclui todos os produtos polares de degradação formados nos óleos (Paul & Mittal, 1997).

3.2.2.7. Triglicerídios inalterados

Esta é a fração não polar ou a fração triglicerídica presente nos



óleos. Triglicerídios têm pesos moleculares variando de 900 a 1000 D. A quantidade de triglicerídios inalterados em massa é calculada aritmeticamente pela subtração dos materiais polares totais da massa da amostra de óleo usada para análise (Paul & Mittal, 1997).

3.2.2.8. Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres são formados em quantidades consideráveis. Portanto, é importante quantificar o total de ácidos graxos livres separadamente, ainda que, são incluídos na fração dos produtos de decomposição (Paul & Mittal, 1997).

3.2.3. Variáveis que influenciam o processo de fritura

Segundo Pérez-Camino (1986), a preocupação existente pela manutenção de um baixo nível de alteração em óleos e gorduras comestíveis tem levado muitos pesquisadores a definir as melhores condições de utilização de um óleo a elevada temperatura, cujo interesse é óbvio considerar que parte do óleo é absorvida pelo alimento. Existe um considerável número de estudos dirigidos para conhecer a influência das principais variáveis que afetam a alteração e que foram realizados partindo de triglicerídios puros, de gorduras aquecidas em ausência de alimento e gorduras de fritura.

Entre os resultados obtidos, destacam-se o importante efeito do tipo de óleo, tipo de aquecimento, adição de óleo novo, tempo e temperatura de aquecimento, tipo de alimento e relação superfície/volume.



3.2.3.1. Tipo de óleo

Segundo Blumenthal (1991), os óleos passam por cinco fases ao longo de seu período de utilização na fritura de alimentos (Figura 2), as quais são discutidas a seguir.

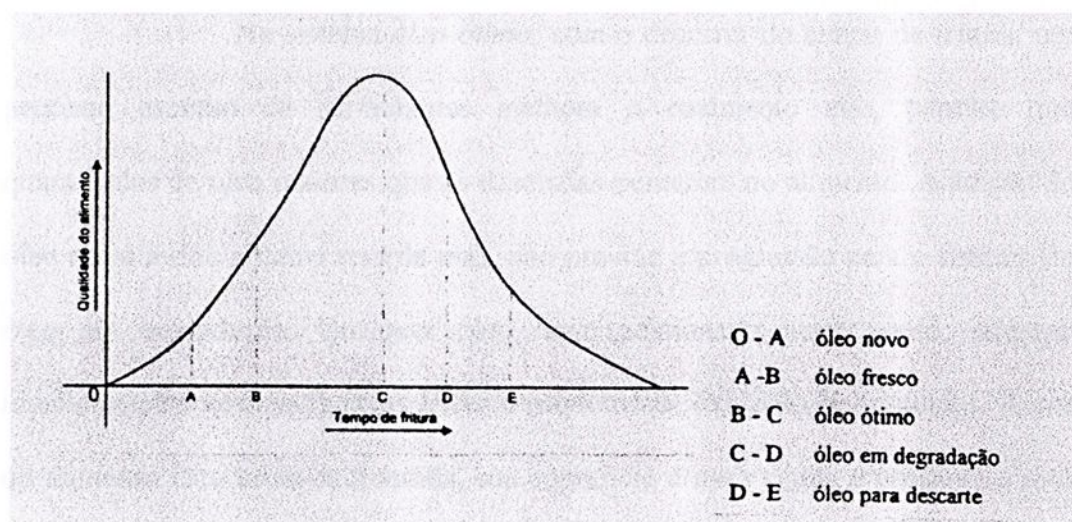


Figura 2- Curva do óleo de fritura x qualidade do alimento frito.

No sistema de *óleo novo* não existem produtos da 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 *óleo fresco* já ocorreu alguma conversão dos triglicerídios originais (aproximadamente 3%) formando polímeros, mono e diglicerídios, 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 mais ligeiramente 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 *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 novo a este sistema retarda mas, não previne a progressão para o sistema de óleo em degradação. Qualquer óleo novo 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 estão avançadas e moléculas complexas são produzidas, 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 absorvido.

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 enfumaça muito e pode ainda conter produtos 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.

3.2.3.2. Tipo de aquecimento

Geralmente o processo de fritura ainda se realiza em frigideira, onde se aquece uma pequena quantidade de óleo em relação à quantidade de produto a ser frito, implicando uma elevada velocidade de reposição com óleo novo e a impossibilidade de alcançar níveis de alterações elevados. Atualmente, esta situação já está sendo invertida e a clássica frigideira está sendo substituída pelas fritadeiras, nas quais se aquece uma grande quantidade de óleo, para uma quantidade relativamente pequena de produto a fritar e, como consequência, o óleo é utilizado um número elevado de vezes com uma mínima reposição de óleo novo. Portanto, a seleção do equipamento é uma das primeiras decisões que afetam a qualidade das operações de fritura. Outro fator estudado em relação às fritadeiras é o tipo de aquecimento empregado (Jorge, 1997).

Existem muitos tipos de fritadeiras, tanto para uso doméstico como para uso em restaurantes, sistema de *catering* assim como para a produção em grande escala, em nível industrial. Porém, basicamente, os equipamentos utilizados para a fritura dos alimentos se resumem em fritadeiras contínuas e descontínuas (Monferrer & Villalta, 1993).

De modo geral, em fritadeiras descontínuas devem ser seguidas algumas recomendações para minimizar as alterações no óleo de fritura (Dobarganes & Pérez-Camino, 1991):



- a) 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;
- b) não empregar sem necessidade temperaturas muito altas;
- c) manter a taxa de produção ao máximo;
- d) fritar por períodos longos ao invés de utilizar a fritadeira por vários períodos curtos, tendo o cuidado de evitar exposição ao ar quando o óleo não estiver em uso;
- e) evitar a adição de óleo novo ao usado;
- f) realizar filtração do óleo quando quantidades apreciáveis de resíduos de alimentos fritos forem liberados por meio de frituras.

Quando o óleo fresco estiver abaixo das temperaturas normais de fritura, a solubilidade do oxigênio nos óleos aumenta. Esta reação de aceleração da oxidação tem portanto, o produto de peróxidos. Quando o óleo é novamente aquecido, os peróxidos que são altamente instáveis à altas temperaturas sofrem decomposição. Assim, a produção de peróxidos e sua decomposição é repetida em cada ciclo de aquecimento e resfriamento. Então, o aquecimento intermitente e o resfriamento de óleos é muito mais destrutivo do que o aquecimento contínuo.

3.2.3.3. Adição de óleo novo

Um dos mais importantes fatores que afetam a qualidade da gordura é o período de renovação com óleo novo *turnover* que se define como



tempo necessário para que o volume de óleo adicionado para compensar as perdas, seja igual ao volume total da fritadeira (Dobarganes & Pérez-Camino, 1991). Uma alta taxa de *turnover* mantém o óleo com boa qualidade (Paul & Mittal, 1997).

Dois princípios máximos se destacam: que a quantidade de gordura retida no sistema seja a estritamente necessária para a fritura de um determinado alimento e que a fritadeira seja desenhada para alcançar a máxima capacidade de produção (Jorge, 1997). Conseqüentemente, o nível de produção por hora deve ser o mais alto possível, com o fim de aumentar o grau de renovação do óleo e diminuir o tempo no qual este se encontra submetido a altas temperaturas. Por isso é melhor realizar produções máximas em períodos curtos que manter a fritadeira em funcionamento durante períodos longos a produção baixa (Dobarganes & Pérez-Camino, 1991).

3.2.3.4. Tempo e temperatura de aquecimento

Enquanto um pequeno tempo de aquecimento pode dar idéia da velocidade de formação dos diferentes compostos, o aumento do tempo mostra mais a estabilidade relativa dos compostos originados (Nawar, 1985a).

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



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

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

É importante comentar que a fritura é um processo dinâmico onde a temperatura do banho varia conforme a adição do alimento e os processos de evaporação de água e absorção da gordura (Cuesta & Sánchez-Muniz, 1994).

3.2.3.5. Tipo de alimento

O alimento também exerce seu efeito sobre o processo e a qualidade da gordura através de diversos fatores envolvidos nele e que são sua composição, seu tamanho e a forma em que foi preparado.

Cabe destacar que os resultados obtidos com sistemas inertes simuladores do substrato, com alto teor de umidade, demonstraram que a fritura é menos prejudicial que o simples aquecimento a igualdade das variáveis restantes (Stevenson et al., 1984). Considerando-se que a água favorece o desenvolvimento

das reações hidrolíticas com a formação de ácidos graxos livres e incremento na alteração (Stevenson et al., 1984), a única explicação razoável para este efeito benéfico é supor que, na eliminação da água origina uma camada de vapor sobre o recipiente que reduz o contato do óleo com o ar, ao mesmo tempo que ajuda a volatilizar e eliminar peróxidos superficiais.

3.2.3.6. Relação superfície/volume

O aumento da relação superfície/volume tem um efeito drástico sobre a velocidade de alteração. Uma vez que o aumento significa uma maior superfície específica do óleo em contato com o ar, seu efeito é uma prova indireta do desenvolvimento prioritário das reações oxidativas (Pérez-Camino, 1986).

3.3. Avaliação analítica das alterações dos óleos de fritura

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

Devido à complexidade das reações que ocorrem durante a fritura e à quantidade de compostos originados, a medida do nível de alteração de gorduras termoxidadas e de frituras tem sido baseada, exclusivamente, desde há muitos anos, em índices analíticos de caráter geral que medem as mudanças físico-químicas mais significativas, produzidas em tais gorduras alteradas, sem a

possibilidade de estabelecer uma relação entre a variação destes índices e a alteração total (Márquez-Ruiz, 1989).

Dentre as características dos testes mostrados na Tabela 5, destacam-se a fácil e rápida realização analítica, não exigindo equipamentos caros ou de difícil manejo e com resultados exatos e precisos. Estas vantagens favorecem sua adoção como métodos de controle em indústrias de frituras de alimentos. Deste ponto de vista, os índices clássicos estão sujeitos a alguns inconvenientes (González-Quijano & Dobarganes, 1988; White, 1991): não são facilmente interpretáveis, visto que não existe um valor de referência comum para os distintos óleos e gorduras; não são específicos da degradação produzida durante o aquecimento; dependem de outros fatores extrínsecos à alteração da gordura, como pode ser a solubilidade de compostos do alimento, que nem sempre exercem efeito negativo sobre a alteração da gordura.

Tabela 5- Índices analíticos baseados nas mudanças físico-químicas gerais.

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

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



Existe um elevado número de métodos analíticos que tentam substituir a quantificação de compostos polares para conhecer a qualidade do óleo com maior rapidez. No setor de preparação de produtos imediatos, incompatível com as mínimas facilidades existentes em laboratório, utilizam-se métodos subjetivos, cuja confiabilidade depende da habilidade do usuário. Muitos resultados demonstraram que os critérios normalmente estabelecidos para descartar o óleo de fritura (cor, formação de espumas e fumaça, tempo de uso ou mau aspecto do produto frito) não são suficientes para manter o óleo em níveis de qualidade aceitáveis. Assim, as provas rápidas comercializadas podem ser realizadas *in situ* tanto pelo usuário, como pelo Serviço de Inspeção (Dobarganes & Márquez-Ruiz, 1995).

Estão sendo desenvolvidos muitos métodos analíticos, os quais estão diretamente relacionados com a melhoria de técnicas cromatográficas, tais como cromatografia em coluna, cromatografia gás-líquido e cromatografia líquida de alta eficiência; os quais estão direcionados, principalmente, para obter uma medida direta e total da alteração produzida, baseada especificamente em compostos estreitamente relacionados com a degradação originada. Os métodos encontram-se divididos em vários grupos segundo se determina a alteração global ou grupos específicos de compostos formados na degradação (Pozo-Díez, 1995). A medida direta da alteração tem a enorme vantagem de eliminar os inconvenientes dos índices clássicos, já que, junto à possibilidade de avaliar compostos especificamente relacionados com a degradação, existe um valor de

referência para o óleo inicial, onde a quantidade dos compostos alterados deve ser praticamente nula (Pérez-Camino, 1986).

3.4. Importância nutricional

Existe uma grande quantidade de estudos sobre os compostos originados no tratamento de óleos alterados termicamente em presença de oxigênio, porém, em ausência de alimento. A principal razão de escolher este tipo de tratamento se deve a sua similaridade com o processo de fritura, visto que os compostos formados são representativos dos originados durante a fritura de alimentos. Conseqüentemente, os estudos nutricionais e toxicológicos realizados em óleos aquecidos a elevada temperatura em ausência de alimento são numerosos e relativamente escassos os que descrevem os efeitos dos óleos que foram previamente utilizados em frituras (Márquez-Ruiz et al., 1990).

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



atividade mutagênica (Márquez-Ruiz et al., 1991). Porém, em outros estudos não encontraram diferenças entre gorduras aquecidas e frescas (Perkins & Taubold, 1978).

A maioria dos autores concorda que os compostos mais nocivos são os monômeros cíclicos e oxidados, assim como os dímeros polares, quando são administrados em frações concentradas de produtos alterados (Márquez-Ruiz et al., 1990).

A conclusão mais aceita na atualidade resume-se na idéia de que as gorduras usadas em frituras contêm pequenas quantidades de substâncias que são tóxicas para os animais de experimentação, quando são administradas doses muito elevadas, ainda que a utilização total de gorduras de que provêm não produza efeitos apreciáveis nos animais que as consomem, ou seja, que estas substâncias consumidas na dieta em níveis tão baixos que, praticamente, não têm significado dietético (Márquez-Ruiz et al., 1990).

3.5. Ácidos graxos *trans* em alimentos

Os ácidos graxos *trans* são produzidos, fundamentalmente, na hidrogenação de óleos vegetais comestíveis, ainda que também existam vários trabalhos que isolaram tais isômeros em óleos tratados termicamente e em óleos de fritura (Sebedio et al., 1990).

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



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

3.6. Regulamentação para óleos de fritura

A legislação de vários países europeus segue, com pequenas alterações, os mesmos princípios adotados pela legislação alemã, que estipula no máximo: 2% de ácidos graxos livres, 170°C para o ponto de fumaça, 24% de compostos polares totais e 0,7% de ácidos graxos oxidados. Os limites permitidos para compostos polares totais, determinados em coluna de sílica, oscilam entre 24 e 27%. A Áustria, Bélgica, Japão e Finlândia adotam o valor máximo para o teor de ácidos graxos livres de 2,5%. Na Holanda este valor é de 4,5% e nos EUA é de 1%. A França e a Bélgica não permitem a utilização de óleos com mais de 2% de ácido linolênico para frituras. De acordo com o Chile (2000), os limites recomendados para a alteração de óleos de fritura são: 2,5% de ácidos graxos livres, 25-27% de compostos polares totais, 180°C para ponto de fumaça e restrição para fritura com óleos vegetais com menos de 2% de ácido linolênico (Masson et al., 1999).



Firestone et al. (1991), apresentaram uma revisão de leis, regulamentações, recomendações e normas seguidas por alguns países e que estão resumidas a seguir.

A. BÉLGICA - Em 1988, a Bélgica implementou uma lei proibindo o uso de óleos de fritura deteriorados. De acordo com a lei, os óleos de fritura devem ser descartados se alguns destes critérios não forem cumpridos:

1. Óleos de fritura não devem ser aquecidos a 180°C;
2. O conteúdo de ácidos graxos livres não deve ser maior que 2,5%;
3. Triglicerídios diméricos e poliméricos não devem ser maiores que 10%;
4. Compostos polares não devem ultrapassar mais que 25%;
5. A viscosidade deve ser maior que 37 mPa.s a 50°C para gorduras e 27 mPa.s a 50°C para óleos;
6. Ponto de fumaça deve estar acima de 170°C.

B. HOLANDA - Desde 1989, a Holanda segue a prática de inspeção contrária ao uso de óleos e gorduras de frituras deteriorados. De acordo com a prática, as gorduras de fritura devem ser descartadas se algumas destas condições não forem cumpridas:

1. O óleo deve ser satisfatório na avaliação organoléptica por inspetores de alimentos;
2. O índice de acidez não deve exceder 4,5;
3. Os triglicerídios poliméricos não devem exceder 16%.



C. FRANÇA - Em 1986, a França introduziu uma regulamentação sobre o uso de óleos e gorduras de frituras deteriorados. A regulamentação específica que os óleos e gorduras que contêm mais de 25% de compostos polares são inadequados para o consumo humano.

D. ESPANHA - Em 1989, a Espanha introduziu uma regulamentação sobre o uso de óleos e gorduras de frituras deteriorados. De acordo com a regulamentação, as gorduras de fritura devem ser descartadas se algumas destas condições não forem cumpridas:

1. Óleos e gorduras de fritura devem ser organolepticamente aceitáveis;
2. Os compostos polares não devem exceder 25%, determinado pelo método da IUPAC # 2.507;
3. Gorduras de fritura não devem ser vendidas para subsequente uso na preparação de outros produtos alimentícios após terem sido usadas em operações de fritura.

E. ÁUSTRIA - Em 1990, a Áustria publicou recomendações para prevenir o uso de óleos e gorduras de frituras deteriorados. De acordo com as recomendações, os óleos de fritura devem ser descartados se algumas destas condições não forem cumpridas:

1. Gorduras de fritura devem ser organolepticamente aceitáveis;
2. Gorduras de fritura devem ser aceitáveis na aparência (isentas de cor escura e espuma) ou não devem conter altos níveis de resíduos carbonáceos;
3. O índice de acidez não deve ser maior que 2,5;

4. Ponto de fumaça deve estar acima de 170°C;
5. Compostos polares não devem ser maiores que 27%;
6. Ácidos graxos oxidados insolúveis em petróleo devem estar acima de 1%;
7. Gorduras de fritura não devem ser aquecidas a 180°C.

F. ALEMANHA - Não existem leis ou regulamentações específicas para controlar os óleos de fritura. No entanto, as recomendações adotadas pelos dois simpósios da Sociedade Alemã de Ciências das Gorduras (1973 e 1979), foram aplicadas para o controle de óleos e gorduras comestíveis. Estas recomendações foram estabelecidas após numerosos casos de doenças gastrointestinais. De acordo com as recomendações de 1973, os óleos de fritura usados são considerados deteriorados se apresentarem:

1. Sabor ou gosto inaceitável;
2. Ponto de fumaça abaixo de 170°C;
3. Teor de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo de 0,75% ou maior;
4. Teor de ácidos graxos oxidados insolúveis em éter de petróleo maior que 1,0%.

G. FINLÂNDIA - A Finlândia tem uma regulamentação geral sobre o monitoramento do uso do óleo de fritura degradado. Óleos de fritura são considerados deteriorados se algumas das seguintes condições não forem cumpridas:

1. Óleos devem ser organolepticamente aceitáveis;



2. O ensaio Fritest não deve ser maior que 2;
3. O índice de acidez não deve ser maior que 2;
4. Ponto de fumaça deve ser abaixo de 180°C;
5. A diminuição no índice de iodo comparada com o óleo novo (sem uso) não deve ser maior que 16.

H. ESTADOS UNIDOS - O órgão de Administração de Drogas e Alimentos (FDA) dos Estados Unidos não estabeleceu nenhuma lei específica ou regulamentação sobre o uso de óleos de fritura deteriorados. No entanto, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos publicou certas normas para o uso e o descarte dos óleos de fritura no processamento de produtos cárneos fritos. O tempo em que óleos e gorduras poderão ser usados para frituras intermitentes varia com a temperatura, quantidade de óleos repostos diariamente e o tratamento do óleo durante o seu uso. A adequação destes óleos para uso futuro poderá ser determinada pelo ponto de fumaça durante o uso, cor, odor e sabor. Fumaça excessiva, cor escura, odor ou sabor indesejáveis são evidências de incompatibilidade e requerem a rejeição da gordura. Óleos e gorduras devem ser descartados quando sai muita fumaça do recipiente durante o aquecimento ou quando a cor começa a ficar escura. O tempo de vida útil das gorduras poderá ser prolongado para temperaturas até 400°F (204°C), se houver reposição diariamente, filtração quando necessária e limpeza do sistema semanalmente.

I. CANADÁ - O Órgão de Regulamentação e Procedimentos do Uso de Drogas e Alimentos Canadense envolve somente especificações para a qualidade inicial de



óleos e gorduras. Não existe uma lei ou regulamentação no Canadá sobre o uso de óleos de frituras deteriorados.

J. OUTROS PAÍSES - Com exceção da Finlândia, não há leis e regulamentações para óleos e gorduras de fritura nos países escandinavos. Noruega e Dinamarca seguem os métodos de avaliação sensorial, índice de acidez, cor, ponto de fumaça, ácidos graxos livres, índice de peróxidos, etc, para determinar a qualidade dos óleos de fritura. A Administração Nacional de Alimentos Suecos publicou normas para a fritura intermitente, listando um número de boas práticas para seguir. A Suécia aceita avaliação sensorial, Fritest, índice de peróxidos, ácidos graxos livres, formação de fumaça, etc, para determinar a qualidade do óleo degradado.

Israel não tem uma regulamentação específica para o uso de gorduras de fritura deterioradas. No entanto, inspetores do Controle de Administração de Alimentos de Israel seguem as normas publicadas pelo Administração Nacional de Alimentos Suecos.

Ainda que no Japão não haja leis e regulamentações formais, possui normas para descartar gorduras quando o ponto de fumaça estiver abaixo de 170°C, o índice de acidez for maior que 2,5 ou o índice de carbono se encontrar acima de 50.

Na Suíça também não há leis e regulamentações específicas para gorduras de fritura. No entanto, inspetores utilizam o Fritest para checar a qualidade dos óleos de fritura nas inspeções de rotina.

No Brasil, como em muitos outros países, não existem leis e regulamentações que estabeleçam limites para as alterações nestes óleos. Devido a



esta situação, nos últimos anos esforços têm sido feitos para se desenvolver ou adotar métodos analíticos de quantificação dos compostos originados durante o processo, já que os índices clássicos parecem ser ineficientes.

A Tabela 6 mostra alguns resultados comparativos com estudos similares realizados em alguns países, obtidos através do método proposto pela IUPAC (1982) para determinação de compostos polares totais, onde o limite usado para descartar o óleo é, em média, de 25%. Observa-se que os resultados foram muito similares tanto nos valores extremos encontrados, como nas percentagens de amostras que ultrapassaram o limite de alteração permitido (Jorge, 1997).

Tabela 6- Resultados comparativos com estudos similares realizados em outros países.

País	Nº Amostras	C.P.T. (%) Mín. - Máx.	Nº Amostras C.P.T. > 25%	%Amostras C.P.T. > 25%
Alemanha	125	5,8 - 57,7	44	35,2
Brasil	60	2,1 - 57,4	18	30,0
Espanha	174	3,1 - 61,4	60	34,5
França	31	8,2 - 54,6	15	48,4

C.P.T.: Compostos Polares Totais.

Como visto, leis e regulamentações de controle da qualidade dos óleos de fritura ainda são adotados por poucos países. Tal fato demonstra que, cada vez mais, tem-se tomado consciência de que boas práticas de fritura e o

controle apropriado dos óleos utilizados aumentam a qualidade e a aceitabilidade dos alimentos fritos (Firestone, 1993).

3.7. Absorção de óleo e perda de umidade

A fritura por imersão é uma operação complexa e importante, geralmente usada na indústria alimentícia e também por consumidores. O processo de fritura envolve a imersão de um alimento em um óleo quente. Óleos vegetais refinados são comumente utilizados como meio de fritura. Óleos parcialmente hidrogenados também têm sido empregados, por serem menos susceptíveis à oxidação. Durante o processo de fritura, as características físicas, químicas e sensoriais de um alimento são modificadas. A qualidade das batatas fritas depende principalmente de suas propriedades estruturais, ópticas e de textura. Propriedades estruturais, como densidades aparente e real, porosidade e volume específico, mudam durante a fritura (Krokida et al., 2000).

Durante o processo de fritura são formadas crostas, sendo uma das mais agradáveis características dos alimentos fritos. O desenvolvimento de crostas influencia o fenômeno de transferência de calor e massa, ganho de óleo e as propriedades físicas dos produtos fritos. Vários estudos têm mostrado que o ganho de óleo durante a fritura por imersão está localizado na crosta do produto (Farkas et al., 1992; Gamble et al., 1987).

A perda de água e a absorção de óleo em um certo alimento estão interrelacionadas e a pressão interna do alimento é maior do que a externa e também limita a penetração do óleo de fritura. Os principais parâmetros que influenciam a perda de água e o ganho de óleo são tempo e temperatura do



processo de fritura. Tem-se encontrado que, a temperatura não tem efeito significativo entre 150 e 180°C e, em geral, a alta temperatura diminui a absorção de óleo na superfície e, o contrário, um excesso de absorção pode ser resultado de baixas temperaturas de fritura (Dobarganes et al., 2000).

Além disso, a perda de água e a absorção do óleo dependem do alimento e do óleo de fritura. Em relação ao alimento, muitas variáveis afetam a composição final do produto frito. Entre elas, a composição do alimento, ou seja, estrutura da superfície, umidade, teor lipídico, forma do produto, relação superfície/volume, porosidade e tratamento pré-fritura. Como exemplo, em um alimento isento de gordura, como as batatas, a absorção de óleo e a perda de umidade dependem da gravidade específica da batata, ou seja, o ganho de óleo diminui quando a gravidade específica aumenta; como também a alta relação superfície/volume exposta ao meio de fritura aumenta a absorção de óleo. Por outro lado, muitos alimentos são submetidos à fritura após a modificação da superfície quando coberta por farinha, a qual modifica a perda de água e trocas lipídicas em alimentos gordurosos. Pequenas mudanças na composição da camada externa também têm sido relatadas por serem essenciais para o controle da absorção de óleo. Em conclusão, há muitas variáveis de controle que afetam o teor lipídico dos alimentos fritos (Dobarganes et al., 2000).

A influência do óleo ou gordura é menor do que a do alimento. Em geral, a absorção de óleo depende mais da qualidade inicial do óleo de fritura do que do tipo de óleo ou gordura utilizados em frituras. A influência da qualidade do óleo é atribuída à formação de compostos de degradação, os quais aumentam a



polaridade do meio de fritura. Por outro lado, a viscosidade do óleo aumenta, o que contribui para aumentar a quantidade de óleo na superfície do alimento e, ainda, a tensão interfacial entre o alimento e o óleo poderá diminuir, facilitando assim, a absorção de óleo (Dobarganes et al., 2000).

Alimentos com elevado conteúdo inicial de gordura não absorvem óleo durante a fritura. Por outro lado, a gordura do alimento é transferida para dentro do óleo. Segundo Paul & Mittal (1997), os fatores importantes que afetam a absorção do óleo no alimento são explicados a seguir:

a) Forma geométrica do alimento: a forma geométrica, ou seja, a razão superfície da área do alimento pelo seu volume tem um papel importante na absorção do óleo. Por exemplo, em experimentos concluídos por Guillaumin (1988) a batata palito continha, em média apenas 13,5% de óleo, ao passo que a batata frita *chips* continha 40% de óleo, porque a superfície de área da batata *chips* era 10 a 15 vezes maior que a batata palito para o mesmo volume.

b) Viscosidade do óleo de fritura: a viscosidade do óleo de fritura é um importante fator que determina o volume total de óleo aderido na cavidade da superfície do produto frito. Viscosidades mais altas fornecem um grande volume de óleo no alimento frito.



c) Tipo de alimento: as propriedades como textura, porosidade, tamanho e orientação dos espaços de capilaridade são diferentes de um alimento para outro. Isso faz com que a penetração do óleo difira de um alimento para outro.

d) Gravidade específica do alimento: geralmente, a absorção do óleo diminui com o aumento da gravidade específica do alimento. Um aumento na gravidade específica geralmente significa um aumento no conteúdo de umidade. Alto teor de umidade produz grande quantidade de vapor, o qual reduz o tempo de contato do óleo com o alimento.

e) Temperatura de fritura: Varela (1989) estabeleceu que a temperatura do óleo de fritura na faixa de 150 a 180°C não tem efeito significativo na absorção de óleo pelo alimento. A absorção diminui com temperaturas mais altas, ou seja, na faixa de 180 a 200°C. Entretanto, este intervalo de temperatura não é usualmente aceito nas operações de fritura.

f) Tempo de fritura: a absorção de óleo pelo alimento aumenta com longas durações no processo de fritura. Essa absorção excessiva de óleo que ocorre com o aumento do tempo de fritura é causada pela produção de surfactantes, os quais reduzem a tensão superficial entre o óleo e a água, favorecendo o contato entre o óleo e o alimento (Aguilera, 1997).



g) Qualidade da composição do óleo: Varela (1980) verificou que ao fritar batatas com óleo de soja, a absorção inicial é maior neste óleo do que em óleo de oliva; e que, quando o alimento está totalmente pronto, com a máxima perda de água, o óleo de oliva apresenta uma maior absorção. É importante destacar também, que a troca de óleo não só resulta na produção de compostos de degradação térmica e incorporação de compostos extraídos do produto, como também, na produção de surfactantes. Estes produtos reduzem a tensão superficial entre o óleo e a água, favorecendo o contato entre o óleo e o alimento. Isto causa uma absorção excessiva de óleo e maior transferência de calor que conduz ao escurecimento da superfície do produto.

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, enunciados 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, isto é, o óleo, é um material não aquoso, enquanto o alimento pode ser considerado quase que totalmente composto por água. Água e óleo são imiscíveis.
- Para que a fritura ou cozimento ocorra, o 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, a absorção de oxigênio na interface óleo/ ar e suas alterações térmicas e hidrolíticas contribuem para que o óleo se altere de um meio onde tinha praticamente triglicerídios 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 que 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), fosfolipídios (lecitina), sais orgânicos ($\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), mono e diglicerídios e polímeros (Blumenthal & Stier, 1991).



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.



4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Amostras

Para o estudo do comportamento físico-químico dos óleos vegetais em frituras descontínuas, optou-se pela escolha de dois níveis de insaturação, ou seja, óleo de soja refinado (OSR), que possui como antioxidante ácido cítrico e gordura vegetal hidrogenada (GVH) preparada com óleo de soja e/ou algodão e/ou babaçu e/ou palma e/ou palmiste, que possui como antioxidantes ácido cítrico e terc-butil hidroquinona e, dimetilpolisiloxano como antiespumante, provenientes da Cargill Agrícola S.A., Mairinque-SP.

4.2. Processo de fritura

Os ensaios de fritura descontínua de batatas, com óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, foram conduzidos em uma fritadeira doméstica comercial, com capacidade de três litros. As temperaturas utilizadas foram 170 e 180°C. Quinze lotes, cada um com aproximadamente 500 gramas de batatas da variedade "binje", cortadas em fatias foram fritos por um período de oito minutos para cada lote. Foram empregados intervalos de 25 minutos entre cada operação de fritura, sendo que cinco minutos foram utilizados para o reaquecimento do óleo antes de reiniciar cada fritura. O óleo foi aquecido por um período aproximado de 7,5 horas empregando reposição de óleo fresco após cada operação de fritura.



Três litros de óleo foram colocados na fritadeira e submetidos ao aquecimento por um período de 10 minutos antes de iniciar as frituras. Ao término da última fritura, ou seja, após 7,5 horas de alteração, o sistema de aquecimento foi desligado.

Após a fritura de cada lote de batatas, amostras de óleo foram tomadas a diferentes intervalos de tempo (0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas), ou seja, após a primeira, sétima, décima primeira e décima quinta frituras, onde foram coletadas em recipientes de vidro âmbar e, em seguida, armazenadas em *freezer* à temperatura de, aproximadamente, -20°C para evitar posteriores alterações oxidativas incontroláveis. As amostras foram descongeladas apenas no momento das análises.

As batatas foram descascadas, cortadas automaticamente em fatias (0,2 - 0,3 cm de espessura), submersas em água até o momento da fritura, escorridas e pesadas antes e após cada processo de fritura. Em seguida, foram embaladas com folha de alumínio e estocadas em *freezer* a -20°C até o momento das análises.

Para o estudo da difusividade, as frituras foram realizadas em condições idênticas ao processo descrito anteriormente. Durante o processo de fritura de cada lote, correspondente a oito minutos, foram retiradas amostras de batatas em intervalos de dois minutos.



4.3. Determinações analíticas

4.3.1. Determinação da composição em ácidos graxos majoritários

A composição em ácidos graxos para as amostras de óleo de soja refinado, expressa em porcentagem, foi determinada através de cromatografia em fase gasosa utilizando-se cromatógrafo gasoso GC 3380 - Varian com detector de ionização de chama, temperatura de 260°C; coluna capilar modelo VA-WAX, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, filme propileno glicol (0,25 µm); temperatura programada de 200-240°C e hidrogênio como gás de arraste.

4.3.2. Determinação de ácidos graxos livres

Denomina-se "grau de acidez" à porcentagem de ácidos graxos livres que contém um óleo, expressos como ácido oléico. Foi utilizado o método AOCS Ca 5a-40 (1988). As análises foram realizadas em triplicata.

O grau de acidez foi calculado utilizando a seguinte expressão:

$$\text{Grau de acidez} = \frac{28,2 \cdot V \cdot N}{P} (\%)$$

sendo: V, volume de NaOH gasto em mililitros; N, normalidade exata da base e P, peso da amostra em gramas. O experimento foi realizado em triplicata.

4.3.3. Determinação do índice de peróxidos

Denomina-se índice de peróxidos aos milequivalentes de oxigênio ativo contidos em um kilograma de óleo, calculados a partir do iodo



liberado do iodeto de potássio, operando nas condições indicadas no método proposto pela AOCS Cd 8-53 (1988). As análises foram realizadas em triplicata.

A determinação dos resultados realizou-se a partir da seguinte expressão:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{1000 \cdot V \cdot N}{P} \quad (\text{meq O}_2/\text{kg óleo})$$

sendo: V, volume de Na_2SO_3 gasto em mililitros; N, normalidade exata da solução de Na_2SO_3 e; P, peso da amostra em gramas. Foi conduzido, paralelamente, um ensaio em branco.

4.3.4. Determinação do índice de refração

O índice de refração em óleos é característico para cada tipo de óleo, ou seja, está intimamente relacionado com o seu grau de saturação, mas é afetado por outros fatores tais como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Foi empregado o método proposto pela AOCS Cc 7-25 (1988), mediante Refratômetro de Abbé (40°C). As análises foram realizadas em triplicata.

4.3.5. Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada a $40 \pm 1^\circ\text{C}$, utilizando um Reômetro Rotacional de Cilindros Concêntricos com Sistema "Searle", seguindo o método clássico proposto por Krieger & Elrod (1953).



4.3.6. Determinação quantitativa dos compostos polares totais

Foi aplicado o método cromatográfico proposto pela IUPAC (Waltking & Wessels, 1981) com uma pequena modificação: o uso de hexano:éter etílico 90:10, ao invés de 87:13, para produzir uma melhor separação da fração não polar (Dobarganes et al., 1984). As análises foram realizadas em triplicata.

O método consiste na separação de 1 grama de óleo em uma coluna de sílica sob condições padrão. A eluição é realizada com uma mistura de hexano:éter (90:10) e os triglicerídios não alterados são obtidos. Na eluição final com éter etílico, os compostos polares são coletados e as duas frações são determinadas gravimetricamente.

A utilização da cromatografia em coluna permite a separação de duas frações, a primeira contendo a parte do óleo que não sofreu alterações físico-químicas, os triglicerídios (porção apolar); enquanto na outra, se concentram os produtos de degradação do óleo, constituída de triglicerídios oxidados, polímeros, dímeros, diglicerídios e ácidos graxos livres (porção polar). A diferença de polaridade entre ambos os grupos de compostos constitui a base desta separação (Waltking & Wessels, 1981).

O teor de triglicerídios não alterados, mg/g de óleo, foi calculado pela fórmula:

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

onde,

TGNA: triglicerídios não alterados,

m_1 : massa em gramas da fração não polar,



m: massa em gramas da amostra adicionada à coluna.

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

$$\text{Fração polar} = 100 - \text{TGNA}$$

4.3.7. Determinação da umidade e do teor lipídico

A percentagem de umidade do produto frito foi obtida através da relação entre o peso de água eliminada do produto pelo peso da amostra total, conforme método AOAC (1990).

Para a determinação do teor de lipídios foi utilizado o método Soxhlet descrito pela AENOR-UNE 55.062 (1991), expresso em porcentagem, determinado de acordo com o equipamento de extração de gordura, modelo MA 491 da marca Marconi.

4.3.8. Análise sensorial

As amostras de batatas fritas foram provenientes de frituras com óleo novo (Fritura 1) e com óleo obtido após 7,5 horas de aquecimento (Fritura 16), realizadas com óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada às temperaturas de 170 e 180°C, perfazendo um total de oito tratamentos. As batatas foram descascadas, cortadas em fatias (0,2 - 0,3 cm de espessura), submersas em água até o momento da fritura. Para cada tratamento estudado, cerca de 500 gramas de batatas foram fritas por um período de oito minutos. As frituras foram conduzidas em dois



dias consecutivos, sendo realizadas quatro frituras por dia, escolhidas aleatoriamente. As quatro frituras foram conduzidas, para cada dia, na parte da manhã; enquanto que, na parte da tarde foram realizadas as análises sensoriais das batatas fritas. A partir das 16:00 horas, 17 provadores receberam grupos de quatro amostras colocadas em pratos devidamente codificados, com números aleatórios de três dígitos. Todas as amostras foram apresentadas em condições similares de tal forma que os provadores não conhecessem as diferenças entre elas.

Foi utilizada uma Escala Hedônica, que variou de "Desgostei muitíssimo" a "Gostei muitíssimo", enumerada de 1 a 9, respectivamente, onde os provadores assinalavam na ficha apresentada (Anexo 5), a sua opinião sobre o quanto gostou ou desgostou da amostra (Moraes, 1988). Os resultados foram convertidos em números e analisados estatisticamente por análise de variância.

4.3.9. Determinação da difusividade

A resistência à transferência de óleo na fritura de batatas é devido à resistência interna difusiva e à resistência superficial. Neste estudo foi desprezada a resistência superficial e a difusão de óleo foi determinada pela segunda lei de Fick da difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ap} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

D_{ap} = difusividade aparente (m^2/s),

C = concentração de óleo em qualquer posição da batata,



t = tempo (s),

x, y e z = posição da batata onde a concentração de óleo é C .

Newman (1931) resolveu esta equação para uma placa infinita na forma de perfis de concentração em função da posição e do tempo (posições laterais da placa muito grandes comparadas com a espessura da placa), com o coeficiente de difusão aparente independente da concentração, considerando desprezível a resistência externa, conforme equação 2.

$$\frac{C(t) - C_f}{C_o - C_f} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\omega} t}{4 x^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 D_{\omega} t}{4 x^2}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{25\pi^2 D_{\omega} t}{4 x^2}\right) + \dots \right\} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

$C(t)$ = concentração de óleo no tempo t ,

C_f = concentração final de óleo,

C_o = concentração inicial de óleo,

x = espessura da batata (m).

5. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para os estudos da fritura descontínua com reposição de óleo novo foi incluída a avaliação geral das variáveis mais importantes no processo. Foram estabelecidos os seguintes fatores: Tipos de Óleo (OSR e GVH), Temperaturas (170 e 180°C) e Intervalos de Fritura (0; 0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas). Neste trabalho, os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância para determinar a influência das variáveis sobre a alteração dos óleos a elevadas temperaturas, em triplicata. O experimento foi realizado em um esquema fatorial 2x2x5 com dois Tipos de Óleo (óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada), duas Temperaturas (170 e 180°C) e cinco Tempos de Fritura (0; 0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas), no delineamento inteiramente casualizado. A Tabela 7 apresenta o esquema da análise de variância.

Tabela 7- Esquema de análise de variância para as determinações analíticas.

Causas de Variação	Grau de Liberdade
Tipos de Óleo	1
Temperaturas	1
Tempos de Fritura	4
Tipos de Óleo x Temperaturas	1
Tipos de Óleo x Tempos de Fritura	4
Temperatura x Tempos de Fritura	4
Tipos de Óleo x Temperatura x Tempos de Fritura	4
(Tratamentos)	(19)
Resíduo	40
Total	59

As respostas dos provadores foram convertidas em números e submetidas à análise de variância, no delineamento em blocos casualizados. O experimento foi realizado em um esquema fatorial $2 \times 2 \times 2$ com dois Tipos de Óleo (óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada), duas Temperaturas (170 e 180°C) e dois Tempos de Fritura (0,5 e 7,5 horas), com 17 provadores. A Tabela 8, apresenta o modelo do delineamento em blocos casualizados, com 17 provadores (blocos). As análises de variância e os coeficientes de correlação foram obtidos através do programa ESTAT.

Tabela 8- Esquema de análise de variância para a análise sensorial.

Causas de Variação	Grau de Liberdade
Tipos de Óleo	1
Temperaturas	1
Tempos de Fritura	1
Tipos de Óleo x Temperaturas	1
Tipos de Óleo x Tempos de Fritura	1
Temperatura x Tempos de Fritura	1
Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura	1
(Tratamentos)	(7)
Blocos	16
Resíduo	112
Total	135

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Composição em ácidos graxos majoritários

Em relação ao nível de alteração dos óleos e gorduras é interessante, ao estudar o comportamento do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada durante a fritura de batatas, verificar as possibilidades que as análises dos ácidos graxos oferecem em relação à alteração, determinando a perda real de cada ácido graxo durante o processo de fritura do alimento fresco.

Os ácidos graxos estão apresentados utilizando as seguintes abreviações: Ácido Palmítico, $C_{16:0}$; Ácido Estearico, $C_{18:0}$; Ácido Oléico, $C_{18:1}$; Ácido Linoléico $C_{18:2}$ e Ácido Linolênico $C_{18:3}$.

A Tabela 9 mostra a variação ocorrida na composição percentual em ácidos graxos do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada. As determinações foram realizadas nas amostras originais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada e nas amostras após a décima quinta fritura, ou seja, após 7,5 horas de aquecimento às temperaturas de 170 e 180°C para o óleo de soja refinado. A linha correspondente a "outros" são aqueles ácidos graxos cuja concentração não supera 1% na amostra.

A composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada mostra que existem diferenças entre eles. Enquanto o óleo de soja refinado apresenta maiores valores de ácidos poliinsaturados nas duas temperaturas e nos dois tempos de fritura, ou seja, em torno de 60 a 63%, a gordura vegetal hidrogenada apresenta, em média, valores bem inferiores destes ácidos, cerca



de 15%. Por outro lado, a gordura vegetal hidrogenada apresentou valores superiores de ácidos graxos saturados (18,4%) quando comparada com o óleo de soja refinado (cerca de 15%) e; também, de ácidos graxos monoinsaturados, ou seja, 65,7 e 23,9% para a gordura vegetal hidrogenada e óleo de soja refinado, respectivamente (Tabela 9).

Tabela 9- Composição em ácidos graxos majoritários do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada, utilizados em frituras de batatas *chips*.

Composição em ácidos graxos (%)	OSR Original	OSR/170°C Fritura 15	OSR/180°C Fritura 15	GVH Original
C _{16:0}	11,42	11,44	11,68	11,48
C _{18:0}	3,26	3,37	3,70	6,91
C _{18:1 trans}	-	-	-	26,36
C _{18:1 cis}	22,18	22,76	23,95	39,35
C _{18:2 trans}	-	-	-	7,63
C _{18:2 cis}	56,24	56,97	55,49	7,57
C _{18:3 cis}	6,90	5,47	5,19	-
Outros	-	-	-	1,36

OSR - Óleo de Soja Refinado; GVH - Gordura Vegetal Hidrogenada.

Para o óleo de soja refinado observa-se que à medida que aumenta o número de frituras, a porcentagem de ácido linoléico tende a aumentar na temperatura de 170°C e diminuir na temperatura de 180°C. O ácido oléico tende a aumentar durante a fritura, bem como verifica-se um pequeno aumento percentual dos ácidos graxos saturados. Estes resultados coincidem com os encontrados por

outros autores que relataram que o aumento do grau de saturação de óleos aumenta à medida que se aumenta o número de frituras (Al Kahtani, 1993; Pozo-Díez, 1995).

A alteração do óleo de soja refinado é influenciada pela quantidade de ácidos graxos mais insaturados presentes na amostra, sendo a perda de ácido linolênico entre 20 - 25%. A perda dos ácidos graxos insaturados depende não somente do ácido mais insaturado como também da concentração inicial do ácido graxo. No caso do ácido linoléico, a perda foi de 1,3% da amostra original para a amostra final do óleo de soja refinado à temperatura de 180°C.

O ácido palmítico do óleo de soja refinado se mantém praticamente constante e o ácido esteárico apresenta um ligeiro aumento com o tempo e temperatura de fritura. Alguns autores consideram que o aumento do ácido esteárico é difícil de se explicar e consideram que seja devido a uma cinética de penetração do diferentes ácidos graxos na fritura de alimentos (Pozo-Díez, 1995).

A Legislação do Chile, França e Bélgica tem a mesma restrição para o teor de ácido linolênico, ou seja, óleos vegetais com mais de 2% não são permitidos em frituras, pois mostram uma rápida formação de monômeros cíclicos, os quais são considerados compostos de riscos do ponto de visto fisiológico. O óleo de soja refinado apresentou um teor de ácido linolênico entre 5,2 a 6,9%, o que mostra não ser apropriado para ser usado em fritura intermitente.

Nos últimos anos foram descritos efeitos nutricionais adversos dos isômeros *trans* na dieta. Estes tipos de isômeros são produzidos, fundamentalmente, na hidrogenação de óleos vegetais.



Em estudos realizados com frituras de batatas por Pozo-Díez (1995), observou-se que à medida que se aumenta o tempo de fritura, verificou-se a presença de isômeros *trans* do ácido oléico nos óleos vegetais empregados relacionados com a alteração térmica do óleo.

O óleo de soja refinado contém como antioxidante ácido cítrico. Já a gordura vegetal hidrogenada, contém ácido cítrico e terc-butil hidroquinona como antioxidantes e, dimetilpolisiloxano como antiespumante para inibir oxidação devido à estocagem e aquecimento. Há evidências que os antioxidantes fornecem proteção aos óleos durante o aquecimento, mas não previnem a deterioração dos óleos durante a fritura (Jorge, 1996).

6.2. Medidas das alterações físico-químicas

A avaliação da alteração e a identificação dos compostos que são formados durante a fritura de alimentos é de grande importância e interesse, não só para pesquisadores, como também para consumidores, indústrias de alimentos e Serviços de Inspeção Sanitária (Pozo-Díez, 1995).

Tendo em vista que a maioria dos estabelecimentos comerciais não dispõe de laboratórios e de pessoal especializados em análises de óleos de fritura, baseia-se em análises subjetivas, as quais consistem em observar a formação de espumas, o aumento da viscosidade e densidade, relacionado com a presença de compostos de polimerização e surfactantes; as mudanças nas propriedades organolépticas caracterizadas pelo desenvolvimento de odores e sabores típicos de óleos aquecidos a altas temperaturas ou dos alimentos neles fritos e; finalmente, pelo



escurecimento, atribuído à presença de compostos não polares dos alimentos solubilizados no óleo (Dobarganes & Márquez-Ruiz, 1995).

Alguns pesquisadores têm utilizado de métodos analíticos para medir as alterações ocorridas em óleos e gorduras de fritura, uma vez que apresentam como características a fácil e rápida realização analítica, não exigindo equipamentos custosos ou de difícil manuseio. Levando em consideração o exposto, alguns valores são recomendados como limites para o descarte dos óleos e gorduras de frituras quando são utilizados métodos analíticos simples. Para compostos polares totais, existem regulamentações que estipulam valores de descarte de 24 a 27%; para ácidos graxos livres, valores de 1 a 2,5%; índice de peróxidos, valores acima de 10 meq/kg de amostra; diminuição do índice de iodo de 16 g I₂/100 g em relação ao índice de iodo do óleo fresco; diminuição do ponto de fumaça de 50°C em relação ao ponto de fumaça do óleo fresco, etc, (Monferrer & Villalta, 1993; Firestone et al., 1991). Diante destas recomendações, aconselha-se do ponto de vista prático, combinar pelo menos três provas simples para estabelecer o ponto de descarte dos óleos.

Na Tabela 10 estão incluídos os resultados obtidos das características físico-químicas do óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada utilizados em frituras de batatas *chips*, às temperaturas de 170 e 180°C.

Para avaliar os efeitos das variáveis: tipo de óleo, temperatura e tempo de fritura no óleo de soja refinado e na gordura vegetal hidrogenada, foram utilizados os seguintes métodos analíticos: compostos polares totais (%), determinações de ácidos graxos livres (%), índice de peróxidos (meq/kg), índice

Tabela 10- Resultados médios das características físico-químicas do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada, utilizados em frituras de batatas *chips*, às temperaturas de 170 e 180°C.

Amostras	Tempo (horas)	Compostos Polares (%)	Ác. Graxos Livres (%)	Índice de Peróxidos (meq/kg)	Índice de Refração (40°C)	Viscosidade (mPa.s)
OSR/170°C						
Óleo original	0	6,3	0,06	0,5	1,4667	29,0
Fritura 1	0,5	7,8	0,06	10,6	1,4671	29,0
Fritura 7	3,5	11,2	0,09	19,2	1,4672	30,1
Fritura 11	5,5	13,9	0,13	18,1	1,4679	32,6
Fritura 15	7,5	15,0	0,19	15,2	1,4679	33,1
OSR/180°C						
Óleo original	0	6,3	0,06	0,5	1,4667	29,0
Fritura 1	0,5	8,0	0,06	10,7	1,4678	29,5
Fritura 7	3,5	12,3	0,06	14,9	1,4678	31,1
Fritura 11	5,5	13,9	0,06	15,1	1,4679	31,8
Fritura 15	7,5	15,3	0,09	14,7	1,4679	33,3
GVH/170°C						
Óleo original	0	5,7	0,06	0,5	1,4619	38,0
Fritura 1	0,5	6,6	0,06	0,8	1,4620	38,4
Fritura 7	3,5	5,9	0,08	2,1	1,4621	38,1
Fritura 11	5,5	5,6	0,11	2,8	1,4621	38,4
Fritura 15	7,5	7,2	0,11	3,3	1,4621	38,4
GVH/180°C						
Óleo original	0	5,7	0,06	0,5	1,4619	38,0
Fritura 1	0,5	5,8	0,06	0,3	1,4621	38,3
Fritura 7	3,5	6,1	0,06	2,1	1,4621	39,0
Fritura 11	5,5	6,1	0,06	2,2	1,4622	39,0
Fritura 15	7,5	6,0	0,09	2,3	1,4621	40,0

OSR - Óleo de Soja Refinado; GVH - Gordura Vegetal Hidrogenada.

de refração (40°C) e viscosidade (mPa.s) para as amostras originais que servem de comparação inicial para os resultados das demais amostras, obtidas durante o processo de fritura. Os resultados das amostras iniciais para o óleo de soja refinado, encontram-se dentro dos padrões estabelecidos para óleos refinados (Brasil, 1999). Na Tabela 10, além dos resultados para as amostras originais estão incluídos também, os resultados das amostras alteradas após primeira, sétima, décima primeira e décima quinta frituras de batatas, as quais correspondem a 0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas de aquecimento, respectivamente.

O número de frituras foi selecionado, levando-se em consideração os valores das variáveis tipo de óleo e temperatura, com o objetivo de se obter alterações similares às que se encontram ocasionalmente nos óleos de fritura.

6.2.1. Compostos polares totais

Entende-se por compostos polares todos aqueles que têm uma polaridade maior que os triglicerídios e que correspondem aos compostos de alteração não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica. Portanto, o objetivo da determinação dos compostos polares é separar a amostra de óleo, com base em sua diferente polaridade, utilizando a cromatografia de adsorção, em duas frações. Uma fração, a fração não polar, contém a gordura que permanece sem alterar ou triglicerídios não alterados e, na segunda fração ou fração polar, se concentram os compostos de degradação ou compostos polares. O que dá idéia do nível global de alteração ou da alteração total produzida pelas diferentes variáveis envolvidas neste processo (Pozo-Díez, 1995).



Entre os compostos polares encontram-se os diglicerídios e ácidos graxos originados por hidrólise e como é sabido, a alteração hidrolítica não está relacionada com o grau de insaturação, apesar de não apresentarem grupos acila alterados, têm-se uma polaridade superior aos triglicerídios não alterados e, portanto, são quantificados nos compostos polares. Assim, as alterações oxidativas e térmica ocorrem nos grupos acila incluídos nos triglicerídios e a quantificação de compostos polares não diferencia entre moléculas que contêm três, dois ou um grupo alterado, ou seja, que nesta alteração, para cada molécula separada como alterada podem existir até dois grupos sem alterar. Dada a alta concentração de ácidos poliinsaturados no óleo de soja refinado e, portanto, de triglicerídios poliinsaturados, a média dos grupos acila alterados por molécula de triglicerídio poderia ser mais elevada do que na gordura vegetal hidrogenada (Pozo-Díez, 1995).

O aparecimento do método de determinação de compostos polares proposto pela IUPAC como método padrão para gorduras de fritura (Waltking & Wessels, 1981), tem sido, sem dúvida nenhuma, de grande valia para a melhoria nas análises das gorduras aquecidas. Sua simplicidade, reprodutibilidade, precisão da determinação gravimétrica e a possibilidade de comprovar a eficiência da separação produzida, juntamente como base do método, tem contribuído para seu uso generalizado tanto na pesquisa, como no controle de qualidade em laboratório. A determinação da quantidade total dos produtos de alteração, originados como consequência do processo, constitui a base das limitações de uso dos óleos existentes em muitos países europeus, estabelecida em torno de 24 - 27% de compostos polares (Firestone et al., 1991).



De acordo com os resultados obtidos na Tabela 10 para compostos polares totais observa-se primeiramente que os resultados das amostras iniciais para o óleo de soja refinado, encontram-se dentro dos limites estabelecidos para óleos refinados. Segundo Lumley (1988) o conteúdo de compostos polares totais em um óleo novo, deve oscilar entre 0,4 a 6,4%.

O Anexo 1 apresenta a análise de variância para a determinação dos compostos polares totais, utilizando-se os valores obtidos ao longo do período de aquecimento de 7,5 horas.

Como observado no Anexo 1, o teste F foi não significativo ($P > 0,05$) para o efeito das temperaturas sobre os compostos polares totais.

Como o fator Temperatura não está envolvido em qualquer interação significativa, pode-se considerar as médias das duas temperaturas:

$$T_1 (170^{\circ}\text{C}) = 8,55$$

$$T_2 (180^{\circ}\text{C}) = 8,58$$

Ocorreu interação significativa ($P < 0,01$) apenas entre os fatores: Tipos de Óleo e Tempos de Fritura. Então, os efeitos dos diferentes Tipos de Óleos dependem dos Tempos de Fritura utilizados e os efeitos dos Tempos de Frituras, dependem dos Tipos de Óleo utilizados. Dessa forma, procedeu-se o desdobramento dessa interação e o resultado encontra-se na Tabela 11.

Observa-se para o óleo de soja refinado, que os valores aumentaram ao longo do tempo de fritura. Os Tempos de Fritura F_0 e F_1 não diferiram significativamente, o mesmo acontecendo com os Tempos de Fritura 11 e 15. É importante salientar que na Fritura 7 o aumento foi bem mais elevado, devido ao maior intervalo de tempo, ou seja, da Fritura 1 para a Fritura 7, o

Tabela 11- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Tempos de Fritura para os dados de compostos polares totais.

Tipos de Óleo	Tempos de Fritura				
	F ₀	F ₁	F ₇	F ₁₁	F ₁₅
OSR	6,33cA	7,88cA	11,73bA	13,90aA	15,12aA
GVH	6,07aA	6,25aB	6,00aB	5,80aB	6,58aB

a, b, c (linha) - em cada tipo de óleo, médias dos tempos de fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey;

A, B (coluna) - em cada tempo de fritura, médias dos tipos de óleo seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

intervalo foi de três horas de aquecimento; enquanto nas frituras seguintes, o intervalo entre frituras foi de apenas duas horas. Já, para a gordura vegetal hidrogenada, durante o processo de fritura, os valores para os compostos polares totais não diferiram entre si.

Em relação aos óleos usados, verifica-se, ao longo do processo de fritura, que o óleo de soja refinado apresenta maiores alterações em relação a gordura vegetal hidrogenada. Conforme Tabela 11, somente na Fritura 0 os óleos não diferiram estatisticamente entre si e que na Fritura 15 (7,5 horas de aquecimento) o óleo de soja refinado apresentou uma alteração duas vezes maior em relação a gordura vegetal hidrogenada. Este fato pode estar atribuído ao grau de insaturação, como observado na Tabela 9, que é um fator que acelera reações termoxidativas no óleo de fritura e, conseqüentemente, aumenta a sua alteração.

Considerando que o limite de descarte para óleos de fritura exigido pela legislação é de 24 - 27% para compostos polares totais, o óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, apresentaram valores bem abaixo deste limite, o que

pode ser devido à baixa relação superfície/volume, ou seja, $0,2 \text{ cm}^{-1}$ e também à reposição constante de óleo novo empregado neste processo.

Masson et al. (1997), estudando sobre o comportamento dos óleos poliinsaturados obtidos de estabelecimentos comerciais, também obtiveram baixos resultados para os compostos polares totais. Segundo estes autores, é possível que a quantidade de óleo que incorpora na batata durante a fritura seja superior a de outros produtos fritos e isso origine uma maior velocidade de reposição de óleo fresco que, por sua vez, contribui para diminuir a degradação do óleo. Já, por outro lado, experiências de frituras realizadas em laboratórios, com e sem adição de óleo novo, dão como resultados uma alteração maior quando existe reposição, o que se atribui ao efeito catalítico dos produtos de alteração presentes nos óleos usados (Jorge, 1997).

Warner et al. (1997), analisando o efeito da composição dos ácidos graxos dos óleos de algodão e girassol com alto oléico na fritura de batatas *chips* e palito, observaram que a deterioração dos óleos usados para a fritura de batatas *chips* foi bem menor do que a dos óleos usados na fritura de batatas tipo palito o que pode estar relacionado com a grande reposição de óleo na fritura de batata *chips*.

Conclui-se que a alteração dos óleos está intimamente relacionada com seu grau de insaturação, ao afetar fundamentalmente os ácidos graxos insaturados.



6.2.2. Ácidos graxos livres

O Anexo 1 apresenta a análise de variância para a determinação de ácidos graxos livres.

Como observado no Anexo 1, o teste F foi não significativo ($P > 0,05$) para o efeito das Temperaturas sobre a percentagem de ácidos graxos livres.

Como o fator Temperatura não está envolvido em qualquer interação significativa, pode-se considerar as médias das duas temperaturas:

$$T_1 (170^{\circ}\text{C}) = 0,094$$

$$T_2 (180^{\circ}\text{C}) = 0,084$$

Ocorreu interação significativa ($P < 0,05$) entre os fatores: Tipos de Óleo e Tempos de Fritura. Então, os efeitos dos Tipos de Óleos dependem dos Tempos de Fritura utilizados e os efeitos dos Tempos de Frituras, dependem dos Tipos de Óleo utilizados. Dessa forma, tornou-se necessário o desdobramento dessa interação e o resultado encontra-se na Tabela 12.

Tabela 12- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Tempos de Fritura para os dados de ácidos graxos livres.

Tipos de Óleo	Tempos de Fritura				
	F ₀	F ₁	F ₇	F ₁₁	F ₁₅
OSR	0,060cA	0,077cA	0,093bcA	0,120bA	0,167aA
GVH	0,060bA	0,060bA	0,068abA	0,085abB	0,102aB

a, b, c (linha) - em cada tipo de óleo, médias dos tempos de fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey;

A, B (coluna) - em cada tempo de fritura, médias dos tipos de óleo seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

De acordo com a Tabela 12, os ácidos graxos livres aumentaram durante o processo indicando o desenvolvimento de reações hidrolíticas.

Em relação ao tempo de fritura, verifica-se para o óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada que, as Frituras 0 e 1 não diferiram entre si; enquanto nos outros Tempos de Fritura, os valores foram aumentando significativamente.

Em relação ao tipo de óleo, verifica-se que nas Frituras 0, 1 e 7 os valores de ácidos graxos livres não diferiram entre si para os dois tipos de óleo. Verifica-se também que o óleo de soja refinado apresentou maiores valores em relação a gordura vegetal hidrogenada. Este maior valor indica uma tendência a desenvolver alteração hidrolítica. Em geral, o aumento de ácidos graxos livres pode estar relacionado com a umidade das batatas frescas, mas outros fatores podem provocar alterações hidrolíticas dos triglicerídios.

Nenhuma amostra apresentou valores de ácidos graxos livres superior a 1%, valor este adotado por alguns países como máximo para a utilização de óleos de fritura. Deve-se salientar que a acidez livre 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 extraídos dos alimentos que estão sendo fritos (Masson et al., 1997).

Como observado também por Masson et al. (1997), os valores para a acidez livre foram, em geral, abaixo de 1%, o que indica um baixo nível de hidrólise.



Os ácidos graxos livres são produtos resultantes da hidrólise, ainda que pequenas quantidades possam ser produzidas por reações oxidativas. Alguns pesquisadores têm questionado sua importância no monitoramento da degradação de óleos, pois a porcentagem de ácidos graxos livres não pode se correlacionar com outros métodos de monitoramento da degradação de óleos. Ácidos graxos livres são moderadamente voláteis e uma quantidade desconhecida é perdida durante o aquecimento. Níveis moderados de ácidos graxos livres parecem não estar relacionados com a qualidade inferior do alimento e os ácidos graxos livres podem sofrer oxidação e serem convertidos em outros produtos que não são medidos por métodos de titulação (Tompkins & Perkins, 2000).

6.2.3. Índice de peróxidos

O Anexo 1 apresenta a análise de variância para a determinação do índice de peróxidos.

Como observado no Anexo 1, todos os efeitos principais e as interações foram significativos ($P < 0,01$). Então, foi necessário proceder o desdobramento da interação Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura (Anexos 2, 3 e 4).

Os resultados das médias do índice de peróxidos para cada combinação de Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13- Médias do índice de peróxidos, para cada combinação de Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura.

	OSR		GVH	
	170°C	180°C	170°C	180°C
Tempos de Fritura				
F ₀	0,47 eAα	0,47 cAα	0,47 cAα	0,47 bAα
F ₁	10,58 dAα	10,72 bAα	0,80 cAβ	0,33 bAβ
F ₇	19,01 aAα	14,87 aBα	2,06 bAβ	2,13 aAβ
F ₁₁	18,07 bAα	15,06 aBα	2,79 abAβ	2,24 aBβ
F ₁₅	15,25 cAα	14,70 aBα	3,26 aAβ	2,33 aBβ

a, b... - em cada coluna, médias dos tempos de fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey;

A, B - em cada linha, médias de temperaturas em cada tipo de óleo seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey;

α, β - em cada linha, médias de tipos de óleos em cada temperatura seguidas de mesma letra grega, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

Em relação aos resultados apresentados na Tabela 13, verifica-se que os índices de peróxidos para os diferentes Tempos de Fritura do óleo de soja refinado na temperatura de 170°C, apresentaram um comportamento instável, os quais decresceram devido provavelmente à formação de outros compostos. Para a temperatura de 180°C, as Frituras 7, 11 e 15 não diferiram estatisticamente entre si, o mesmo acontecendo para a gordura vegetal hidrogenada à temperatura de 180°C.

Para os óleos em cada Temperatura, observa-se que na temperatura de 170°C, os dois tipos de óleos não diferiram entre si. Já, para a temperatura de 180°C, observa-se que as amostras diferiram somente na Fritura 7.

Durante o processo de fritura, a gordura vegetal hidrogenada apresentou valores de índices de peróxidos bem menores em relação ao óleo de soja

refinado, o que pode estar atribuído ao seu grau de insaturação como observado na Tabela 9, ou seja, quanto maior o grau de insaturação, maior a alteração do óleo de fritura. Verifica-se também que somente na Fritura 0 o óleo de soja refinado e a gordura vegetal hidrogenada não diferiram significativamente entre si. Como observado na Tabela 10, em geral, os valores para o índice de peróxidos do óleo de soja refinado são superiores aos recomendados pelas regulamentações, que estipulam valores de descarte acima de 10 meq/kg. Segundo Frankel et al. (1985), a composição da gordura está diretamente relacionada com a suscetibilidade à oxidação e a velocidade de autooxidação dos três ácidos graxos constituintes da gordura, como o ácido oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico C(18:3), é proporcional a 1:40-50:100, no que se refere a absorção de oxigênio e a 1:12:25 quanto à formação de hidroperóxidos.

As alterações foram maiores na temperatura de 170°C para ambos os óleos do que na temperatura de 180°C. Em estudos realizados por Tyagi & Vasishtha (1996), constatou-se que quanto maior a temperatura de fritura, maior a tendência para a decomposição de peróxidos.

De acordo com alguns autores, 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 de oxidação secundária (Lima, 1994; Cuesta et al., 1991). Segundo estes autores, este índice aumenta no início do processo de fritura até que se chegue próximo a 20 horas de utilização de óleo e, a partir deste momento, começa diminuir. 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.

Em estudos realizados por Masson et al. (1999), empregando vários óleos vegetais, observaram-se resultados similares para os índices de peróxidos, confirmando mais uma vez que este não é um bom parâmetro para avaliar a deterioração do óleo pelo calor que, durante o aquecimento, a decomposição de hidroperóxidos é mais rápida do que seu acúmulo (Stevenson et al., 1984).

6.2.4. Índice de refração

O Anexo 1 apresenta a análise de variância para a determinação do índice de refração.

Como observado no Anexo 1, todos os efeitos principais e as interações foram significativos ($P < 0,01$). Então, tornou-se necessário fazer o desdobramento da interação Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura (Anexos 2, 3 e 4).

Os resultados das médias do índice de refração para cada combinação de Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura encontram-se na Tabela 14.

Em relação aos Tempos de Fritura, observa-se que para o óleo de soja refinado, na temperatura de 170°C, os valores aumentaram com as sucessivas frituras. Já, para o óleo de soja refinado, à temperatura de 180°C e para a gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C, nas Frituras 1, 7, 11 e 15, os



Tabela 14- Médias do índice de refração, para cada combinação de Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura.

	OSR		GVH	
	170°C	180°C	170°C	180°C
Tempos de Fritura				
F ₀	1,4667 cAα	1,4667 bAα	1,4619 bAβ	1,4619 bAβ
F ₁	1,4671 bBα	1,4678 aAα	1,4620 abAβ	1,4621 aAβ
F ₇	1,4672 bBα	1,4678 aAα	1,4621 aAβ	1,4621 aAβ
F ₁₁	1,4679 aAα	1,4679 aAα	1,4621 aAβ	1,4622 aAβ
F ₁₅	1,4679 aAα	1,4679 aAα	1,4621 aAβ	1,4621 aAβ

a, b, c - em cada coluna, médias dos tempos de fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey;

A, B - em cada linha, médias de temperaturas em cada tipo de óleo seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey;

α, β - em cada linha, médias de óleos em cada temperatura seguidas de mesma letra grega, não diferem entre si pelo teste de Tukey.

valores não diferiram entre si.

Observa-se que entre as Temperaturas, quase não houveram diferenças significativas entre elas, independentemente do tipo de óleo analisado. O óleo de soja refinado apresentou valores superiores aos da gordura vegetal hidrogenada.

De acordo com González-Quijano & Dobarganes (1988), as variações do índice de refração são paralelas à formação de polímeros nos óleos e gorduras aquecidos.

Em estudos realizados por Sánchez-Muniz et al. (1993) sobre frituras de batatas empregando óleo de girassol, compararam o grau de alteração do óleo do banho e o óleo extraído das batatas. Relataram que, para o índice de refração

do óleo do banho, não houve modificações significativas ao longo do tempo, não ocorrendo o mesmo para o óleo extraído das batatas. A comparação entre o óleo do banho e o extraído das batatas mostrou que este último foi o mais alterado.

Varela et al. (1983) em seus estudos sobre o comportamento de alguns óleos vegetais (soja, oliva e girassol) utilizados em frituras repetidas, observaram que os valores para o índice de refração não apresentaram alterações ao longo do processo de fritura. Segundo estes mesmos autores, em geral, este índice não varia quando as condições experimentais são mais brandas.

6.2.5. Viscosidade

Neste estudo, de acordo com a Tabela 10, observa-se que a viscosidade do óleo de soja refinado aumentou com o aumento do tempo de fritura, ou seja, de 29,0 mPa.s (amostra original) a 33,3 mPa.s (amostra final), independentemente das temperaturas utilizadas. Já, para a gordura vegetal hidrogenada, os valores para a viscosidade foram praticamente os mesmos, havendo uma alteração muito pequena na temperatura de 180°C, ou seja, de 38,0 a 40,0 mPa.s para as amostras original e final, respectivamente.

A gordura vegetal hidrogenada apresentou maiores valores em relação ao óleo de soja refinado. Para as amostras originais, os valores foram 38 mPa.s e 29 mPa.s para a gordura vegetal hidrogenada e óleo de soja refinado, respectivamente, podendo estar atribuído ao seu maior grau de saturação.



O aumento da viscosidade nos óleos poliinsaturados está relacionado com a formação de compostos de polimerização, os mais característicos entre os diferentes grupos originados no processo de fritura (Masson et al., 1997).

Lima (1994), em estudos sobre a avaliação da qualidade do óleo de soja, obtido de restaurante universitário, relatou que a viscosidade aumentou durante o processo de fritura. Segundo esta mesma autora, este comportamento, em geral, relaciona-se com a presença de polímeros, mas como o conteúdo de polímeros em seu estudo permaneceu constante, concluiu-se que o aumento da viscosidade deveu-se exclusivamente à incorporação de gorduras saturadas (de maior ponto de fusão), provenientes de alimentos fritos.

Miller et al. (1994), estudando a viscosidade em óleos vegetais (canola, milho, palma e soja) usados em frituras, constataram que o tempo e a temperatura de fritura afetaram significativamente a viscosidade dos óleos. Com a degradação do óleo, compostos como os polímeros de cadeia longa, formados pela degradação térmica ou compostos polares, produzidos por degradações oxidativas e hidrolíticas, os quais aumentam a viscosidade do óleo.

Segundo Che Man & Tan (1999), estudando o efeito de antioxidantes na qualidade de óleos de palma, relataram que a viscosidade aumentou ao longo do processo de fritura, sendo este aumento atribuído à polimerização, o qual resultou na formação de compostos com elevado peso molecular, isto é, pontes de carbono-carbono e/ou carbono-oxigênio-carbono entre ácidos graxos.

A análise de resultados obtidos por vários autores em processo de fritura indica que, em geral, os óleos apresentam aumento na acidez livre, no índice



de refração, na viscosidade e nos compostos polares totais em relação aos óleos que não foram aquecidos (Jorge, 1996; Malacrida & Jorge, 2001). O índice de peróxidos tem uma evolução bem irregular, apresentando períodos de alta e baixa concentrações com o decorrer do tempo de fritura (Dobarganes et al., 1988).

6.3. Correlações

A Tabela 15 apresenta os coeficientes de correlação linear entre o tempo de fritura e as determinações físico-químicas realizadas no óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C.

Dos resultados obtidos pela Tabela 15, observa-se que o óleo de soja refinado na temperatura de 170°C apresentou os melhores coeficientes de correlação entre o tempo de fritura e as determinações físico-químicas, indicando que o tempo favoreceu a degradação do óleo, justificando o aumento nas alterações medidas por estes métodos.

Os compostos polares totais com os tempos de fritura, apresentaram altos coeficientes de correlação para o óleo de soja refinado nas duas temperaturas (0,99 e 0,98). Para a gordura vegetal hidrogenada, as correlações foram não significativas, ou seja, 0,38 e 0,78 para as temperaturas de 170 e 180°C, respectivamente.

Para os ácidos graxos livres com os tempos de fritura, observa-se que as maiores correlações ocorreram na temperatura de 170°C para o óleo de soja refinado e para a gordura vegetal hidrogenada, ou seja, 0,97. Já, para a temperatura de 180°C as correlações não foram significativas.

Tabela 15- Coeficientes de correlação linear (r) entre o tempo de fritura (x) e as determinações físico-químicas (y) para as temperaturas de 170 e 180°C e as correspondentes equações lineares.

	OSR				GVH			
	170°C		180°C		170°C		180°C	
	r	Equação	r	Equação	r	Equação	r	Equação
CPT	0,99*	$y=6,90+1,16x$	0,98*	$y=7,15+1,18x$	0,38 ^{NS}		0,78 ^{NS}	
AGL	0,97*	$y=0,05+0,02x$	0,71 ^{NS}		0,97*	$y=0,06+0,01x$	0,71 ^{NS}	
IP	0,72 ^{NS}		0,76 ^{NS}		0,99*	$y=0,61+0,38x$	0,92*	$y=0,52+0,28x$
IR	0,94*	$y=1,47+1,54x$	0,66 ^{NS}		0,84 ^{NS}		0,63 ^{NS}	
V	0,97*	$y=28,74+0,59x$	0,99*	$y=29,10+0,54x$	0,53 ^{NS}		0,96*	$y=38,07+0,23x$

AGL: Ácidos Graxos Livres; IP: Índice de Peróxidos; CPT: Compostos Polares Totais; IR: Índice de Refração; V: Viscosidade

* Significativo ($P < 0,05$)

^{NS} Não Significativo ($P > 0,05$).



Para o índice de peróxidos com os tempos de fritura, observa-se que para o óleo de soja refinado, as correlações não foram significativas. Já, para a gordura vegetal hidrogenada, houveram boas correlações, ou seja, 0,99 e 0,92 para as temperaturas de 170 e 180°C, respectivamente.

Para o índice de refração, observa-se que somente na temperatura de 170°C para o óleo de soja refinado, houve uma boa correlação com o tempo, ou seja, 0,94. Já, para a temperatura de 180°C e para a gordura vegetal hidrogenada nas temperaturas de 170 e 180°C, os valores não foram significativos.

Em relação à viscosidade, observa-se boas correlações com os tempos de fritura, ou seja, 0,97 e 0,99 para o óleo de soja refinado às temperaturas de 170 e 180°C, respectivamente. A gordura vegetal hidrogenada à temperatura de 180°C também obteve bom coeficiente de correlação (0,96).

Masson et al. (1999), em estudos sobre a deterioração de gorduras obtidas de restaurantes e *fast foods*, relataram que os melhores coeficientes de correlação foram entre os compostos polares e viscosidade, compostos polares e dienos conjugados, compostos polares e polímeros para amostras de óleo de soja refinado, ou seja, 0,88, 0,87 e 0,94, respectivamente. Estes resultados indicam a relação existente entre deterioração total medida pelos compostos polares e os parâmetros relacionados com polimerização.

Pérez-Camino et al. (1987), estudando o comportamento de óleos de oliva e girassol em frituras domésticas, observaram que os coeficientes encontrados entre os compostos polares totais e os ácidos graxos livres foram baixos, ou seja, 0,80 para o óleo de oliva e 0,62 para o óleo de girassol. Em um estudo



similar realizado com amostras procedentes de fritadeiras industriais nas quais o produto a ser frito possuía um elevado teor de umidade, os coeficientes de correlação entre estes índices foram superiores a 0,90 devido ao desenvolvimento da alteração hidrolítica, confirmando a utilidade do índice de ácidos graxos livres como um método simples de controle. No entanto, em experiências onde o produto a ser frito é diversificado e o sistema de fritura muito diferente ao industrial, os coeficientes de correlação encontrados não permitem sugerir a utilização da acidez como método de controle da alteração e indicam a necessidade de utilizar métodos objetivos baseados na quantificação de compostos, quando se avalia a degradação nas gorduras de fritura de procedência desconhecida.

Malacrida & Jorge (2001), analisando as alterações do óleo de soja utilizado em frituras descontínuas de batatas *chips* à temperatura de 180°C e relações superfície/volume de 0,5 e 1,0 cm⁻¹, relataram que as determinações de ácidos graxos livres, compostos polares totais e o índice de refração foram bons indicadores do nível de alteração do óleo; enquanto os índices de peróxidos e de iodo não apresentaram bons coeficientes de correlação.

De acordo com Masson et al. (1997), os resultados de estudos prévios que estabelecem correlações entre métodos analíticos são pouco úteis para estabelecer conclusões de caráter geral. Assim, por exemplo, tem-se encontrado coeficientes de correlação entre a quantidade de compostos polares e a acidez livre tão variáveis como 0,33 (Pérez-Camino et al., 1988) e 0,92 (Smith et al., 1985). Há uma boa correlação geral entre ambos os métodos, o que não impede que se pode obter valores elevados dependendo das características das amostras. Isto é



demonstrado facilmente quando se conhece a origem dos óleos de fritura e que separam-se em grupos de maior homogeneidade. Partindo de um coeficiente de correlação baixo e sem significação estatística, é possível encontrar coeficientes elevados para diferentes grupos de amostras em que se dão valores mais restritos das variáveis do processo de fritura (Pérez-Camino et al., 1988).

6.4. Análise sensorial

A avaliação sensorial é feita através dos órgãos dos sentidos, principalmente do gosto, olfato e aparência, quando um alimento é ingerido. A complexa sensação, que resulta da interação de nossos sentidos, é usada para medir a qualidade do alimento em programas de controle de qualidade, onde uma equipe pode dar respostas que indicarão a preferência do consumidor, as diferenças e preferências entre as amostras, a seleção do melhor processo e a determinação do grau ou nível de qualidade do produto. A análise sensorial pode, ainda, auxiliar no desenvolvimento de novos produtos (Moraes, 1988).

A Tabela 16 apresenta as porcentagens de umidade e de teor lipídico de batatas fritas em óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C, empregadas na análise sensorial. Foram analisadas as batatas fritas com óleo novo (Fritura 1) e com o óleo obtido após 7,5 horas de aquecimento (Fritura 16), previamente armazenadas em *freezer*.

Das amostras analisadas, os resultados mostraram que a percentagem de umidade do produto frito com óleo de soja refinado variou de 5,7 a 19,9% e a umidade do produto frito com a gordura vegetal hidrogenada variou



Tabela 16- Determinações de umidade e teor lipídico de batatas fritas em óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C, em frituras descontínuas.

Amostras	Umidade (%)	Lipídios (%)
OSR/170°C		
Fritura 1	10,4	34,2
Fritura 16	19,9	39,6
OSR/180°C		
Fritura 1	5,7	33,7
Fritura 16	5,9	35,8
GVH/170°C		
Fritura 1	15,9	34,5
Fritura 16	18,3	38,9
GVH/180°C		
Fritura 1	8,9	32,8
Fritura 16	10,1	39,4

OSR: Óleo de Soja Refinado; GVH: Gordura Vegetal Hidrogenada.

de 8,9 a 18,3%, sendo que a gordura vegetal hidrogenada apresentou, em média, maiores teores de umidade, independentemente das temperaturas utilizadas. As amostras obtidas do processo a 170°C apresentaram maiores valores de umidade em relação àquelas obtidas a 180°C, independentemente do tipo de óleo utilizado. Em relação ao tempo de fritura, observa-se pela Tabela 16, que a Fritura 16 apresentou maior umidade em comparação com a Fritura 1, independentemente dos tipos de óleo e das temperaturas utilizados.

A absorção de óleo pelo alimento é influenciada por uma série de fatores que atuam sobre as velocidades de transferência de massa e energia entre o óleo e o alimento e são dependentes do próprio alimento, da gordura e das condições de fritura (Smith et al., 1985).

A percentagem de teor lipídico do produto frito com óleo de soja

refinado variou de 33,7 a 39,6%. Já, para a gordura vegetal hidrogenada a percentagem de teor lipídico variou de 32,8 a 39,4%, independentemente da temperatura utilizada. A gordura vegetal hidrogenada apresentou, em média, teor lipídico ligeiramente maior quando comparado com o óleo de soja refinado, independentemente das temperaturas e tempos de fritura utilizados. As amostras obtidas da temperatura de 170°C, apresentaram maiores valores de teor lipídico em relação às obtidas à temperatura de 180°C. Em relação ao tempo de fritura, observa-se que a Fritura 16 apresentou maior teor lipídico, independentemente dos tipos de óleo e temperaturas utilizados.

As amostras de batatas fritas com óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada foram avaliadas quanto à aceitação geral (sabor, textura e aparência) por um grupo de 17 provadores fixos não treinados, utilizando uma escala hedônica que variou de desgostei muitíssimo a gostei muitíssimo (Anexo 5), com o objetivo de conhecer a aceitação do produto frito nas diferentes condições de fritura.

O Anexo 6 apresenta a análise de variância da análise sensorial. Como observado no Anexo 6, não houve qualquer interação significativa, o que indica que os fatores: Tipos de Óleo, Temperaturas e Tempos de Fritura agem de modo independente sobre a aceitação geral.

A Tabela 17 apresenta as médias obtidas da análise sensorial, cujos resultados da Escala Hedônica foram convertidos em números com o objetivo de conhecer as amostras de maior aceitação pelos provadores.

Em relação aos Tipos de Óleo, observa-se pelo Anexo 6, que o teste F foi não significativo ($P > 0,05$). Logo, os dois Tipos de Óleo determinam a

Tabela 17- Média dos fatores para os dados de Aceitação Geral.

Fatores	Aceitação Geral
Tipos de Óleos	
Óleo de Soja Refinado	6,32a
Gordura Vegetal Hidrogenada	6,25a
Temperaturas	
T ₁ = 170°C	5,91b
T ₂ = 180°C	6,66a
Tempos de Fritura	
Fritura 1	6,76a
Fritura 16	5,81b

a, b - para cada fator, médias seguidas de mesma letra, não diferem entre si.

mesma preferência. Os provadores não diferiram os dois Tipos de Óleo (Tabela 17).

Para as Temperaturas, observa-se pelo Anexo 6, que o teste F foi significativo ($P < 0,05$). Logo, as duas Temperaturas apresentam diferenças quanto à preferência. Como observado na Tabela 17, os provadores preferiram as amostras fritas à temperatura de 180°C.

Para os Tempos de Fritura, observa-se pelo Anexo 6, que o teste F foi significativo ($P < 0,01$). Logo, os Tempos de Fritura apresentam diferenças na preferência. Pela Tabela 17, observa-se que os provadores preferiram as amostras fritas com óleo novo (Fritura 1).

Os resultados da análise sensorial demonstraram que os provadores diferenciaram significativamente as amostras com diferentes Tempos de Fritura ($P < 0,01$) e com diferentes Temperaturas ($P < 0,05$) e não diferiram as amostras com diferentes Tipos de Óleo. Todos os tratamentos resultaram em produtos de boa aceitação.

Segundo Tseng et al. (1996), o sabor desejável de alimentos fritos é afetado pelo tipo de óleo utilizado e pelo tempo de uso em frituras. O método ainda mais usado em diferentes países para o descarte de óleos é a análise sensorial.

Warner et al. (1994), estudando o efeito da composição de óleos de fritura sobre a estabilidade de batatas *chips*, relataram que as batatas fritas em óleo fresco tiveram baixa aceitação de sabor em relação às batatas fritas em óleo aquecido por 3-6 horas. Melton et al. (1994) estudaram o efeito do tempo de fritura dos óleos de soja e palma no sabor de batatas fritas tipo palito. Verificaram que o sabor das batatas fritas com óleo de palma fresco foi o menos desejável de todas as batatas, mas o sabor melhorou com tempo de fritura, obtendo uma média similar às das batatas fritas com óleo de soja. Relataram, ainda, que a média de sabor desejável de batatas fritas foi dependente do tipo de óleo e do tempo de fritura. A média do sabor desejável para batatas fritas com óleo de soja A (Índice de Iodo = 94) diminuiu significativamente de 4,5 para 4,1 com o aumento do tempo de fritura. Já, a média do sabor desejável para batatas fritas em óleo de soja B (Índice de Iodo = 112) não mudou significativamente com o tempo de fritura e ficou entre levemente e moderadamente desejável.

Rani & Chauhan (1995), em estudos sobre o efeito da fritura intermitente de batatas *chips* com óleos de soja, amendoim e óleo hidrogenado vegetal (Dalda), relataram que a diferença das médias obtidas pela aceitação geral devido à fritura intermitente foi significativa para as batatas fritas em óleos insaturados e não significativas, para as batatas fritas em óleo hidrogenado. Estas



diferenças podem estar atribuídas ao fato de que a composição em ácidos graxos insaturados muda com o subsequente aquecimento e resfriamento. Além disso, as diferenças na média geral da contagem organoléptica relatadas pelas amostras de batatas *chips* após a primeira e a segunda frituras, ou seja, 0 e 12 horas, respectivamente, em óleos de soja refinado e amendoim foram significativas ($P < 0,05$). No entanto, todas as amostras foram consideradas como boas e muito boas, mostrando que a fritura intermitente não afetou a aceitabilidade geral das batatas. Como relatado por Rani & Chauhan (1995), os resultados deste trabalho indicaram que a fritura intermitente não afetou a aceitabilidade geral das batatas *chips* e, além disso, o óleo de soja refinado pode ser usado como uma alternativa para a preparação de batatas *chips*.

6.5. Absorção de óleo e perda de umidade

Com a finalidade de se determinar as variações majoritárias originadas nas batatas durante o processo de fritura, procederam-se as determinações de umidade, em duplicatas e; teor lipídico, em uma determinação. As Tabelas 18, 19, 20 e 21 apresentam as modificações quantitativas dos componentes majoritários das batatas fritas produzidas durante a fritura descontínua empregando óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C. Foram analisadas amostras de batatas *in natura* e batatas coletadas após a primeira, terceira, quinta, sétima, nona, décima primeira, décima terceira e décima quinta frituras, as quais correspondem a 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5 e 7,5 horas de aquecimento, respectivamente. As últimas linhas



Tabela 18- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas *chips* em óleo de soja refinado, à temperatura de 170°C.

Fritura	Tempo (h)	Teor de Umidade (%)	Teor de Lipídios (%)	Teor de Matéria Seca (%)	Total (gramas)
Inicial	0	85,8	0,1	14,1	100
1	0,5	12,4	34,2	53,4	42,6
3	1,5	12,6	34,1	53,3	44,7
5	2,5	12,6	35,6	51,8	55,2
7	3,5	12,8	35,3	51,9	59,2
9	4,5	17,5	33,7	48,8	61,3
11	5,5	13,5	32,4	54,1	45,8
13	6,5	15,0	34,2	50,8	47,9
15	7,5	19,9	39,6	40,5	30,4
$\bar{x}$		14,5	34,9	50,6	48,4
σ_x		0,98	0,76	1,56	3,55
n		8	8	8	8

Tabela 19- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas *chips* em óleo de soja refinado, à temperatura de 180°C.

Fritura	Tempo (h)	Teor de Umidade (%)	Teor de Lipídios (%)	Teor de Matéria Seca (%)	Total (gramas)
Inicial	0	85,8	0,1	14,1	100
1	0,5	5,7	33,7	53,4	54,3
3	1,5	5,0	33,5	61,3	43,8
5	2,5	7,4	34,1	58,5	46,8
7	3,5	12,7	35,6	51,7	47,1
9	4,5	7,1	33,7	59,2	43,7
11	5,5	5,8	33,9	60,3	36,8
13	6,5	11,4	36,8	51,8	42,6
15	7,5	5,9	35,8	58,3	44,5
$\bar{x}$		7,6	34,6	56,8	44,9
σ_x		1,01	0,44	1,38	1,74
n		8	8	8	8

Tabela 20- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas *chips* em gordura vegetal hidrogenada, à temperatura de 170°C.

Fritura	Tempo (h)	Teor de Umidade (%)	Teor de Lipídios (%)	Teor de Matéria Seca (%)	Total (gramas)
Inicial	0	85,8	0,1	14,1	100
1	0,5	15,9	34,5	49,6	48,4
3	1,5	13,2	33,1	53,7	48,3
5	2,5	11,3	37,7	51,0	44,6
7	3,5	13,9	39,9	46,2	45,9
9	4,5	13,2	38,2	48,6	41,0
11	5,5	12,9	36,3	50,8	43,7
13	6,5	13,3	37,3	49,4	46,8
15	7,5	18,3	38,9	42,8	48,5
$\bar{x}$		14,0	37,0	49,0	45,9
σ_x		0,76	0,80	1,17	0,95
n		8	8	8	8

Tabela 21- Variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua de batatas *chips* em gordura vegetal hidrogenada, à temperatura de 180°C.

Fritura	Tempo (h)	Teor de Umidade (%)	Teor de Lipídios (%)	Teor de Matéria Seca (%)	Total (gramas)
Inicial	0	85,8	0,1	14,1	100
1	0,5	8,9	32,8	58,3	47,7
3	1,5	12,8	34,5	52,7	43,1
5	2,5	11,8	37,7	50,5	40,4
7	3,5	10,8	33,2	56,0	41,4
9	4,5	11,5	33,6	54,9	44,2
11	5,5	14,6	33,9	51,5	40,9
13	6,5	12,1	36,9	51,0	39,2
15	7,5	10,1	39,4	50,5	40,4
$\bar{x}$		11,6	35,2	53,2	42,2
σ_x		0,61	0,86	1,03	0,97
n		8	8	8	8

das tabelas se referem às médias ($\bar{x}$), desvios padrão das médias (σ_x) e número de amostras (n).

Os resultados, expressos em porcentagem, permitem ressaltar diretamente as variações majoritárias durante o processo de fritura, que são muito diferentes para os três principais componentes, como se pode observar na representação gráfica dos valores médios na Figura 3.

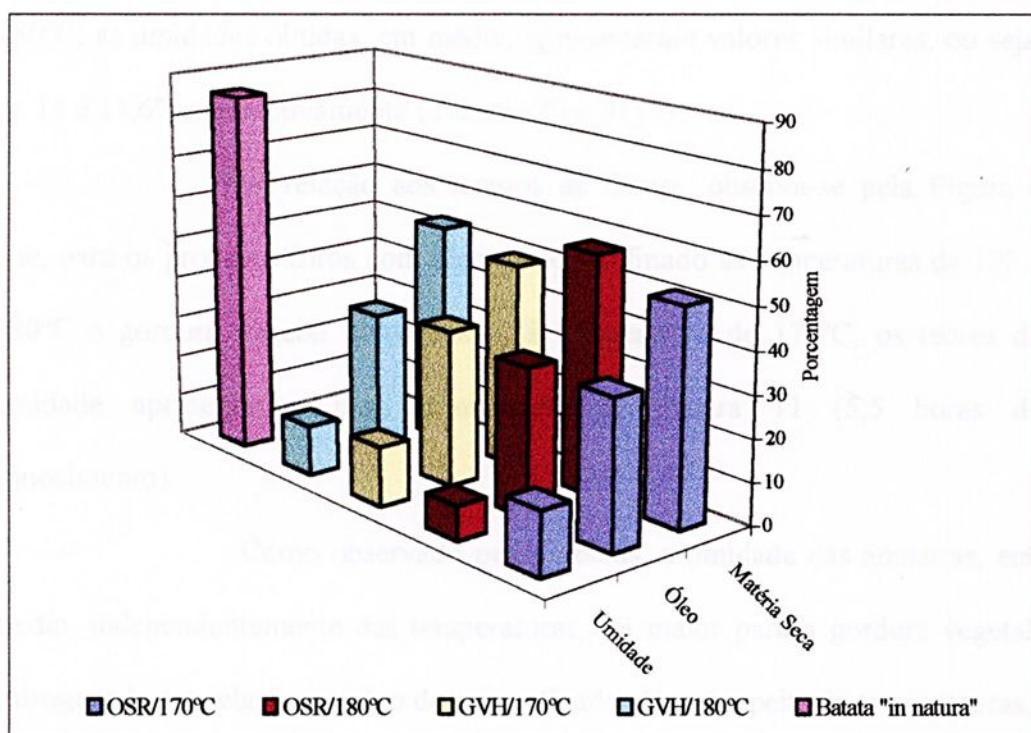


Figura 3- Variações majoritárias da batata frita durante o processo de fritura descontínua.

A enorme perda de peso das batatas é devido a eliminação de água, a qual se reduz drasticamente durante a fritura. A água eliminada por evaporação é substituída parcialmente pelo óleo absorvido pela batata durante o

processo de fritura.

A batata *in natura* apresentou um teor de umidade de 85,8%. De acordo com os resultados obtidos nas análises, observou-se, de modo geral, que o teor de umidade variou de 5,0 a 19,9% no produto frito com óleo de soja refinado e de 8,9 a 18,3% com gordura vegetal hidrogenada, independentemente das temperaturas utilizadas.

Para a gordura vegetal hidrogenada, às temperaturas de 170 e 180°C, as umidades obtidas, em média, apresentaram valores similares, ou seja, de 14 e 11,6%, respectivamente (Tabelas 20 e 21).

Em relação aos tempos de fritura, observa-se pela Figura 4 que, para os produtos fritos com óleo de soja refinado às temperaturas de 170 e 180°C e gordura vegetal hidrogenada, à temperatura de 170°C, os teores de umidade apresentaram uma diminuição na Fritura 11 (5,5 horas de aquecimento).

Como observado pelas tabelas, a umidade das amostras, em média, independentemente das temperaturas, foi maior para a gordura vegetal hidrogenada em relação ao óleo de soja refinado. Com respeito às temperaturas, independentemente dos tipos de óleo, verifica-se que à temperatura de 170°C, a perda de água foi menor do que a 180°C. Pode-se concluir que as batatas fritas com óleo de soja refinado a 180°C apresentaram, em média, o menor teor de umidade.

Em relação ao teor lipídico nos produtos fritos, observa-se através das tabelas que este aumentou com o tempo de fritura. A absorção das



batatas fritas com o óleo de soja refinado apresentou, em média, 34,8% de teor lipídico, independentemente das temperaturas utilizadas (Tabelas 18 e 19). Já, as amostras fritas com gordura vegetal hidrogenada apresentaram, em média, um teor lipídico de 37% para a temperatura de 170°C e de 35,2% para a temperatura de 180°C (Tabelas 20 e 21).

Os teores lipídicos durante o processo de fritura empregando o óleo de soja refinado e a gordura vegetal hidrogenada, podem ser visualizados na Figura 5.

Através da Figura 5, observa-se que as batatas fritas com óleo de soja refinado à temperatura de 170°C, apresentaram menor valor para o teor de óleo na Fritura 11 (5,5 horas de aquecimento), aumentando logo depois na Fritura 13 (6,5 horas de aquecimento). O produto frito com óleo de soja refinado à temperatura de 180°C apresentou maior teor lipídico na Fritura 13 (6,5 horas de aquecimento).

As amostras fritas com gordura vegetal hidrogenada às temperaturas de 170°C e 180°C, apresentaram maiores teores lipídicos nas Frituras 7 (3,5 horas de aquecimento) e 15 (7,5 horas de aquecimento), respectivamente.

Essas variações podem ser devido às variáveis incontroláveis dentro do processo de fritura como as oscilações de temperatura do termostato da fritadeira, que faz com que durante a fritura haja uma maior perda de água e uma maior absorção de óleo ou vice-versa.

Em geral, os resultados mostraram que o produto frito com

Figura 5: Gráfico do teor de óleo na fritura em função da temperatura e do tempo de aquecimento.



óleo de soja refinado foi o que apresentou menor absorção de óleo e também

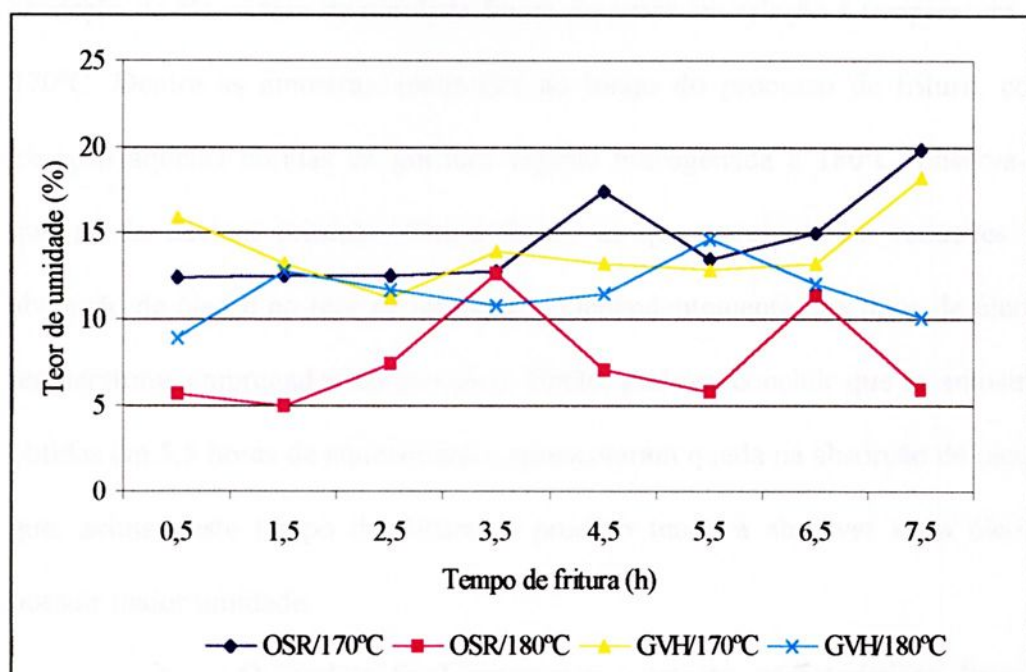


Figura 4- Efeito do tempo de fritura sobre o teor de umidade.

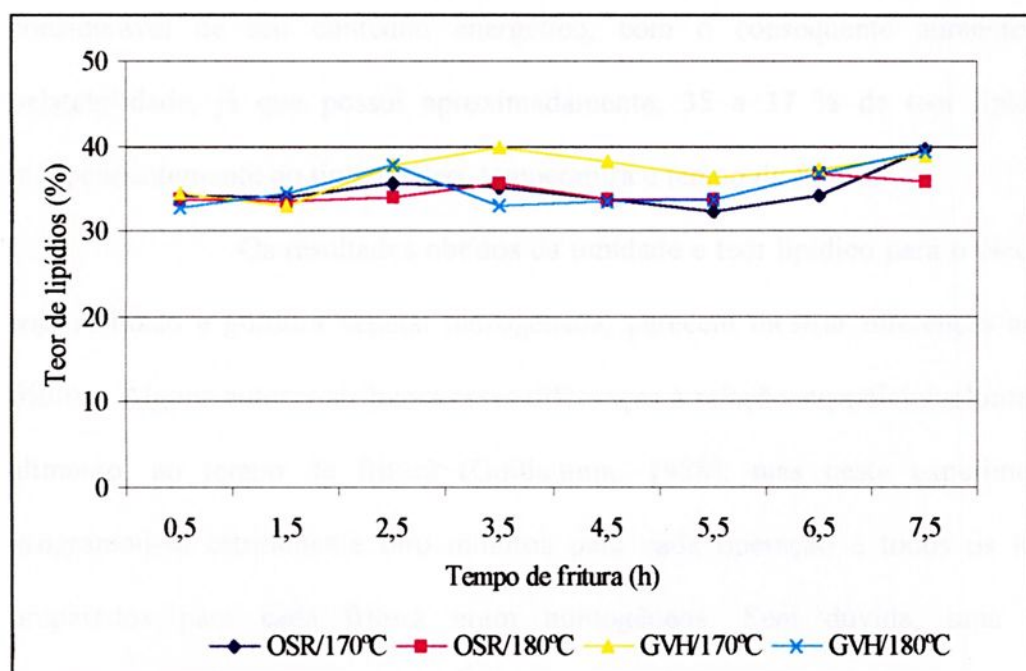


Figura 5- Efeito do tempo de fritura sobre o teor de lipídios.

menor teor de umidade. Em relação às temperaturas, verificou-se que a 180°C, absorção de óleo e teor de umidade foram menores em relação à temperatura de 170°C. Dentre as amostras analisadas ao longo do processo de fritura, com exceção àquelas obtidas da gordura vegetal hidrogenada a 180°C, observa-se que as da décima primeira fritura foram as que apresentaram reduções na absorção de óleo e no teor de umidade, independentemente dos tipos de óleo e temperaturas empregados no processo. Então, pode-se concluir que as amostras obtidas em 5,5 horas de aquecimento, apresentaram queda na absorção de óleo e que, acima deste tempo de fritura, o produto tende a absorver mais óleo e possuir maior umidade.

O produto final apresentou, portanto, características diferentes em relação ao produto inicial, pois modificou rapidamente suas características físico-químicas e sensoriais, destacando a cor dourada, a textura e o aumento considerável de seu conteúdo energético, com o conseqüente aumento da palatabilidade, já que possui aproximadamente, 35 a 37 % de teor lipídico, independentemente do tipo de óleo, temperatura e tempo de fritura.

Os resultados obtidos da umidade e teor lipídico para o óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, parecem mostrar diferenças entre frituras. Alguns autores atribuem essas diferenças à relação superfície/volume do alimento, ao tempo de fritura (Guillaumin, 1988), mas neste experimento programou-se estritamente oito minutos para cada operação e todos os lotes preparados para cada fritura eram homogêneos. Sem dúvida, uma vez demonstrado que as diferenças não se devem ao método de determinação de



umidade e teor lipídico, as diferenças podem ser atribuídas, diretamente, às variáveis incontroláveis dentro do processo de fritura, como são as oscilações de temperatura do termostato da fritadeira, que faz com que se perca mais água e absorva mais óleo ou vice-versa.

O teor lipídico não foi similar ao encontrado por alguns autores (Pozo-Díez, 1995) devido, logicamente, às diferenças existentes no procedimento de fritura no que se refere ao tempo de fritura, tipo de batata, peso das batatas a serem fritas e relação superfície/volume das batatas, não obstante, está compreendido dentro do intervalo encontrado por Rani & Chauhan (1995) para batatas *chips*.

Sahin et al. (2000) em estudos sobre a variação da umidade e teor lipídico de batatas durante uma fritura intermitente após vários tempos de fritura (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 segundos) e diferentes temperaturas (150, 160, 170, 180 e 190°C), relataram que o ganho de óleo nas batatas aumentou com o aumento do tempo de fritura em todas as temperaturas e que a taxa de absorção de óleo foi maior no começo do processo de fritura. O teor de umidade das batatas diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo de fritura. Essas mudanças no teor de umidade foram predominantes no começo do processo de fritura.

Em relação aos efeitos da fritura intermitente na qualidade das batatas *chips*, Rani & Chauhan (1995) relataram que a quantidade de óleo absorvida não variou muito devido à fritura intermitente, mas o tipo de óleo alterou a absorção de óleo pelas batatas fritas. Amostras fritas em óleo vegetal



hidrogenado absorveram grandes quantidades de óleo quando comparadas com as batatas fritas com óleos insaturados. No entanto, amostras fritas com óleo refinado de amendoim absorveram mais óleo do que as amostras fritas com óleo de soja refinado. A alta absorção de óleo pelas amostras fritas com óleo vegetal hidrogenado, seguido pelo óleo de amendoim, pode ser devido à presença de altas concentrações de ácidos graxos saturados.

Baumann & Escher (1995) verificaram a influência da temperatura do óleo, matéria-seca e espessura das fatias de batatas na absorção de óleo durante a fritura intermitente de batatas *chips*, e concluíram que a desidratação acelera ao aumentar a temperatura do óleo (150-180°C), e que a incorporação de óleo necessita de uma análise estrutural dos produtos fritos em relação à localização do óleo e mecanismos de adesão da superfície.

Guillaumin (1988) e Blumenthal (1991) relataram que a alteração termoxidativa ocasiona um aumento na viscosidade do meio de fritura e diminui a capacidade calórica do óleo, a qual aumenta a absorção de óleo pelo alimento.

Outro aspecto importante que influi no grau de absorção de óleo pelo alimento é a qualidade do óleo. A autoxidação, a oxidação térmica e a polimerização aumentam a viscosidade do meio de fritura. À medida que o óleo se altera, produz um aumento no tempo de cozimento e, conseqüentemente, uma maior absorção de óleo por parte do alimento frito.

Existem relatos de autores que afirmam que cada óleo tem uma cinética de absorção diferente (Varela, 1980; 1989). Em estudos com batatas fritas



em óleos de oliva e soja, em condições idênticas, foi comprovado que a penetração de óleo no alimento é maior para o óleo de soja, atribuído a maior porcentagem de ácidos graxos insaturados de seus triglicerídios. Não obstante, em estudos realizados por Varela (1980), ao fritar batatas com óleo de soja, observou-se que a penetração inicial é maior quando se utiliza o óleo de oliva. Por outro lado, quando o alimento está praticamente pronto, ou seja, com a máxima perda de água, o óleo de oliva apresentou uma maior absorção.

6.6. Difusividade aparente

Existem duas importantes mudanças ocorridas durante o processo de fritura de batatas. As batatas perdem uma quantidade apreciável de umidade neste processo e, por outro lado, ganham uma certa quantidade de óleo proveniente da fritura.

Alguns trabalhos relacionados com fritura de batatas, descrevem os processos difusivos de acordo com a segunda lei de Fick (Kozempel, et al., 1991; Reddy & Das, 1993):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ap} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{eq. 1})$$

onde,

D_{ap} = difusividade aparente (m^2/s),

C = concentração de óleo em qualquer posição da batata,

t = tempo (s),

x, y e z = posição da batata onde a concentração de óleo é C .

Neste trabalho, para o estudo da influência dos tipos de óleo, temperaturas e tempos de fritura na difusão aparente de óleo e água, os pontos experimentais de concentração de óleo e água em função do tempo, foram ajustados com a solução analítica de Newman (1931) a partir da segunda lei de Fick, a qual foi utilizada de acordo com as seguintes considerações:

- 1) a difusão de óleo para o interior da batata ocorre na forma líquida e a de água para o exterior na forma de vapor;
- 2) as difusividades aparentes do óleo e da água não dependem da concentração de óleo e água no interior da batata;
- 3) a batata possui forma de uma placa plana semi-infinita (posições laterais da placa muito grandes comparadas com a espessura da placa);
- 4) não há fluxo global de óleo ou umidade;
- 5) não há encolhimento, nem expansão do produto.

$$\frac{C(t) - C_f}{C_o - C_f} = \frac{8}{\pi^2} \left\{ \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\omega} t}{4 x^2}\right) + \frac{1}{9} \exp\left(-\frac{9\pi^2 D_{\omega} t}{4 x^2}\right) + \frac{1}{25} \exp\left(-\frac{25\pi^2 D_{\omega} t}{4 x^2}\right) + \dots \right\} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

$C(t)$ = concentração de óleo no tempo t ,

C_f = concentração final de óleo,

C_o = concentração inicial de óleo,

x = espessura da batata (m).

A série se mostrou convergente a partir de três termos, não apresentando variação nos valores dos coeficientes de difusão obtidos para um maior número de termos, nem para o óleo, nem para a água. Os valores experimentais com as devidas condições encontram-se na Tabela 22, onde D_{ap} é a

Tabela 22- Valores de difusividade (D_{ap}) para água e óleo.

Temperatura (°C)	Tipo de Óleo	Nº. de Fritura	Água		Óleo	
			D_{ap} ($10^9 \text{ m}^2/\text{s}$)	r	D_{ap} ($10^9 \text{ m}^2/\text{s}$)	r
170	OSR	1	1,18	0,964	1,41	0,987
		3	1,15	0,982	2,58	0,999
		5	0,96	0,951	1,79	0,973
		7	1,04	0,961	1,35	0,987
		9	1,00	0,950	1,64	0,991
		11	1,10	0,964	1,63	0,986
		13	1,01	0,960	1,84	0,982
		15	1,06	0,959	1,45	0,993
		$\bar{x}$	1,06		1,71	
180	OSR	1	1,12	0,973	1,76	0,998
		3	0,99	0,952	1,80	0,998
		5	1,03	0,964	1,58	0,988
		7	1,11	0,976	1,42	0,988
		9	1,19	0,974	1,42	0,982
		11	1,14	0,959	1,97	0,997
		13	1,11	0,968	1,08	0,966
		15	1,05	0,952	1,16	0,969
		$\bar{x}$	1,09		1,52	
170	GVH	1	1,09	0,953	1,69	0,997
		3	0,97	0,957	1,51	0,992
		5	1,09	0,971	1,46	0,992
		7	0,96	0,950	1,28	0,982
		9	1,01	0,952	1,12	0,975
		11	1,04	0,945	1,50	0,986
		13	1,03	0,954	1,34	0,999
		15	1,09	0,948	1,10	0,974
		$\bar{x}$	1,03		1,38	
180	GVH	1	1,18	0,976	1,92	0,994
		3	1,12	0,974	1,48	0,989
		5	1,02	0,957	1,22	0,986
		7	1,08	0,961	1,52	0,996
		9	1,11	0,973	1,54	0,996
		11	1,12	0,959	1,65	0,993
		13	1,14	0,964	1,37	0,993
		15	0,97	0,948	1,23	0,985
		$\bar{x}$	1,09		1,49	

OSR: Óleo de Soja Refinado; GVH: Gordura Vegetal Hidrogenada.

difusividade aparente, r é o coeficiente de correlação e $\bar{x}$ é a média da difusividade.

Como observado na Tabela 22, a difusividade aparente da água foi, em média, maior para o óleo de soja refinado à temperatura de 170°C, quando comparada com a gordura vegetal hidrogenada. Em relação às temperaturas, verifica-se que a 180°C, a difusividade foi maior em relação à temperatura de 170°C, independentemente dos tipos de óleo utilizados. Observa-se também que, à temperatura de 180°C, a difusividade apresentou, em média, o mesmo valor para os dois tipos de óleo, ou seja, $1,09 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, implicando em uma maior perda de umidade no produto.

Reddy & Das (1993) relataram em seus trabalhos sobre a cinética de fritura descontínua de batatas e otimização de processos variáveis que o teor de umidade das batatas foi de $4,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ e seguiu um comportamento linear em grande parte do processo de fritura, exceto no começo e no final de cada processo.

Em relação à difusividade aparente de óleo, observa-se pela Tabela 22, que o óleo de soja refinado apresentou, em média, maior difusividade quando comparado com a gordura vegetal hidrogenada, independentemente das temperaturas utilizadas. Levando em consideração as temperaturas de fritura, verifica-se pela Tabela 22 que, o óleo de soja refinado a 170°C, apresentou, em média, maior difusividade aparente em relação à temperatura de 180°C, resultando em um produto com maior teor lipídico. Por outro lado, a gordura vegetal apresentou, em média, menor difusividade à temperatura de 170°C.



7. CONCLUSÕES

O óleo de soja refinado mostrou maior alteração e uma maior tendência à polimerização em relação à gordura vegetal hidrogenada, independentemente das temperaturas e tempos de fritura utilizados. Em relação às temperaturas, a de 180°C apresentou maiores alterações quando comparada com a de 170°C;

Os resultados da análise sensorial demonstraram que os provadores diferenciaram significativamente as batatas fritas em diferentes tempos de fritura ($P < 0,01$) e em diferentes temperaturas ($P < 0,05$) e não diferiram as amostras com diferentes tipos de óleo. De modo geral, os provadores preferiram as amostras fritas com óleo inicial, à temperatura de 180°C;

De acordo com as variações majoritárias produzidas durante a fritura descontínua, as batatas *chips* com o óleo de soja refinado, à temperatura de 180°C, apresentaram, em média, menor absorção de óleo e teor de umidade; e

Dentre os tempos de fritura estudados, verificou-se que os produtos fritos em 5,5 horas de aquecimento foram os mais recomendados pois, acima deste tempo de fritura, observou-se uma tendência no aumento da absorção do óleo e do teor de umidade.



8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. Estatística mensal de soja e derivados, 2000 - 2001. Disponível em <<http://www.abiove.com.br/estatis/consumo.html>>. Acesso em 26 de outubro de 2001.

ADITIVOS & INGREDIENTES: Insumos Ltda, n. 6, p. 35-42, 2000.

AENOR. Catálogo de Normas UNE: 55037-73. Madri, 1991.

AGUILERA, J. M. Fritura de alimentos. In: AGUILERA, J. M. (Ed), **Temas en tecnología de alimentos**, México, Programa Iberoamericano e de Ciencia y Tecnología para el desarrollo e Instituto Politécnico Nacional, p.187-214, 1997.

AL-KAHTANI, H. Survey of used frying oils from restaurants. **J. Am. Oil Chemist' Soc.**,v. 68, p. 857-862, 1993.

AOAC. Official Methods of Analysis. 15 ed. Arlington, 1990.

AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 3. ed. Champaign, 1988.

BAUMANN, B.; ESCHER, F. Mass and heat transfer during deep-fat – frying of potato slices-I. Rate of drying and oil uptake. **Lebensm. Wiss. u.–Technol.**, v. 28, p. 395-403, 1995.

BAUR, F. J. Nutritional aspects of oils and fats. In: LAWSON, H. **Food oils and fats**. New York: Chapman & Hall, p. 203-280, 1995.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1987.



BLUMENTHAL, M. M. Uma nueva perspectiva en la química y física de las frituras por inmersión. **Alimentaria**, v. 28, n. 9, p. 65-70, 1991.

BLUMENTHAL, M. M.; STIER, R. F. Optimization of deep-fat frying operations. **Trends in Food Sci. Technol.**, v. 2, n 6, p.144-148, 1991.

BLUMENTHAL, M. M.; STOCKLER, J. R. Isolation and detection of alkaline contaminant materials (ACM) in used frying oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 63, n. 5, p. 687-688, 1986.

BRACCO, U.; DIEFFENBACHER, A.; KOLAROVIC, L. Frying performance of palm oil and palm liquid fractions. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 58, n. 1, p. 6-12, 1981.

BRASIL. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, v. 196. 13 de outubro de 1999. Seção I, p. 82-87.

CASTANG, J. Study of frying oils: analytical characteristics and control project. **J. Ann. Fals. Exp. Chim.**, v. 74, n. 8, p. 701-718, 1981.

CHAN, H. W. S. The mechanisms of autoxidation. In: CHAN, H. W. **Autoxidation of unsaturated lipids**. Academic Press, p. 1-16, 1987.

CHE MAN, Y. B.; TAN, C. P. Effects of natural and syntetic antioxidants on changes in refined, bleached, and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 76, n. 3, p. 331-339, 1999.

CHILE. Regulamento Santário de los Alimentos do Chile. nº 977/1996, artigo 265, modificada pelo decreto nº 475 de 12 de julio de 1996. **Diário Oficial de la República de Chile**. Santiago, v. 36.561, 13 de enero de 2000, p. 7-8.



CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Alteración de aceites de girasol en frituras realizadas con o sin reposición de aceites sin usar. **Alimentación, Equipos y Tecnología**, v. 4, p. 39-43, 1994.

CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; HERNÁNDEZ, I.; VARELA, L. S. Modificaciones de um aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. Correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.**, v. 31, n. 4, p.523-531, 1991.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Control de calidad de las grasas de fritura. Validez de los métodos de ensayos rápidos en substitución de la determination de compuestos polares. **Grasas y Aceites**, v. 46, n. 3., p.196-201, 1995.

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. 1991. p.58-66.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus L.*) oils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 41, n. 4, p. 678-681, 1993.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G., VELASCO, J. Interactions between fat and food during deep-frying. **Eur. J. Lipid Sci. Tecnol.**, v. 102, p. 521-528, 2000.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; GONZÁLEZ-QUIJANO, R. G. Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. I. Determinación de ésteres metílicos no alterados. **Grasas y Aceites**, v. 35, n. 3, p. 172-177, 1984.



DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non heated fats. **Fat Sci. Technol.**, v. 90, p. 308-311, 1988.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. **Grasas y Aceites**, v. 40, n. 1, p. 35-38, 1989.

FARKAS, B. E.; SINGH, R. P.; Mc CARTHY. Measurement of oil/water interface in foods during frying. In R. P. Singh, & A. Wirakartakusumah, **Advances in food engineering**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992.

FEDELI, E. The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: VARELA G.; BENDER, A. E.; MORTON, I.A. (Ed.) **Frying of food**: principles, changes, new approaches. Chichester, Ellis Horwood, p. 52-81, 1988.

FERRARI, R. A. Componentes minoritários de óleos vegetais. **Óleos & Grãos**, jan/fev, p. 20-28, 2001.

FIRESTONE, D. Worldwide regulation of frying fats and oils. **Inform.**, v. 4, n. 12, p. 1366-1371, 1993.

FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technology**, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991.

FRANKEL, E. N. Recent advances in lipid oxidation. **J. Sci. Food Agric.**, v. 54, n. 4, p. 495-511, 1991.

FRANKEL, E. N.; NEFF, W.; SELKE, E. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. IX. Homolytic vs heterolytic cleavage of primary and secondary oxidation products. **Lipids**, v. 19, p. 790-800, 1984.



FRANKEL, E. N.; WARNER, K.; MOULTON, K. J. S. Effects of hydrogenation and additives on cooking oil performance of soybean oil. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 62, n. 9, p. 1354-1358, 1985.

FRANKEL, E. N.; NEFF, W.; SELKE, E.; BROOKS, D. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. X. Volatile thermal decomposition products of methyl linoleate dimers. **Lipids**, v. 23, p. 295-298, 1988.

GAMBLE, M. H.; RICE, P.; SELMAN, J. D. Relationship between oil uptake and moisture loss during frying of potato slices from c. v. record U. K. tubers. **Int. J. Food Sci. Technol.**, v. 22, p. 233-241, 1987.

GIOIELLI, L. A.; BARUFFALDI, R.; SCHUCH, R. Distribuição de ácidos graxos em relação ao glicerol durante o processo de esterificação. **Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 44-50, 1984.

GONZÁLEZ-QUIJANO, R. G.; DOBARGANES, M. C. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. A. (Ed) **Frying foods: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood., p. 141-154, 1988.

GRANDGIRARD, A.; SEBEDIO, J. L.; FLEURY, J. Geometrical isomerization of linolenic acid during heat treatment of vegetable oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 61, n. 10, p. 1563-1568, 1984.

GUILLAUMIN, R. Kinetics of fat penetration in food. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. A. (Ed) **Frying foods: principles, changes, new approaches**. Chichester, Ellis Horwood, p.82-90, 1988.



GUNSTONE, F. D., NORRIS, F. A. **Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology.** Oxford: Pergamon Press, p. 1-14, 1983.

GURR, M. **Role of fats in food and nutrition.** Elsevier Sci. Publishers LTD, New York, 1992.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. In: **Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia - Tecnologia agroindustrial.** São Paulo, p. 1-10, 1982.

HAUMANN, B. F. The goal: tastier and 'healthier' fried foods. **Inform**, v. 7, n. 4, p. 320-334, 1995.

HOFFMANN, G. **The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products.** London, Academic Press, p. 1-28, 1989.

IUPAC-AOAC. Polar compounds in frying fats. In: _____. Standard method of oils, fats and derivatives. 6. ed. Oxford: Blackwell, 1982.

JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol e do efeito do dimetil polisiloxano em termoxidação e frituras.** 1996, 150 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

JORGE, N. Alterações em óleos de fritura. **Higiene Alimentar**, v. 11, n. 52, p. 15-22, 1997.

KAWASHIMA, K.; ITOH, H.; CHIBATA, I. Antioxidant activity of browning products prepared from low molecular carbonyl compounds and amino acids. **J. Agric. Food Chem.**, v. 25, n. 1, p. 202-204, 1977.



KOZEMPEL, M. F.; TOMASULA, P. M.; CRAIG, J. C. Correlation of moisture and oil concentration in French fries. **Lebensm. Wiss. u. – Technol.** v. 24, p. 445-448, 1991.

KRIEGER, I. M.; ELROD, H. Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids. II. Shearing rate in the concentric cylinder viscosimeter. **J. Appl. Phys.**, v. 24, p. 134, 1953.

KROKIDA, M. K.; OREOPOULOU, V.; MAROULIS, Z. B. Effect of frying conditions on shrinkage and porosity of fried potatoes, **J. Food Eng.**, v. 43, p. 147-154, 2000.

LAWSON, H. **Food Oils and Fat: technology, utilization and nutrition.** Chapman & Hall, 339 p, 1995.

LIMA, J. R. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura.** 1994,. 54 f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LOMANNO, S. S.; NAWAR, W. W. Effect of heating temperature and time on the volatile oxidative decomposition of linolenate. **J. Food Sci.**, v. 47, n. 3, p. 744-752, 1982.

LUMLEY, I. D. Polar compounds in heated oils. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. D. (Ed). **Frying of foods: principles, changes, new approuches.** Chichester, Ellis Horwood., p.166-173, 1988.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontinuas de batatas *chips*. **Brazilian Journal of Food Tecnology**, 2001.



MÁRQUEZ-RUIZ, G. **Evaluación analítica y nutricional de grasas comestibles termoxidadas**. 1989. Tesis (Doctoral en Farmácia) - Facultad de Farmácia, Universidad de Sevilla, Sevilla.

MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; DOBARGANES, M. C. Evaluación nutricional de grasas termoxidadas y de fritura. **Grasas y Aceites**, v. 41, p. 432-439, 1990.

MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; DOBARGANES, M. C. Absorción de grasas termoxidadas. I. Reproducibilidad y exactitud de las técnicas previas a la evaluación de los lípidos no absorbidos. **Grasas y Aceites**, v. 42, p. 32-37, 1991.

MASSON, L.; ROBERT, P.; IZAURIETA, M.; ROMERO, N.; ORTIZ. Fat deterioration in deep fat frying «french fries» potatoes at restaurant and food shop sector. **Grasas y Aceites**, v. 50, n. 6, p. 460-468, 1999.

MASSON, L.; ROBERT, P.; ROMERO, N. IZAURIETA, M.; VALENZUELA, S.; ORTIZ, J.; DOBARGANES, M. C. Comportamiento de aceite poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. **Grasas y Aceites**, v. 48, n. 5, p. 273-281, 1997.

MELTON, S. L.; JAFAR, S.; SYKES, D.; TRIGIANO, M. K. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavour. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 71, n. 12, p. 1301-1308, 1994.

MELTZER, J. B.; FRANKEL, E. N.; BRESSLER, T. R.; PERKINS, E. G. Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 58, n. 7, p. 779-784, 1981.



MILLER, K. S.; SINGH, R. P.; FARKAS, B. E. Viscosity and heat transfer coefficients for canola, corn, palm, and soybean oil. **J. Food. Proc. Preser.**, v. 18, p. 461-471, 1994.

MONFERRER, A.; VILLALTA, J. La fritura desde un punto de vista práctico. **Alimentación, Equipos y Tecnología.**, v. 21, n. 3, p. 85-90, 1993.

MORAES, M. A. C. **Métodos para avaliação sensorial dos alimentos.** Editora da UNICAMP, Campinas, 93 p, 1988.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** Varela, 150 p, 1998.

NAWAR, W. W. Chemical changes in lipids produced by thermal processing. **J. Chem. Educ.**, v. 61, p. 299-303, 1984.

NAWAR, W. W. **Chemical Changes in Food during Processing.** Ed. RICHARDSON, T.; FINLEY, J. W. Eds., AVI Westport, Connecticut, p. 79-103, 1985a.

NAWAR, W. W. Flavor Chemistry of Fats and Oils. In: MIN, D. B.; SMOUSE, T. H. (Eds) **Flavor chemistry of fats and oils.** Ed. Am. Chem. Soc., Champaign, Illinois, p. 39-60, 1985b.

NAWAR, W. W.; BRADLEY, S. J.; LOMMANO, S. S. RICHARDSON, G. G.; WHITEMAN, R. C. Volatiles from frying fats: a comparative study. In: **Lipids as a Source of Flavors.** Ed. Am. Chem. Soc., Champaign, Illinois, p. 42-55, 1978.



NEWMAN, A. B. The drying of porous solids: diffusion calculations. **Transactions of the American Institute of Chemical Engineers**, v. 27, p. 310-333, 1931.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 7, p. 635-662, 1997.

PEERS, K. E.; SWOBODA, P. A. T. Deterioration of sunflower seed oil under simulated frying conditions and during small-scale frying of potato chips. **J. Sci. Food Agric.**, v. 33, n. 4, p. 389-395, 1982.

PÉREZ-CAMINO, M. C. **Alteración termoxidativa en aceites y grasas comestibles: formación de nuevos compuestos y métodos para su evaluación.** 1986, 207 f. Tesis (Doctoral en Ciencias Químicas) - Facultad de Química, Universidad de Sevilla, Sevilla.

PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. Alteración en grasas usadas en fritura. I. Comportamiento de aceites de oliva y girasol en freidoras domésticas. **Grasas y Aceites**, v. 38, n. 5, p. 307-312, 1987.

PÉREZ-CAMINO, M. C.; GUINDA, A.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. Alteración de grasas usadas en fritura. II. Variables que influyen en el proceso en continuo y análisis real en freidoras industriales. **Grasas y Aceites**, v. 39, n. 1, p. 39-43, 1988.

PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; RUÍZ-MÉNDEZ, M. V.; DOBARGANES, M. C. Lipid changes during frying of frozen prefried foods. **J. Food Sci.**, v. 56, p. 1644-1647, 1991.



PERKINS, E. G.; TAUBOLD, R. Nutritional and metabolic studies of noncyclic dimeric fatty acid methyl in the rat. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 55, p. 632-634, 1978.

POKORNY, J. Effect of substrates on changes of fats and oils during frying. **Riv. Ital. Sostanze Grasse**, v. 57, n. 5, p. 222-225, 1980.

POKORNY, J. Influence des substances non lipidiques sur l'oxydation des corps gras. **Rev. Franç. Corps Gras**, v. 28, n. 4, p. 151-160, 1981.

POTTEAU, B.; LHUISSIER, M.; LECLERC, J.; CUSTOT, F.; MEZONNET, B. Recherches sur la composition et les effets physiologiques de l'huile de soja chauffée et de différentes fractions obtenues à partir de cette huile. **Rev. Franç. Corps Gras**, v. 25, p. 234-245, 1978.

POZO-DÍEZ, R. M. **Estudio del proceso de fritura de alimentos frescos y congelados prefritos. Comportamiento del aceite de semilla de girasol de alto contenido en ácido oleico**. 1995, 338 f. Tesis (Doctoral en Farmacia) - Facultad de Farmacia, Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá de Henares.

RANI, M.; CHAUHAN, G. S. Effect of intermittent frying and frying medium on the quality of potato chips. **Food Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 365-368, 1995.

REDDY, G. V.; DAS, H. Kinetics of Deep-Fat-Frying of potato optimization of process variables. **J. Food Sci. Technol.**, v. 30, p. 105-108, 1993.

ROBERTSON, C. J. The practice of deep fat frying. **Food Technol.**, v. 21, n. 1, p. 34-36, 1967.



ROJO, J. A.; PERKINS, E. G. Isomer identification and gas chromatographic retention studies of monomeric cyclic fatty acid methyl esters. **J. Chromatogr.**, v. 537, n. 1/2, p. 329-344, 1991.

SAHIN, S.; SUDHIR, K. S.; LEVENT, B. Combined effects of frying parameters and oil content on moisture levels in french fries. **J. Food Sci. Technol.**, v. 37, n. 5, p. 557-560, 2000.

SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; CUESTA, C.; GARRIDO-POLONIO, C. Sunflower oil used for frying: combination of column, gas and high-performance size-exclusion chromatography for its evaluation. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 70, n. 3, p. 235-240, 1993.

SEBEDIO J. L.; BONPUNT, A.; GRANDGIRAD, A.; PREVOST, J. Deep fat frying of frozen prefried french fries: Influence of the amount of linoleic acid in the frying medium. **J. Agric. Food Chem.**, v. 38, n. 9, p. 1862-1867, 1990.

SEBEDIO, J. L.; LE QUERE, J. L.; SEMON, E.; MORIN, O.; PREVOST, J.; GRANDGIRARD, A. Heat treatment of vegetable oils. II. GC-MS and GC-FTIR spectra of some isolated cyclic fatty acid monomers. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 64, n. 9, p. 1324-1333, 1987.

SONNTAG, N. V. Structure and composition of fats and oils. In: SWERN, D., ed. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4. Ed. New York: Wiley-Interscience, v.1, p. 1-98, 1979.

SMITH, L. M.; CLIFFORD, A. J.; CREVELING, R.; HAMBLIN, C. L. Lipid content and fatty acid profiles of various deep-fat fried foods. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 62, p. 996-999, 1985.



STEVENSON, S. G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N. A. M. Quality control in the use of deep frying oils. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 61, n. 6, p. 1102-1108, 1984.

TAUTORUS, D. J.; Mc CURDY, A. R. Effect of randomization on oxidative stability of vegetable oils at two different temperatures. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 67, n. 8, p. 5225-5230, 1990.

TOMPKINS, C.; PERKINS, E. G. Frying performance of low-linolenic acid soybean oil. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 77, n. 3, p. 223-229, 2000.

TSENG, Y. C.; MOREIRA, R.; SUN, X. Total frying-use time effects on soybean-oil deterioration and on tortilla chip quality. **Int. J. Food Sci. Technol.**, v. 31, p. 287-294, 1996.

TYAGI, V. K.; VASISHTHA, A. K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 73, n. 4, p. 499-505, 1996.

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**, v. 34, n. 2, p. 101-107, 1983.

VARELA, G. Nutritive aspects of olive oil in the frying process. Proceedings of III CONGRESS ON THE BIOLOGICAL Value of Olive Oil. La Canea, Grecia: 1980. p.385-402.

VARELA, G. La fritura de los alimentos. **Boletín Infor. de la Soc. Española de la Nutrición**, v. 1, p. 7-9, 1989.



WALTKING, A. E.; WESSELS, H. Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats. **J. Assoc. Offic. Anal. Chemists'**, v. 64, n. 6, p. 1329-1330, 1981.

WARNER, K.; ORR, P.; GLYNN, M. Effect of fatty acid composition of oils on flavor and stability of fried foods. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 74, n. 4, p. 347-356, 1997.

WARNER, K.; ORR, P.; PARROT, L.; GLYNN, M. Effects of frying oils composition on potato chip stability. **J. Am. Oil Chemists' Soc.**, v. 71, p. 1117-1121, 1994.

WEISS, T. J. **Food oils and their uses**. 2.ed. Westport: AVI, p. 1-33, 1983.

WHITE, P. J. Métodos para medir los cambios en los aceites de fritura por inmersión en grasas. **Alimentaria**, n. 9, p. 81-87, 1991.

ZILLER, S. **Grasas y aceites alimentarios**. 7. ed. Acribia, p. 1-17, 1994.

9. ANEXOS

Anexo 1- Resultados da análise de variância para as determinações: Compostos Polares Totais (CPT), Ácidos Graxos Livres (AGL), Índice de Peróxidos (IP) e Índice de Refração (IR).

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios			
		CPT	AGL	IP	IR ¹
Tipos de Óleo	1	353,3227**	0,0120**	1570,5097**	442,2735**
Temperaturas	1	0,0167 ^{NS}	0,0016 ^{NS}	13,3576**	0,3682**
Tempos de Fritura	4	44,4050**	0,0107**	182,3250**	1,0057**
Tipos de Óleo x Temperaturas	1	1,3500 ^{NS}	0,0006 ^{NS}	4,8337**	0,2283**
Tipos de Óleo x Tempos de Fritura	4	42,1977**	0,0018*	108,2947**	0,5227**
Temperaturas x Tempos de Frituras	4	0,6383 ^{NS}	0,0012 ^{NS}	2,5735**	0,973**
Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura	4	0,4967 ^{NS}	0,0003 ^{NS}	3,3395**	0,940**
Residuo	40	1,2713	0,0005	0,1031	0,0068
Desvio Padrão		1,1275	0,230	0,3211	0,827
Coef. de Variação (%)		13,16	25,82	4,72	0,01

^{NS} Não Significativo ($P > 0,05$)

* Significativo ($P < 0,05$)

** Significativo ($P < 0,01$)

¹ Dados originais multiplicados por 10^3 .



Anexo 2- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura para os efeitos dos Tipos de Óleo em cada combinação de Temperatura e Tempo de Fritura, para índices de peróxidos e refração.

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	
		IP	IR ¹
Tipos de Óleos d. T ₁ F ₀	1	0,0000 ^{NS}	34,0816**
Tipos de Óleos d. T ₁ F ₁	1	143,4726**	38,5066**
Tipos de Óleos d. T ₁ F ₇	1	430,9538**	38,5066**
Tipos de Óleos d. T ₁ F ₁₁	1	350,2176**	50,4600**
Tipos de Óleos d. T ₁ F ₁₅	1	215,6402**	51,0416**
Tipos de Óleos d. T ₂ F ₀	1	0,0000 ^{NS}	34,5600**
Tipos de Óleos d. T ₂ F ₁	1	161,8243**	48,7350**
Tipos de Óleos d. T ₂ F ₇	1	243,4614**	48,7350**
Tipos de Óleos d. T ₂ F ₁₁	1	246,7851**	49,8817**
Tipos de Óleos d. T ₂ F ₁₅	1	229,5254**	50,4600**
Resíduo	40	0,1031	0,0068

T₁ - Temperatura 170°C; T₂ - Temperatura 180°C

¹ Dados originais multiplicados por 10³.

Anexo 3- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura para os efeitos dos Tempos de Fritura em cada combinação de Tipo de óleo e Temperatura, para índices de peróxidos e refração.

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	
		IP	IR ¹
Tempos de Fritura d. O ₁ T ₁	4	171,9948**	0,8427**
Tempos de Fritura d. O ₁ T ₂	4	117,0553**	0,8300**
Tempos de Fritura d. O ₂ T ₁	4	4,4405**	0,0143 ^{NS}
Tempos de Fritura d. O ₂ T ₂	4	3,0420**	0,0327**
Resíduo	40	0,1031	0,0068

O₁ - Óleo de Soja Refinado; O₂ - Gordura Vegetal Hidrogenada

T₁ - Temperatura 170°C; T₂ - Temperatura 180°C

¹ Dados originais multiplicados por 10³.

Anexo 4- Desdobramento da interação Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura para os efeitos das Temperaturas em cada combinação de Tipo de óleo e Tempo de Fritura, para índices de peróxidos e refração.

Causas de Variação	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	
		IP	IR ¹
Temperatura d. O ₁ F ₀	1	0,0000 ^{NS}	0,0000 ^{NS}
Temperatura d. O ₁ F ₁	1	0,0294 ^{NS}	0,7350**
Temperatura d. O ₁ F ₇	1	25,7094**	0,6016**
Temperatura d. O ₁ F ₁₁	1	13,5601**	0,0016 ^{NS}
Temperatura d. O ₁ F ₁₅	1	0,4538*	0,0016 ^{NS}
Temperatura d. O ₂ F ₀	1	0,0000 ^{NS}	0,0016 ^{NS}
Temperatura d. O ₂ F ₁	1	0,3267 ^{NS}	0,0066 ^{NS}
Temperatura d. O ₂ F ₇	1	0,0074 ^{NS}	0,0000 ^{NS}
Temperatura d. O ₂ F ₁₁	1	0,4593*	0,0066 ^{NS}
Temperatura d. O ₂ F ₁₅	1	1,2974**	0,0067 ^{NS}
Resíduo	40	0,1031	0,0068

O₁ - Óleo de Soja Refinado; O₂ - Gordura Vegetal Hidrogenada

¹ Dados originais multiplicados por 10³.

Anexo 5- Ficha da Análise Sensorial.

838

Nome:

Idade:

Descreva o quanto você gostou ou desgostou da amostra assinalando um X na escala abaixo.

- ☐ () Desgostei MUITÍSSIMO
- ☐ () Desgostei Muito
- ☐ () Desgostei Regularmente
- ☐ () Desgostei Ligeiramente
- ☐ () Indiferente
- ☐ () Gostei Ligeiramente
- ☐ () Gostei Regularmente
- ☐ () Gostei Muito
- ☐ () Gostei MUITÍSSIMO

Comente sobre as características que mais lhe agradaram ou desagradaram:

Anexo 6- Resultados da análise de variância para a Análise Sensorial.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Tipos de Óleo	1	0,1838 ^{NS}
Temperaturas	1	19,1250*
Tempos de Fritura	4	31,0662**
Tipos de Óleo x Temperaturas	1	10,0662 ^{NS}
Tipos de Oleo x Tempos de Fritura	4	3,2426 ^{NS}
Temperaturas x Tempos de Fritura	4	4,5956 ^{NS}
Tipos de Óleo x Temperaturas x Tempos de Fritura	4	0,0074 ^{NS}
Resíduo	112	3,2329
Desvio Padrão		1,7980
Coef. de Variação (%)		28,60

^{NS} Não Significativo ($P > 0,05$)

* Significativo ($P < 0,05$)

** Significativo ($P < 0,01$).

