

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

**“Estudo analítico e olfatométrico de óleo de algodão e oleína
de palma utilizados em fritura de produtos cárneos”**

CIBELE CRISTINA OSAWA

Mestre em Tecnologia de Alimentos

Prof^ª. Dr^ª. LIRENY AP. G. GONÇALVES

Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
para a obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Campinas

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Os1e Osawa, Cibele Cristina
Estudo analítico e olfatométrico de óleo de algodão e oleína de palma utilizados em frituras de produtos cárneos / Cibele Cristina Osawa. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

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

1. Fritura. 2. Óleos e gorduras. 3. Métodos rápidos. 4. Controle de qualidade. 5. Olfatometria. 5. Análise sensorial. I. Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Analytical and olfactometry study of deep-fat frying of meat products, using cottonseed and palm olein oils

Palavras-chave em inglês (Keywords): Deep-fat frying, Oils and fats, Fast methods, Quality control, Olfactometry, Sensory analysis

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Eliana Rodrigues Machado
Neura Bragagnolo
Thaís Maria Ferreira de Souza Vieira
Walter Esteves

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

CIBELE CRISTINA OSAWA

**“ESTUDO ANALÍTICO E OLFATOMÉTRICO DE ÓLEO DE ALGODÃO E
OLEÍNA DE PALMA UTILIZADOS EM FRITURA DE PRODUTOS CÁRNEOS”**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
para a obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Aprovada em

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (orientadora)
Faculdade de Engenharia de Alimentos / Unicamp

Dra. Eliana Rodrigues Machado (titular)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde / Fundação Oswaldo Cruz

Profa. Dra. Neura Bragagnolo (titular)
Faculdade de Engenharia de Alimentos / Unicamp

Profa. Dra. Thaís Maria Ferreira de Souza Vieira (titular)
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz / USP

Prof. Dr. Walter Esteves (titular)
Faculdade de Engenharia de Alimentos / Unicamp

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva (suplente)
Faculdade de Engenharia de Alimentos / Unicamp

Prof^a. Dr^a. Marise Aparecida Rodrigues Pollonio (suplente)
Faculdade de Engenharia de Alimentos / Unicamp

Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças (suplente)
Instituto de Química de São Carlos / USP

**à D. Tereza, minha mãe, e
à Carlita, minha irmã,**

Porque compartilhamos
momentos de alegria e de
tristeza e fomos unidas na
superação de nossas dores.

Ao Koiti, meu pai (“in memoriam”),

que muito me ensinou,
mas que ainda tinha muito a me ensinar.
O responsável por tudo o que sou (e que ainda serei).
Meu exemplo de dignidade, sabedoria e otimismo.
Aquele que me ensinou a enfrentar a perda vitoriosamente.
E mesmo sendo a pessoa que mais precisava de apoio,
foi quem mais me incentivou a seguir meu rumo
e traçar objetivos nos momentos mais difíceis.
Com quem, injustamente, não poderei compartilhar
os momentos mais felizes que estão por vir.

AGRADECIMENTOS

A Deus, for ter me dado forças para concluir este trabalho.

À Profa. Dra. Lireny. Pela oportunidade de trabalhar, mais uma vez, sob sua regência. Por sempre me orientar. Pelo incentivo e palavras amigas nos momentos de dificuldades.

À Profa. Cida. Pela oportunidade e orientação nos estudos de Análise Sensorial, além de paciência e dedicação.

Aos membros da banca examinadora. Suas sugestões foram essenciais para a qualidade técnica da tese e para o enriquecimento do meu saber.

Aos inúmeros colaboradores, que viabilizaram este trabalho: Sr. Antonio Castellón (Viscofrit), Agropalma, Braslo, Cargill, Central Analítica do IQ/Unicamp, Fraix Filtercorp, “Fabinho” (iniciação científica pela Fapesp), Sr. José Saltini do McDonald’s de Barão Geraldo, Laboratório Central Instrumental do DEPAN (Chico), McDonald’s, Testo do Brasil e estabelecimentos comerciais de Campinas participantes do estudo de campo.

Ao CNPq pela concessão do auxílio-pesquisa em nível de doutorado (Processo: 140387/2005-6).

À FAPESP pelo auxílio-pesquisa de iniciação científica, concedida ao aluno de graduação da FEA/Unicamp Fábio Mincaucaste Mendes, colaborador deste estudo (Processo: 2007/01364-5).

Às analistas sensoriais: Arkana, Carla, Denise e Luciene, além dos demais voluntários que não foram selecionados para os testes finais. Por dedicarem precioso tempo em prol da ciência. Sem vocês, o estudo de odor de óleo de fritura não seria possível.

Aos companheiros de trabalho do Laboratório de Óleos e Gorduras: Alaíde, César, Chiu, Denise, Ingrid, Julice, Katrina, Kelly, Luciene, Marcella, Márcia, Marilene, Michelly, Oscar, “Paulinha”, “Paulona”, Priscilla, Renato, Rita, Rodrigo, Rosana, etc. Pelo auxílio técnico e, acima de tudo, pela amizade.

Aos colegas da pós-graduação do DTA e outros, espalhados pela Universidade. Pelas vivências, intercâmbio de informação e conhecimento.

Aos professores Dr. Pedro de Felício, Prof. Yoon, Profa. Caroline e Prof. Arnaldo. Pelo incentivo e coleguismo.

À D. Tereza, minha mãe, e à Carlita, minha irmã. Pelo apoio e cumplicidade nos momentos difíceis.

Ao meu pai. Onde estiver (com certeza, num lugar melhor!). Porque sempre me fez acreditar no futuro, nas pessoas e num mundo melhor, apesar de tudo. Por ter sido o maior incentivador para que esta tese se concluísse. É realmente muito injusto não poder compartilhar este momento com você!

Aos meus familiares. Por toda a solidariedade prestada, palavras sinceras e amigas e por todo o apoio dedicado à minha família nos dois últimos anos. Meus sinceros agradecimentos, especialmente ao Tio Chizuo e à Tia Elena. Apesar da distância, demonstraram afeto e contribuíram para que eu aprendesse a lidar com a perda.

Aos amigos. Momentâneos, de anos, de décadas ou de toda a vida. E das mais diversas “tribos”. Não listarei todos os nomes para não esquecer de ninguém. É redundante explicar aqui a colaboração de vocês.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente neste trabalho.

Por fim, a todos que acreditaram e também àqueles que não me julgaram capaz. Um pesquisador também se faz, e é movido, de desafios!

Ah!
Se o mundo inteiro
Me pudesse ouvir
Tenho muito pra contar
Dizer que aprendi...

E na vida a gente
Tem que entender
Que um nasce pra sofrer
Enquanto o outro ri..

Mas quem sofre
Sempre tem que procurar
Pelo menos vir achar
Razão para viver...

Ver na vida algum motivo
Pra sonhar
Ter um sonho todo azul
Azul da cor do mar...

(Tim Maia)

RESUMO GERAL

Pretendeu-se através deste estudo levantar dados sobre frituras, em colaboração com agências fiscalizadoras das boas práticas de frituras. Estudou-se o grau de conhecimento de manipuladores de alimentos de 13 estabelecimentos comerciais de Campinas/SP, quanto às boas práticas de frituras, e avaliou-se a qualidade do óleo usado, através de métodos analíticos. Simulou-se, em triplicata, a fritura descontínua de alimentos cárneos empanados em fritadeira com capacidade de 28 L, utilizando dois tipos de óleos vegetais isentos de gorduras *trans* e disponíveis comercialmente: óleo de algodão e oleína de palma. Adotou-se temperatura de 182°C e fritura por 4,5 minutos. Por vez, fritaram-se 400-500 g de alimentos. Ao longo do dia, realizaram-se 3 operações de fritura em horários estratégicos e a fritadeira permaneceu ligada a 182°C por 8h. Não houve reposição com óleo fresco, nem filtragem do óleo. O tempo total de estudo variou de 6 a 17 dias de fritura, sem a troca do óleo e o final dos experimentos foi definido pela avaliação dos óleos usados com testes rápidos. Monitoraram-se os óleos de fritura através de análises físico-químicas: teor de ácidos graxos livres, compostos polares totais e compostos poliméricos, cor Lovibond, dienos conjugados, composição em ácidos graxos, estabilidade oxidativa e testes rápidos para avaliação da qualidade de óleo usado. Embora fossem adotadas as mesmas condições experimentais, mesma fritadeira e mesmo tipo de alimento frito e tipo de óleo, constatou-se que não há reprodutibilidade do processo de fritura. Os alimentos foram avaliados analiticamente e verificou-se perda de umidade, incorporação de óleo nos alimentos, pequenas alterações na composição em ácidos graxos e formação de quantidades desprezíveis de *trans*, podendo ser rotulados como alimentos zero *trans*. Estudou-se Testo 265, Viscofrit e Fri-check, testes rápidos de avaliação da qualidade do meio de fritura, utilizando 59 amostras de óleo de fritura. Testo 265 e Viscofrit são alternativas viáveis, se respeitadas suas limitações. Requerem-se estudos mais aprofundados com o Fri-check. Realizou-se, ainda, análise sensorial olfatométrica, na oleína de palma usada na fritura de frango empanado, com 4 julgadores treinados, em quadruplicata, utilizando o método desenvolvido na Universidade Estadual de Oregon (OSME). Os julgadores detectaram e descreveram odores de 135 compostos voláteis presentes no óleo usado de fritura. Trinta e um deles foram identificados por cromatografia em fase gasosa com detector de massas. Dentre eles, compostos não reportados anteriormente na literatura, demonstrando ineditismo do trabalho.

Palavras-chave: fritura, fritura por imersão, óleo de fritura, oleína de palma, óleo de algodão, testes rápidos, controle de qualidade, descarte, olfatometria, OSME, análise sensorial.

ABSTRACT

This study intended to raise data about frying to contribute with supervisor agencies of good practices of frying. The level of knowledge of food manipulators from 13 commercial establishments at Campinas city/SP was studied, in relation to good practices of fryings, and the quality of used oils was evaluated by analytical methods. It was simulated the discontinuous frying of meat products with flour coating with a fryer of 28 L-capacity in triplicate, using two types of commercially available zero-trans oils: cottonseed and palm olein oils. The temperature of 182°C and frying during 4.5 minutes were adopted. Each time, 400-500 g of food samples were fried. During the day, 3 frying operations were strategically performed and the fryer remained on at 182°C for 8h. There was neither oil replacement, nor filtering. The total time of study varied from 6 to 17 days of frying, without oil exchanging and the end of the experiments was determined by the oil evaluation using fast tests. The frying oils were monitored through physico-chemical analyses: free fatty acids content, total polar compounds and polymeric compounds, Lovibond color, conjugated dienes, composition of fatty acids, oxidative stability and fast tests for evaluation of the quality of used oils. Although the same experimental conditions, the same fryer and the same types of fried food and oil were adopted, it was observed that there was no reproductivity in the frying process. The foods were analytically evaluated and loss of humidity, oil incorporation on foods, small changes in fatty acids composition and minimal amounts of trans-fatty-acid formation were verified, which enables to label them as zero trans food. Testo 265, Viscofrit and Fri-check, fast tests for evaluation of frying fat quality were studied, using 59 samples of frying oil. Testo 265 and Viscofrit are feasible alternatives, if their limitations are respected. Further studies with Fri-check are required. It was still performed olfactometry sensory analysis in the palm olein used in frying chicken breast with flour coating, through the Oregon State University method (OSME), with 4 trained judges, in quadruplicate. Judges detected and described odors of 135 volatile compounds present in the used frying oil. Thirty-one of them were identified by gas-chromatography equipped with mass detector. Among them, it was found compounds not previously reported in the literature.

Keywords: frying, deep fat frying, frying oil, palm olein oil, cottonseed oil, fast tests, quality control, discharge, olfatometry, OSME, sensory analysis.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	17
CAP. 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.1 Fritura de Alimentos.....	23
1.2 Alterações Ocorridas no Óleo Durante a Fritura.....	25
1.3 Seleção de Óleos de Fritura.....	27
1.4 Frituras Contínuas e Descontínuas.....	30
1.5 Métodos de Avaliação da Qualidade do Óleo de Fritura.....	31
1.6 Compostos Voláteis e Análise Sensorial.....	37
1.7 Emprego de Testes Rápidos.....	39
1.8 Aspectos Legais.....	43
1.9 Análises Estatísticas.....	44
1.9.1 Regressão Linear e Correlação Estatística.....	44
1.9.2 Avaliação do Modelo.....	49
1.9.3 Comparação de Médias de Diferentes Tratamentos.....	52
1.9.4 Teste do Sinal.....	53
2 OBJETIVOS.....	54
2.1 Objetivo Geral.....	54
2.2 Objetivos Específicos.....	55
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
CAP. 2 - ALTERAÇÕES DO ÓLEO DE ALGODÃO EM FRITURA DESCONTÍNUA DE FRANGO EMPANADO E SUA INTERAÇÃO COM O ALIMENTO.....	63
CAP. 3 - FRITURA EM OLEÍNA DE PALMA DE PRODUTOS CÁRNEOS EMPANADOS.....	87
CAP. 4 - ESTUDO DA EFICÁCIA DE TESTES RÁPIDOS PARA AVALIAÇÃO DO DESCARTE DE ÓLEOS DE FRITURA.....	111
CAP. 5 - AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS DE FRITURA DE ESTABELECIMENTOS COMERCIAIS DA CIDADE DE CAMPINAS/SP. AS BOAS PRÁTICAS DE FRITURA ESTÃO SENDO ATENDIDAS?.....	131

CAP. 6 - OLFATOMETRIA APLICADA À ANÁLISE DE ÓLEOS DE FRITURA.....	143
4 CONCLUSÕES GERAIS.....	173
ANEXO: FOLHA DE APROVAÇÃO DO PROJETO PELO COMITÊ ÉTICA.....	175
APÊNDICE 1: Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE).....	181
APÊNDICE 2: Consentimento Esclarecido de Participação em Testes Sensoriais de Óleos de Fritura.....	185

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, os serviços de alimentação representam parcela significativa da economia brasileira, contribuindo para o desenvolvimento do país, onde é crescente o número de pessoas que fazem suas refeições fora do lar. O serviço de “fast food” tem atendido uma grande demanda de pessoas que optam por se alimentar fora de casa em função de uma série de fatores. Em consequência disso, uma considerável variedade de alimentos fritos é disponibilizada nas mesas de restaurantes comerciais, em função do elevado volume requerido de alimentos, da praticidade e rapidez no preparo.

O estudo realizado nesta tese englobou a avaliação de frituras realizadas com dois tipos de óleos vegetais, com concentração desprezível de isômeros *trans* e atendendo à concentração máxima de 2% de ácido linolênico para óleos e gorduras de frituras. A oleína de palma é utilizada por grandes empresas que elaboram frituras há quase uma década, pela sua alta estabilidade e performance.

Os produtos fritos selecionados foram os produtos cárneos empanados. A proteína é uma das buscas por fonte de energia e alimentação saudável. No contexto de serviços de alimentação, a escolha por estes produtos acaba tendo uma grande aceitabilidade.

O delineamento experimental, a avaliação do óleo usado em frituras e a sua vida útil foram padronizados, em função de se estabelecer frituras descontínuas, semelhantes ao uso caseiro e da maioria dos estabelecimentos produtores de refeições.

A termoxidação e a formação de produtos de degradação do óleo de fritura foram monitoradas ao longo do processo por diferentes parâmetros: cor Lovibond, ácidos graxos livres, dienos conjugados, compostos polares, segundo metodologia convencional de separação cromatográfica em coluna aberta de sílica, compostos poliméricos por HPSEC, composição em ácidos graxos, estabilidade oxidativa (OSI) e testes de análises rápidas (Fri-check, Viscofrit e Testo 265).

No Capítulo 1, foi feita revisão bibliográfica sobre frituras e alterações ocorridas no meio de fritura e no alimento frito, situando a importância do tema no cenário econômico nacional.

No Capítulo 2, estudou-se o óleo de algodão como meio de fritura de filé de frango empanado, simulando a fritura descontínua adotada pelos estabelecimentos comerciais. Os

ensaios de fritura e as determinações de monitoramento do alimento frito e do óleo de fritura foram realizados em triplicata. As conclusões obtidas foram bastante importantes para o meio acadêmico, para os comerciantes e a população em geral.

No Capítulo 3, realizaram-se experimentos análogos aos do Capítulo 2, utilizando oleína de palma. Além da triplicata dos experimentos com filé de frango empanado, fritou-se carne bovina empanada em um ensaio de fritura e material inerte acrescido de água em outro. Comparativamente, a oleína de palma foi submetida a apenas aquecimento para avaliação das alterações térmicas ocorridas no óleo de fritura. Daí, pôde-se avaliar o efeito do alimento, da água presente nos alimentos e da temperatura de fritura na degradação do óleo.

O suporte teórico desta pesquisa teve objetivo de dar suporte a instituições fiscalizadoras sobre as condições de descarte de óleos de fritura. Aliado a isso, encontra-se em vigor no território nacional recomendações de boas práticas de fritura. Por carecer de testes rápidos, comprovadamente confiáveis, acessíveis, de fácil manuseio, sem requerer o uso de reagentes e infra-estrutura laboratorial, sem a geração de resíduos e que forneçam os resultados “in situ” e em poucos minutos, tais recomendações não puderam ser transformadas em lei.

Este estudo também objetivou avaliar equipamentos disponíveis comercialmente para o monitoramento da qualidade do óleo de fritura. Desta forma, contribuiu para que os estabelecimentos comerciais adotassem critérios objetivos e fornecessem alimentos fritos sem acometer a saúde dos consumidores. Os resultados deste estudo estão no Capítulo 4, onde se avaliou o medidor da qualidade de óleo espanhol denominado Viscofrit e o equipamento alemão Testo 265 e o belga Fri-check. Estes dois últimos são comercializados no Brasil, enquanto que o primeiro pode ser adquirido por importação.

Para avaliar o nível de conhecimento dos estabelecimentos comerciais sobre Frituras e a qualidade do óleo de fritura, foi realizada uma pesquisa de campo no município de Campinas/SP. Lojistas de 13 estabelecimentos produtores de refeições responderam a questionário e forneceram amostras para análises. Em troca, foram orientados individualmente sobre boas práticas de frituras e medidas corretivas a serem adotadas. Maiores detalhes podem ser obtidos na leitura do Capítulo 5.

Embora a literatura de Frituras seja vasta e os métodos analíticos necessários para o monitoramento do óleo de fritura sejam bastante conhecidos e difundidos no meio acadêmico, muitas vezes a análise sensorial é utilizada como critério de descarte do óleo. Alguns estabelecimentos levam em consideração a qualidade do alimento frito, ou seja, alterações sensoriais de sabor, odor e textura dos alimentos fritos. Isso requer provadores treinados, o que nem sempre é viável. No entanto, a maioria dos estabelecimentos avalia a qualidade sensorial do meio de fritura, através do escurecimento do óleo, aparecimento de fumaça e odor de óleo degradado. Assim, este estudo não seria abrangente se se limitasse a critérios objetivos e desconsiderasse a análise sensorial do óleo de fritura.

Para tal, dispôs-se da técnica mais moderna existente para a análise de odor de óleo usado em frituras, a Cromatografia em Fase Gasosa-Olfatométrica ou simplesmente Olfatometria. Trata-se de uma análise sensorial de tempo e intensidade, onde os julgadores são treinados para identificar, caracterizar e quantificar a intensidade de odor dos principais componentes presentes nos óleos. No caso, adotou-se o método denominado OSME, da Universidade Estadual de Oregon. O detalhamento da técnica se encontra no Capítulo 1 e o emprego dela na avaliação dos compostos odoríferos da oleína de palma utilizada na fritura de frango empanado foi objeto de estudo do Capítulo 6.

Portanto, quanto ao conteúdo, esta tese abrangeu vários aspectos do tema de Frituras: estudo de dois tipos de óleo utilizados como meio de frituras de produtos cárneos; as frituras descontínuas e repetibilidade dos testes; influência do alimento, da água e da temperatura na degradação do óleo; novas ferramentas para predizer a qualidade do óleo de fritura; pesquisa de campo; nível de informação dos manipuladores de alimentos e análise sensorial de odor do óleo usado.

Quanto à forma, a tese foi estruturada em capítulos, visando publicações. Porém, nenhum dos capítulos foi submetido, ainda, para publicação em revistas. Por conta disso, a exceção do Capítulo 5, seguiram-se as normas da ABNT “NBR 6023/2002: Informação e Documentação - Referências – Elaboração”, de referência bibliográfica, e “NBR 10520/2002: Informação e Documentação – citações em documentos – Apresentação”, de citação de referências bibliográficas.

A tese foi toda escrita em português para contemplar nossa língua materna. Porém, mantiveram-se as regras ortográficas antigas na escrita deste documento, considerando que o país terá até 2012 para adaptação às novas normas ortográficas.

Em relação à publicação dos resultados obtidos, pretende-se submeter o resumo da tese para divulgação na “Revista Analytica” e o Capítulo 5 para publicação na revista “Alimentos e Nutrição” da Unesp. Sobre os demais capítulos, não foram definidas as revistas para submissão. No entanto, estão sendo considerados os seguintes periódicos: *European Food Research and Technology*; *European Food Research and Technology*; *Food Chemistry*; *Food Science and Technology / Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie*; *Grasas y Aceites*; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; *Journal of Food Science and Technology*; *Journal of Food Science*; *Journal of the American Oil Chemists' Society* e *Journal of the Science of Food and Agriculture*.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O segmento de refeições coletivas, também denominado como refeições fora do lar, serviços de alimentação ou “food service”, tem grande representatividade na economia nacional. Como canal de distribuição, apresenta velocidade de crescimento 50% maior do que as taxas de crescimento do varejo alimentício tradicional (supermercados/auto serviço), pelo fato da população economicamente ativa dos grandes e médios centros urbanos ter necessidade de fazer ao menos uma refeição ao dia fora do lar (ABIA, 2009).

A dimensão e a importância dos serviços de alimentação na economia nacional podem ser medidas a partir dos números gerados pelo setor. O Brasil conta com 1,3 milhões de estabelecimentos em operação, distribuídos por todo o território nacional, compostos predominantemente por empresas de micro e pequeno portes, oferecendo ampla gama de produtos e serviços, adaptados às demandas locais. Ao longo dos últimos 10 anos, o número de estabelecimentos cresceu numa média de 3% ao ano, movimentando a economia do país (ABIA, 2009).

No ano passado, o mercado de refeições coletivas como um todo forneceu 8,3 milhões de refeições ao dia (Tabela 1), movimentou 9,5 bilhões de reais (Tabela 2), ofereceu 180 mil empregos diretos, consumiu 3,0 mil toneladas de alimentos ao dia e arrecadou 1,0 bilhão de reais, entre impostos e contribuições (ABERC, 2009).

Para o ano de 2009, está previsto que o setor movimentará 10,2 bilhões de reais (Tabela 1) e será responsável por 9,0 milhões de refeições servidas diariamente na fora de autogestão e prestadoras de serviços (Tabela 2) (ABERC, 2009).

Tabela 1. Faturamento aproximado de refeições, em bilhões de reais, entre 2001 e 2009.

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009*
Refeições Coletivas	R\$ 3,9	R\$ 4,2	R\$ 5,0	R\$ 6,0	R\$ 6,9	R\$ 7,5	R\$ 8,4	R\$ 9,5	R\$ 10,2
Autogestão	R\$ 0,5	R\$ 0,5	R\$ 0,4	R\$ 0,5	R\$ 0,6	R\$ 0,7	R\$ 0,7	R\$ 0,5	R\$ 0,5
Refeições Convênio	R\$ 3,7	R\$ 4,3	R\$ 4,5	R\$ 5,0	R\$ 5,8	R\$ 6,2	R\$ 7,0	R\$ 7,7	R\$ 8,2
Cestas Básicas	R\$ 1,8	R\$ 2,3	R\$ 3,0	R\$ 3,5	R\$ 3,8	R\$ 4,0	R\$ 4,5	R\$ 5,0	R\$ 5,3
Alimentação Convênio	R\$ 2,1	R\$ 2,4	R\$ 2,6	R\$ 3,2	R\$ 3,7	R\$ 3,9	R\$ 4,4	R\$ 5,2	R\$ 5,5

Fonte: ABERC, 2009.

*estimativa

Analisando o faturamento do segmento de refeições coletivas entre 2001 e 2009, verifica-se um mercado em crescimento (Tabela 1), no qual cerca de 24 milhões de refeições diárias são destinadas a empregados de empresas e 17 milhões de refeições rumam a escolas, hospitais e Forças Armadas (ABERC, 2009).

Tabela 2. Número de refeições servidas diariamente entre os anos de 2001 e 2009, em milhões de refeições.

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009*
Autogestão (Administrada pela Própria Empresa)	0,50	0,40	0,30	0,30	0,30	0,30	0,26	0,22	0,20
Refeições Coletivas (Prestadoras de Serviços)	4,40	4,70	5,20	5,80	6,50	7,0	7,5	8,3	8,8
Refeições Convênio (Tíquetes/Cupons P/ rest. comerciais)	3,60	3,80	3,50	3,50	4,00	4,2	4,6	5,2	4,9

Fonte: Aberc, 2009.

(*)estimativa

Considerando que 22% da venda de alimentos são destinadas aos serviços de alimentação no Brasil, enquanto que na Europa e nos Estados Unidos este percentual é de 40% e 50%, respectivamente, pode-se dizer que o mercado de refeições coletivas brasileiro tem grande potencial de expansão (ABIA, 2009). Estima-se que o potencial teórico do segmento seja superior a 41 milhões de refeições diárias (ABERC, 2009).

Outro indicador que demonstra o crescimento do setor é que o gasto com alimentação fora do lar pode atingir 40% do total que os brasileiros gastam com alimentação, entre os anos de 2020 e 2025, segundo projeções da Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação. Para fins de comparação, este dispêndio foi de 25% em 2003, segundo dados da POF/IBGE (VIANA; SABIO, 2009).

O crescimento da participação de refeições coletivas na economia brasileira pode ser explicado pela mudança expressiva de ritmo e hábitos dos brasileiros, imposta pelo mundo moderno. A falta de tempo e o excesso de trabalho fazem com que as pessoas prefiram refeições rápidas ou alimentos de fácil preparação (FERREIRA, 2006).

Além disso, a mulher aumentou sua participação no mercado de trabalho, passando de 23% para 43%, no período de 1971 a 2007, segundo os dados do IBGE (VIANA; SABIO, 2009). Em 2001, a população feminina economicamente ativa era de 30,9 milhões; em 2002, 32,6 milhões; em 2003, 33,2 milhões e passou a 35,3 milhões em 2004. Isso se reflete no aumento do contingente daqueles que se alimentam fora do lar, o que não restringe esse hábito a uma questão de prazer e sim a uma necessidade (FERREIRA, 2006).

Estima-se atualmente que 26% dos gastos com alimentação dos brasileiros sejam realizados em refeições fora do lar. Pessoas que vivem nos grandes centros fazem um terço de suas refeições fora de casa e jantam em restaurantes, em média, três vezes por semana. Muitas outras refeições são realizadas em estabelecimentos do tipo “fast-food”, lanchonetes de escolas e universidade e em refeitórios de fábricas e empresas. Só na cidade de São Paulo, 32% da população faz suas refeições fora de casa. No Rio de Janeiro, o hábito atinge 26% e em Belo Horizonte, 20% (FERREIRA, 2006).

Diante desse mercado favorável, os alimentos fritos têm participação expressiva no cardápio de refeições coletivas. Seja pela praticidade e rapidez no preparo, seja pelas características sensoriais agradáveis e bem aceitas pelo consumidor, os alimentos fritos estão sempre presentes.

O consumo de frituras por parte da população é significativo. Em um estudo sobre os hábitos alimentares de 1.267 mulheres e 855 homens residentes no município de São Paulo, constatou-se que 55,4% das mulheres e 74,2% dos homens consomem frituras (FIGUEIREDO, 2006).

1.1 Fritura de Alimentos

A fritura de alimentos por imersão é uma operação importante por ser um processo de preparo rápido e por conferir aos produtos características únicas de odor e sabor (ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996; LIMA, 2001; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Nela ocorre uma série complexa de alterações e reações, produzindo numerosos compostos de decomposição (FRITSCH, 1981).

Durante o processo de fritura, o óleo ou gordura é exposto a elevadas temperaturas, na faixa de 162 a 196°C, na presença de ar e água (ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996;

DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Sob tais condições, ocorre uma série complexa de reações simultâneas, tais como hidrólise, termoxidação, polimerização, resultando na perda da qualidade do óleo de fritura e do alimento frito (ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998; SAGUY; DANA, 2003).

A taxa de formação dos produtos de decomposição varia com o alimento a ser frito, tipo de óleo ou gordura utilizada na fritura, modelo de fritadeira e natureza das condições de operação (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996; JORGE; LUNARDI, 2004; JORGE et al., 2005; MALACRIDA; JORGE, 2005; RAMALHO; SILVA; JORGE, 2006; CHOE; MIN, 2007; MACHADO et al., 2007; MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

Há uma grande preocupação, sob o ponto de vista nutricional, a respeito do consumo dos óleos de fritura deteriorados. Estes óleos devem ser descartados após determinado tempo de uso, devido aos efeitos maléficos dos produtos de degradação formados durante a fritura e acumulados no óleo (ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996; PAUL; MITYAL, 1997).

Além de haver a destruição de vitaminas termo-sensíveis, diminuição do conteúdo mineral dos alimentos nas condições de fritura e o aumento de ácidos graxos saturados no óleo com conseqüências maléficas à saúde, ocorre a formação de substâncias indesejáveis durante a fritura. A citar, aminas heterocíclicas, malonaldeído, ácidos graxos trans, monômeros cíclicos, acrilamida e acroleína (PAUL; MITYAL, 1997; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002; SAGUY; DANA, 2003; CHOE; MIN, 2007).

A acrilamida merece destaque por ser alvo de pesquisas do Comitê de Especialistas em Aditivos Alimentares da FAO/OMS (JECFA) desde 2005, dado ao seu potencial tóxico para a saúde e riscos de sua ingestão através dos alimentos (ARISSETO; TOLEDO, 2006). Sabe-se que a acrilamida é classificada pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) como provável carcinogênico em humanos, além de ser tóxica ao sistema nervoso e reprodutivo de homens e animais em determinadas doses (ARISSETO; TOLEDO, 2006; MASSON et al., 2007).

A acrilamida é produzida em determinados alimentos, quando submetidos à cocção ou processamento em temperaturas elevadas, incluindo a fritura de alimentos (NERI, 2004;

WILLIAMS, 2005; MASSON et al., 2007). O mecanismo mais aceito de formação de acrilamida é através da reação de Maillard, envolvendo asparagina, um aminoácido, e um açúcar redutor, que pode ser glicose ou frutose (NERI, 2004; WILLIAMS, 2005; ZHANG, YU; ZHANG, G.; ZHANG, YING, 2005; ARISSETO; TOLEDO, 2006; MASSON et al., 2007).

Os maiores teores de acrilamida detectados em alimentos foram encontrados em produtos à base de batatas, como batata “chips” e batatas fritas, torradas, biscoitos, cereais matinais e café (ARISSETO; TOLEDO, 2006). Já os alimentos de origem animal, tais como frango, peixe e carne, não apresentam quantidades significativas de asparagina e açúcar redutor, os dois precursores da acrilamida, e a formação de acrilamida não é tão preocupante nesses alimentos (ZHANG, YU; ZHANG, G.; ZHANG, YING, 2005). Por conta disso, a quantificação de acrilamida formada durante a fritura de alimentos cárneos empanados não foi objeto de estudo.

1.2 Alterações Ocorridas no Óleo durante a Fritura

a) Hidrólise

Em temperaturas elevadas, compreendendo a faixa de 160 a 200°C, quantidade considerável de umidade dos alimentos é liberada na forma de vapor, que reage com os triacilgliceróis e, por hidrólise, irá formar ácidos graxos livres (AGL), monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol (BERGER, 1984; PAUL; MITTAL, 1997; JORGE; JANIERI, 2004; MALACRIDA; JORGE, 2005).

A hidrólise é promovida pela presença de água, e geralmente é mais rápida durante a fritura de produtos úmidos. É também catalisada pela presença de ácidos graxos. Sendo assim, é benéfico começar a fritura com óleo de baixo teor de ácidos graxos livres (BERGER, 1984; JORGE; JANIERI, 2004). Para manter o nível de ácidos graxos livres baixo e garantir maior vida útil do óleo de fritura, recomenda-se a reposição com óleo fresco, numa taxa de 15 a 25% da capacidade da fritadeira (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984).

b) Termoxidação

Além da hidrólise, pode ocorrer a termoxidação do triacilglicerol mediante oxigênio atmosférico, produzindo hidroperóxidos e produtos secundários (PAUL; MITTAL, 1997).

A oxidação é afetada pela composição em ácidos graxos, grau de insaturação, presença de pró-oxidantes, como cobre e ferro, e de antioxidantes, naturais ou sintéticos, pressão parcial de oxigênio e ação de agentes como temperatura, exposição à luz, teor de umidade, etc. (BELITZ; GROSCH, 1999; JORGE; JANIERI, 2004; RAMALHO; SILVA; JORGE, 2006).

A oxidação se dá principalmente nas duplas ligações das cadeias de ácidos graxos e o contato com o oxigênio atmosférico ocorre na superfície do óleo (BERGER, 1984). Daí, a importância da relação inicial entre superfície da fritadeira e volume do óleo (S/V) no sistema de fritura e a manutenção do volume de fritura com óleo fresco. O aumento na relação S/V tem efeito marcante na velocidade de alteração do óleo de fritura (JORGE; LUNARDI, 2004; JORGE et al., 2005; MALACRIDA; JORGE, 2005). Quanto menor esta relação, menor a área de exposição ao oxigênio. Atualmente, grande número de fritadeiras disponíveis no mercado brasileiro apresenta a relação de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, se operadas na capacidade máxima.

Os produtos formados na termoxidação de lipídios podem ser divididos em voláteis e não-voláteis. Os compostos voláteis, tais como álcoois, aldeídos, ácidos, hidrocarbonetos e cetonas, são responsáveis pelo sabor. Por outro lado, a medição dos compostos não-voláteis é uma melhor maneira de monitorar a degradação de óleos e gorduras de fritura.

Os diferentes tipos de voláteis e suas concentrações são influenciados pelas condições de fritura, tais como tempo, temperatura, tipo de fritadeira, aditivos, reposição de óleo e determinam o sabor dos alimentos fritos e sua nota sensorial (MELTON et al., 1994).

c) Polimerização

A polimerização é uma alteração que está relacionada ao emprego de altas temperaturas (PAUL; MITTAL, 1997) e ocorre quando duas ou mais moléculas se combinam, geralmente após serem oxidada. Pode resultar na formação de compostos

aromáticos. Os polímeros formados causam um aumento na viscosidade (BERGER, 1984; ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996) e conferem alterações na cor do óleo de fritura (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984). Além disso, podem resultar na formação de fumaça (LAWSON, 1994; ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996).

Quando os óleos são aquecidos no processo de fritura por imersão, vários produtos de degradação são formados. Alguns destes são voláteis a temperaturas de frituras e não participam da formação de polímeros. Já os produtos de decomposição não voláteis, ou seja, compostos polares, monômeros cíclicos e acíclicos, dímeros, trímeros e outros compostos de pesos moleculares elevados, reagem entre si e formam os polímeros (LAWSON, 1994). Portanto, pode-se dizer que a formação de polímeros está relacionada à interação entre as alterações oxidativas e térmicas (BERGER, 1984; ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996).

1.3 Seleção de Óleos de Fritura

No processo de fritura por imersão, o óleo ou gordura utilizado tem uma função muito importante por conferirem características importantes e desejáveis aos alimentos, tais como aroma, sabor, cor e dissolução na boca (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Os critérios envolvidos na seleção de um meio de fritura são: aparência, aroma/sabor, textura, sensação na boca, sabor residual, vida útil do produto, disponibilidade, custo e requisitos nutricionais. Os seis primeiros critérios estão relacionados ao sucesso do produto e para atingi-lo, o óleo/gordura usado na fritura deve ter alta estabilidade oxidativa e térmica (GUPTA, 2004).

A estabilidade oxidativa de óleos vegetais depende, principalmente, do conteúdo em ácidos graxos polinsaturados, sendo que o ácido linolênico, com três duplas ligações, está mais propenso à oxidação (GUPTA, 2005). A taxa de oxidação, em relação ao ácido esteárico (18:0), é de 100 para o ácido oléico (18:1), 1.200 para o linoléico (18:2) e 2.500 para o linolênico (18:3) (BELITZ; GROSCH, 1999).

Além da composição em ácidos graxos, deve-se observar a presença de antioxidantes, como os tocoferóis e tocotrienóis, que estão naturalmente presentes nos óleos vegetais (GUPTA, 2005; RAMALHO; SILVA; JORGE, 2006).

Sendo assim, deseja-se como meio de fritura um óleo vegetal que contenha o menor teor de ácido linolênico, de forma a garantir estabilidade do óleo durante maior intervalo de tempo possível. Há, ainda, grande interesse em óleos que naturalmente contenham elevado conteúdo em ácido oléico (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). O óleo de palma e suas frações são produtos facilmente encontrados, com um preço comparativamente menor aos óleos contendo alto conteúdo de ácido oléico, também denominados óleos alto-oléicos, sendo a oleína de palma uma alternativa viável (MATTHÄUS, 2007). Além de terem oferta limitada, os óleos alto-oléicos são caros (GUPTA, 2005).

O ideal para frituras seria um óleo hidrogenado, com teor de ácido linolênico inferior a 3%, ácido oléico acima de 50% e ácido linoléico inferior a 50%. Substitutos naturais incluem: óleo de milho, algodão, amendoim, arroz, palma e oleína de palma. Outros substitutos modificados geneticamente são: girassol alto oléico e de teor intermediário de oléico, canola alto oléico e baixo linolênico, açafraão alto oléico, soja baixo linolênico e soja ultra-baixo linolênico (WARNER; FEHR, 2008).

Além do óleo de palma e suas frações, os óleos vegetais disponíveis no mercado brasileiro que possuem melhor estabilidade oxidativa são, em ordem decrescente: canola, algodão, milho, girassol e soja (O'BRIEN, 1998). A restrição do uso do óleo de canola e soja se dá pelo teor elevado de ácido graxo linolênico (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; PAUL; MITTAL, 1997), que pode variar, respectivamente, de 5 a 13% e de 5 a 11% (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2003).

Assim como a oleína de palma, o óleo de algodão deve ser considerado na fritura de alimentos. Possui teor de linolênico e oléico desejáveis, além de ser um produto disponível no mercado e não conferir sabor desagradável aos alimentos fritos (KING; CAMIRE, 1989). É possível observar na Tabela 3 que o teor de ácido linolênico desses óleos é inferior a 2%, o que não ocorre com o óleo de soja. Isto porque é recomendado para frituras, entre outros requisitos listados no item 1.8, o uso de óleos ou gorduras, cujos patamares de ácido linolênico não ultrapassem 2% (FIRESTONE; STIER; BLUMENTHAL, 1991; ANVISA, 2004b).

No entanto, o óleo de soja é amplamente empregado em frituras domésticas no Brasil, devido à grande oferta do produto. Em um levantamento realizado em estabelecimentos comerciais de alimentos – barracas e feiras-livres, cadeias de “fast-food”,

lanchonetes e pastelarias, restaurantes e cozinhas industriais - na cidade de São José do Rio Preto/SP, por exemplo, constatou-se que 50 (86,2%) dos 58 estabelecimentos utilizavam óleo de soja na fritura de alimentos (JORGE; LOPES, 2003; 2005).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos do óleo de algodão, oleína de palma e óleo de soja.

Ácido graxo	Óleo de soja (%)	Óleo de Algodão (%)	Oleína de Palma (%)
12:0	ND-0,1	ND-0,2	0,1-0,5
14:0	ND-0,2	0,6-1,0	0,5-1,5
16:0	8,0-13,5	21,4-26,4	38,0-43,5
16:1	ND-0,2	ND-1,2	ND-0,6
17:0	ND-0,1	ND-0,1	ND-0,2
17:1	ND-0,1	ND-0,1	ND-0,1
18:0	2,0-5,4	2,1-3,3	3,5-.5,0
18:1	17-30	14,7-21,7	39,8-46,0
18:2	48,0 -59,0	46,7-58,2	10,0-13,5
18:3	4,5-11,0	ND-0,4	ND-0,6
20:0	0,1-0,6	0,2-0,5	ND-0,6
20:1	ND-0,5	ND-0,1	ND-0,4
20:2	ND-0,1	ND-0,1	ND
22:0	ND-0,7	ND-0,6	ND-0,2
22:1	ND-0,3	ND-0,3	ND
22:2	ND	ND-0,1	ND
24:0	ND-0,5	ND-0,1	ND

ND = não detectado, definido como $\leq 0,05\%$.

Os três tipos de óleo apresentam quantidades não detectáveis de 6:0, 8:0, 10:0 e 24:1.

Fonte: Codex Alimentarius Commission (2003).

Aliando isso às composições em ácidos graxos favoráveis do óleo de algodão e da oleína de palma, deve-se considerar o teor de tocoferóis e tocotrienóis presentes nesses óleos. A superioridade do óleo de algodão, em relação ao óleo de girassol, se deve a maiores teores de γ -tocoferol. E o óleo de palma e suas frações apresentam boa estabilidade em fritura, devido aos teores de γ e λ -tocotrienóis (GUPTA, 2005).

1.4 Frituras Contínuas e Descontínuas

Restaurantes que utilizam fritadeiras descontínuas, operando a elevadas temperaturas, para o preparo de produtos de consumo imediato estão mais sujeitos a apresentarem óleo com alto teor de alteração devido à falta de controle de tempo e temperatura do óleo no processo e à grande variedade de alimentos utilizados (JORGE; JANIERI, 2004).

Há dois tipos de fritura por imersão: contínua e descontínua. A fritura contínua é normalmente utilizada pelo mercado industrial de “snacks”, alimentos extrusados, massas fritas, pré-fritura e fritura de batatas. Já a fritura descontínua é principalmente utilizada no mercado institucional, que compreende as redes de “fast-food”, restaurantes e pastelarias (SANIBAL, MANCINI FILHO, 2002).

Em serviços de alimentação, adota-se a fritura descontínua, isto é, em bateladas. A fritura de alimentos se dá de acordo com a demanda, com picos e quedas de produção durante o dia. Dependendo do cardápio e dos padrões de alimentação locais, as fritadeiras operarão com capacidade total durante algumas horas do dia, intermitentemente por poucas horas e permanecerão em desuso no restante do tempo. Essa operação intermitente é uma das principais razões da degradação do óleo em maiores proporções do que na fritura contínua. Se as fritadeiras dos serviços de alimentação operassem sem interrupção, se o óleo fosse filtrado periodicamente e se houvesse reposição constante com óleo novo, o óleo de fritura raramente precisaria ser descartado, caracterizando a fritura como contínua (BANKS, 1996a).

A taxa de reposição do óleo, “oil turnover”, “turnover rate” ou simplesmente “turnover”, é provavelmente o fator mais importante que influencia a qualidade do óleo de fritura (BANKS, 1996a; ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996). Entende-se por “turnover” a reposição diária do óleo absorvido pelos alimentos em função da porcentagem da capacidade total da fritadeira (ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996). Pode ser definido, também, como o tempo necessário, em horas, para que volume de óleo adicionado, a fim de compensar as perdas decorrentes da absorção do óleo de fritura pelo alimento, seja igual ao volume total da fritadeira (BANKS, 1996a; 1996b). Nas fritadeiras industriais, a taxa de reposição do óleo é geralmente de 5 a 10 horas (BANKS, 1996b).

Embora tenha sido adicionada quantidade de óleo novo equivalente à capacidade da fritadeira, a fritadeira contém uma mistura de óleo original com óleo de reposição. Toda vez que óleo novo é adicionado, ele é misturado ao resto de óleo presente na fritadeira. Assim, após um “turnover”, metade do óleo original permanece na fritadeira, reduzindo a metade após o “turnover” seguinte. Em termos práticos, todo óleo original é considerado resposto por óleo novo após 4 reposições de óleo (BANKS, 1996a; 1996b).

A adição de óleo novo ao óleo de fritura em boas condições de uso auxilia na cor e no sabor desejáveis do alimento frito (ORTHOEFER; GURKIN; LIU, 1996) porque o aumento da taxa de reposição do óleo reduz o estresse do óleo e aumenta sua vida útil (BANKS, 1996a).

Mesmo sendo considerado um bom indicador do estresse a que o óleo é submetido durante a fritura e um importante fator na seleção da fritadeira, outros fatores, tais como produto frito, tipo de óleo, desenho da fritadeira, sistema de aquecimento e condições de operação, devem ser analisados. Alguns sistemas de fritura operam bem numa taxa de reposição de 12 horas, enquanto que outros sistemas, envolvendo diferentes alimentos e fritadeiras, se deparam com problemas quando a taxa de reposição excede 7 horas (BANKS, 1996b).

1.5 Métodos de Avaliação da Qualidade do Óleo de Fritura

Não existe um método que traduza as alterações em óleos utilizados em frituras durante todo o curso do processo. Deve-se ter em mente que os métodos disponíveis fornecem informações sobre estágios particulares do processo degradativo e o método a ser utilizado dependerá do tipo de informação que se deseja, do tempo disponível e das condições de que se dispõe para realizar o teste (LIMA; GONÇALVES, 1995).

Para o monitoramento do óleo submetido a frituras contínuas, onde a taxa de reposição do óleo absorvido pelos alimentos fritos é elevada, o estresse oxidativo do óleo é reduzido e a sua vida útil é aumentada em relação às frituras descontínuas (BANKS, 1996a; 1996b), pode-se optar por testes que reflitam alterações hidrolíticas, como acidez e ponto de fumaça (LIMA; GONÇALVES, 1995).

Já em frituras descontínuas, onde a oxidação é favorecida pela presença de óleos muito insaturados, temperaturas elevadas, frituras intermitentes e “turnover” elevado (LIMA; GONÇALVES, 1995; BANKS, 1996a; 1996b), são preferíveis testes que reflitam sobre o estado oxidativo. São eles: índice de peróxido, iodo, anisidina e reações colorimétricas (LIMA; GONÇALVES, 1995).

Ácidos Graxos Livres

Em relação a óleos de fritura, a medida de ácidos graxos livres é um teste relativamente simples para avaliar a sua qualidade, apesar de não gerar informação completa sobre a adequação da gordura para uso posterior (BERGER, 1984; JORGE; SOARES, 2004).

Acidez, uma outra forma de representar os ácidos graxos livres, é o número de miligramas de KOH requerido para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra (AOCS, 2004). Para óleos de fritura, seu valor não deve ultrapassar 2,5 (PAUL; MITTAL, 1997), sendo que alguns países adotam limites entre 2,0 e 2,5% (JORGE; JANIERI, 2004; JORGE; SOARES, 2004).

No entanto, em muitos casos a quantidade de ácidos graxos livres produzida por hidrólise é muito pequena para afetar a qualidade do alimento. De modo geral, os efeitos adversos estão relacionados à oxidação e não há distinção entre os ácidos graxos livres formados por oxidação e os formados por hidrólise (FRITSCH, 1981).

Aliado a isso, a acidez encontrada no óleo não reflete apenas os ácidos graxos formados durante o processo de fritura como também aqueles inicialmente presentes no óleo antes do aquecimento e os extraídos dos alimentos que estão sendo fritos (LIMA; GONÇALVES, 1994).

Índice de Peróxido

O índice de peróxido não tem sido considerado um teste útil para óleos de fritura (JACOBSBERG; JACQMAIN, 1973; BERGER, 1984). Durante o decurso da oxidação, o índice de peróxido atinge um pico e então declina (NAWAR, 1996). Isto porque os

hidroperóxidos são compostos intermediários da oxidação lipídica, formados na fase de propagação. São bastante instáveis e se decompõem em uma série de aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois e muitos outros produtos de reação, formados conforme o processo de oxidação continua (GUPTA, 2005).

Pode ser uma medida duvidosa no monitoramento da fritura porque os peróxidos continuam sendo formados enquanto o óleo é resfriado e durante a análise (FRITSCH, 1981, BERGER, 1984). Por outro lado, nas temperaturas de fritura, os peróxidos podem ser formados, mas são também evaporados e não participam das reações de polimerização do processo de fritura (LAWSON, 1985). Sendo assim, o valor obtido provavelmente não reflete as condições do processo de fritura.

Compostos Polares Totais (CPT)

A fração polar de óleos de fritura é composta por polímeros e produtos de decomposição. Polímeros (dímeros, trímeros e compostos altamente polimerizados) são referidos a todos os produtos de degradação com peso molecular superior ao dos triacilgliceróis.

Em contrapartida, os produtos de decomposição - mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, compostos voláteis e monômeros cíclicos e lineares - são formados pelos produtos de degradação com peso molecular inferior ao dos triacilgliceróis (PAUL; MITTAL, 1997).

Dentre os procedimentos analíticos de avaliação de óleos e gorduras de fritura, a quantificação de compostos polares é o método mais reconhecido e confiável na maioria dos casos (MELTON et al., 1994; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002; JORGE; JANIERI, 2004; JORGE; SOARES, 2004). Porém, o procedimento é complexo, tedioso e consome tempo, podendo não ser adequado em análises rotineiras de controle de qualidade de óleos e gorduras (CHU, 1991; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998), tanto para os serviços de fiscalização quanto para os estabelecimentos comerciais, havendo a necessidade de utilização de testes rápidos aplicáveis “in situ” (LOPES; JORGE, 2004; MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2007).

Teste de P-anisidina

O teste de p-anisidina detecta principalmente 2-alquenais, produtos secundários da oxidação de lipídios (WHITE, 1995). O número de anisidina é definido como 100 vezes a densidade óptica medida a 350 nm em uma cubeta de 1 cm de solução contendo 1,00 g de óleo em 100 mL de mistura de solvente e reagente. Os peróxidos presentes no óleo oxidado, de origem animal ou vegetal, são intermediários transitórios que se decompõem em vários compostos carbonílicos e outros compostos, principalmente 2,4-dienais e 2-alquenais, na presença de p-anisidina em meio ácido (AOCS, 2004).

Embora o teste de p-anisidina possa ser utilizado na avaliação da deterioração do óleo durante a fritura (HOUHOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2002), correlacionando-se com o tempo de fritura (LIMA; GONÇALVES, 1994) e com as determinações de compostos polares (AL-KAHTANI, 1991; HOUHOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2002), há controvérsias quanto ao seu uso. Chu (1991) ressaltou que é difícil avaliar a qualidade do óleo de fritura apenas com o teste de anisidina. Berger (1984) afirmou que o seu valor não gera uma medida da deterioração progressiva do óleo, pois os produtos aldeídicos são bastante reativos e integram a polimerização e Osawa, Gonçalves e Ragazzi (2007) ressaltaram a provável ação da água presente nos óleos como interferente ao teste e a toxicidade de reagente de p-anisidina como fatores limitantes.

Teste do Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA)

O teste de TBA fornece o nível de aldeídos presentes no óleo e pode ser calculado como miligramas de malonaldeído por quilograma de amostra (HAMILTON; RUSSELL, 1986), através de uma reação colorimétrica entre o TBA e os produtos de oxidação de ácidos graxos poliinsaturados (AOCS, 2004). No entanto, não se constitui em um bom parâmetro de avaliação de qualidade de óleos de fritura (OSAWA; GONÇALVES; RAGAZZI, 2007) e não é tipicamente monitorado durante a fritura (SAGUY; DANA, 2003). Aliado a isso, o TBA é mais reativo ao ácido linolênico do que ao ácido linoléico, sendo menos sensível que a medida de absorção dos dienos (TSOUKALAS; GROSCH, 1977).

Índice de Iodo

O índice de iodo se relaciona com a quantidade de duplas ligações presentes na amostra (AOCS, 2004). A redução observada neste índice durante a fritura se deve à quebra de duplas ligações resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação e, principalmente, à incorporação de gorduras saturadas ao óleo de fritura, provenientes dos próprios alimentos fritos (LIMA; GONÇALVES, 1994).

A diminuição no índice de iodo é uma medida bastante usual para se avaliar a deterioração como um todo, mas não é especificamente útil para se definir se um óleo é adequado para uso futuro ou não (BERGER, 1984).

Dienos e Trienos Conjugados

As mudanças na posição e geometria das duplas ligações provocadas pelas altas temperaturas do processo podem, em muitos casos, ser acompanhadas por medidas de absorção na região UV. Pode ocorrer o aumento da extinção específica a 232 e 270 nm, como consequência das duplas ligações conjugadas e dos compostos carbonílicos α e β insaturados (GONZÁLEZ-QUIJANO; DOBARGANES, 1988; CORSINI; JORGE, 2006).

Constante Dielétrica

A alteração da constante dielétrica durante a extensão da fritura é um bom indicador da deterioração (FRITSCH, 1981). Óleos utilizados em fritura apresentam aumento da constante dielétrica. Innawong, Mallikarjunan e Marcy (2004) chegaram ao valor de 73% de aumento, se comparados com o valor da constante dielétrica do óleo no momento do descarte com o óleo fresco.

É um procedimento simples e rápido, mas apresenta limitações. A constante dielétrica de diferentes lipídios frescos não é a mesma, havendo a necessidade de calibração do equipamento de medida (GONZÁLEZ-QUIJANO; DOBARGANES, 1988; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998). Geralmente, lipídios mais saturados apresentam menores valores que os lipídios altamente insaturados. Para determinados

alimentos fritos, como, por exemplo, frango, o lipídio do alimento é transferido para o óleo de fritura. Se o óleo de fritura apresenta constante dielétrica inferior ao lipídio do alimento, será obtido um valor negativo, mas o incremento será inferior à extensão da oxidação. Se a constante dielétrica for superior ao óleo de fritura, o oposto acontece (FRITSCH, 1981).

Teste de Estabilidade Acelerada

Testes acelerados de estabilidade permitem fazer predições da estabilidade oxidativa do produto em função do tempo. Para isso, é necessário submeter o lipídio a condições aceleradas de oxidação. Mais comumente são utilizadas condições de altas temperaturas e altas pressões de oxigênio.

Os métodos existentes são: ganho de massa, teste Schaal Oven, método do oxigênio ativo (AOM), Rancimat, Equipamento de Medição de Estabilidade Oxidativa (OSI) ou bomba de oxigênio (VERLEYEN; DYCK; ADAMS, 2005). Tais testes também podem ser úteis para se prever as propriedades remanescentes do óleo. No caso de óleos de fritura, estes testes dão uma indicação genérica da qualidade do óleo (BERGER, 1984).

Cor

Embora a cor de óleo de fritura escureça com o decorrer do tempo de fritura (BERGER, 1984), a medida de cor, isoladamente, não é um parâmetro de qualidade confiável (CHU, 1991; MAN *et al.*, 1999).

A cor do óleo está condicionada ao teor inicial de duplas ligações e aos alimentos que se fritam. Com o decorrer da fritura há a isomerização e migração de duplas ligações, gerando a conjugação das duplas ligações. Duplas ligações conjugadas levam à absorção de maiores quantidades de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo. Ocorre, ainda, durante a fritura a passagem de pigmentos escuros dos alimentos para o óleo e o escurecimento do alimento devido à reação de Maillard (LIMA; GONÇALVES, 1994).

Apesar disso, a avaliação de cor é um método barato e fácil e o método pode ser apropriado para fins de controle quando o mesmo tipo de amostra está em uso (BERGER, 1984).

Viscosidade

A formação de substâncias com elevado peso molecular durante a polimerização gera aumento na viscosidade (BERGER, 1984).

Assim como a medida de cor, a viscosidade não pode ser usada como único indicador da deterioração durante a fritura (CHU, 1991). Gorduras saturadas, por exemplo, são mais viscosas que óleos insaturados, mesmo que não tenham sido usados e não apresentem produtos de degradação.

1.6 Compostos Voláteis e Análise Sensorial

Conforme o óleo se degrada, o sabor dos alimentos fritos diminui proporcionalmente (HARA et al., 2004) e a análise sensorial é muitas vezes o método mais utilizado em diferentes países para se determinar o descarte do óleo de fritura (MELTON et al., 1994).

Parâmetros sensoriais são indicadores confiáveis da qualidade de óleos usados em frituras, pois existe boa correlação entre a avaliação sensorial do alimento frito e a análise de compostos polares (VAHCIC; HRUSKAR, 1999).

O acúmulo de respostas sensoriais, combinado a informações analíticas, com o auxílio de tratamentos estatísticos convenientes, fornece uma descrição mais precisa dos componentes que realmente afetam os odores de fritura que são percebidos (PREVOT *et al.*, 1988).

A cromatografia em fase gasosa-olfatométrica (CGO) consiste na avaliação sensorial de compostos voláteis presentes em efluentes cromatográficos, quando estes deixam a coluna. Seu uso na avaliação de sabores tem como objetivos: i) prever os compostos ativos de odor nos extratos aromáticos; ii) determinar descritores para os

compostos de odor; e, iii) quantificar a significância individual de determinado composto de odor no sistema aromático (DA SILVA; LUNDAHL; MCDANIEL, 1994).

Métodos CGO, tais como “Aroma Extract Dilution Analysis” (AEDA), “Combined Hedonic Response Measurement” (CHARM) e “Oregon State Method” (OSME), são considerados como procedimentos tentativos na determinação da importância individual de componentes de odor e gosto de um determinado alimento. Estes dependem da capacidade dos julgadores, onde a sensibilidade e a habilidade de se concentrarem na tarefa são fatores importantes. Daí, a seleção e o treinamento dos julgadores são essenciais (GERMET, 1994).

CHARM e AEDA precederam a OSME, sendo CHARM a técnica CGO mais antiga. As duas primeiras se baseiam na extração dos voláteis presentes nos alimentos, seguido do isolamento e da diluição dos voláteis em várias concentrações. Após as diluições, os voláteis são separados por cromatografia e avaliação olfatométrica, onde os julgadores identificam a presença e a qualidade de cada estímulo odorífero detectado ao longo do tempo (DA SILVA; SAMPAIO; BERTOLINI, 2004).

Enquanto AEDA apenas determina a máxima diluição em que um composto pode ser detectado no efluente cromatográfico, CHARM mede ainda o impacto de várias diluições sobre o tempo com que o composto pode ser percebido no efluente cromatográfico (DA SILVA; SAMPAIO; BERTOLINI, 2004).

OSME é uma técnica de sólida fundamentação psicofísica, baseada na técnica sensorial tempo-intensidade (DA SILVA, 1999; MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999). O aromagrama gerado no estilo FID é de fácil interpretação e pode ser denominado osmegrama. Os resultados fornecidos são comparáveis a uma ampla gama de outros estudos psicofísicos, sendo possível estimar a potência e a qualidade de odores presentes em extratos aromáticos (DA SILVA; LUNDAHL; MCDANIEL, 1994).

Em OSME, quando os voláteis cromatográficos deixam a coluna, estes são misturados com ar sintético previamente filtrado em carvão ativado, umidificado e levados até as narinas do julgador.

O julgador avalia os efluentes que deixam a coluna e registra em uma escala acoplada a um computador tanto a intensidade como o tempo de duração de cada estímulo olfativo. Simultaneamente, o julgador descreve para o experimentador a qualidade do odor

percebido. A escala pode ser linear ou híbrida, sendo ancorada nos extremos esquerdo e direito em termos de intensidade como “nenhum” e “muito”, respectivamente (Figura 1).

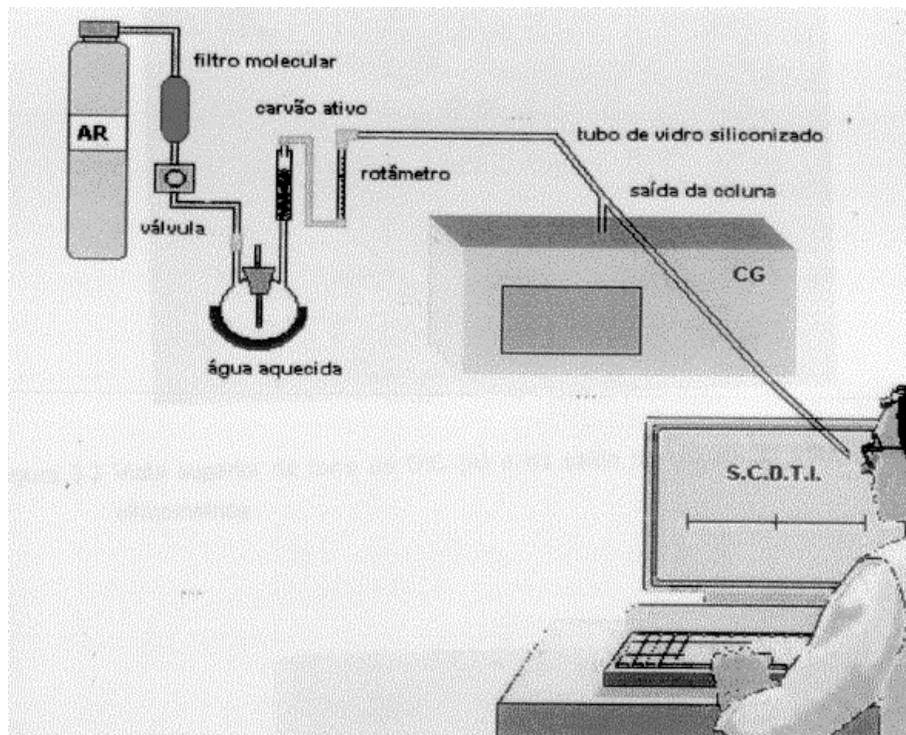


Figura 1. Representação esquemática da cromatografia em fase gasosa-olfatométrica.
Fonte: Garruti (2001).

Após cada análise, um “software” integra os dados coletados produzindo um aromagrama, onde picos mais altos e/ou com maior área, indicam compostos de maior significância odorífera no isolado (DA SILVA; SAMPAIO; BERTOLINI, 2004).

As vantagens de OSME em relação a CHARM e AEDA são o menor número de injeções e a avaliação dos compostos aromáticos nas reais concentrações presentes no alimento (GERMET, 1994).

1.7 Emprego de Testes Rápidos

Há uma grande carência de testes rápidos, simples e bastante objetivos na predição da deterioração de óleos (INNAWONG; MALLIKARJUNAN; MARCY, 2004). Dentre os testes rápidos para avaliação de óleos de fritura, os mais conhecidos são baseados na

mudança de constante dielétrica, que está relacionada com o nível de compostos polares do óleo de fritura.

No entanto, umidade e partículas presentes nas amostras de óleo podem afetar as leituras. Outras desvantagens conhecidas são elencadas: elevado custo, necessidade de calibração com substâncias de referência, necessidade de resfriamento do óleo antes das medições (depende da temperatura), forte influência do teor de umidade do óleo, necessidade de filtração para resultados mais precisos e efeito da variação da concentração de cloreto de sódio com o tipo de óleo ou gordura (GRATOWSKI; MERIAKRI; PANGONIS, 2005).

Os pré-requisitos para testes rápidos são: medição em % compostos polares, alta precisão até mesmo a baixas concentrações de polares, repetibilidade e reprodutibilidade de resultados, não destrutível, de fácil manuseio, baixo custo, não requerer calibração com o tipo de óleo a ser analisado, ser metodologia válida para quaisquer tipos de óleos e/ou gorduras, não ser susceptível à interferência de sal, metais, umidade e outros materiais condutores que possam estar presentes no óleo em análise. Além disso, devem ser compactos para serem utilizados em linha, “in situ”, em fluxo, sem precisar de reagentes químicos e sem necessitar de resfriamento do óleo para medições.

Atualmente, os equipamentos existentes no mercado nacional para medição rápida de compostos polares são o Fri-Check[®] e o Testo 265, comercializados, respectivamente pela Fraiss Imp. e Exp. Ltda. e pela Testo do Brasil. No exterior, vários outros testes rápidos estão disponíveis no mercado. Entre eles, pode-se mencionar o VISCOFRIT[®], fabricado pelo Laboratório de Seguridad Alimentaria (Espanha).

a) Fri-Check[®]

O Fri-Check[®] é uma alternativa ao método de determinação de CPT (Figura 1). Consiste em um sistema de teste rápido para a determinação do estado de degradação termoxidativa e hidrolítica de óleos e gorduras. A principal vantagem do emprego deste equipamento é a redução significativa do tempo de análise, que é realizada em no máximo 5 minutos.

Os resultados são expressos em unidades de Fri-Check[®] (U), porcentagem de compostos poliméricos e equivalente polar (%PM) (GERTZ, 2000). O método é confiável e apresenta alta correlação com o método oficial de determinação de CPT (OSAWA; GONÇALVES; GRIMALDI, 2005).

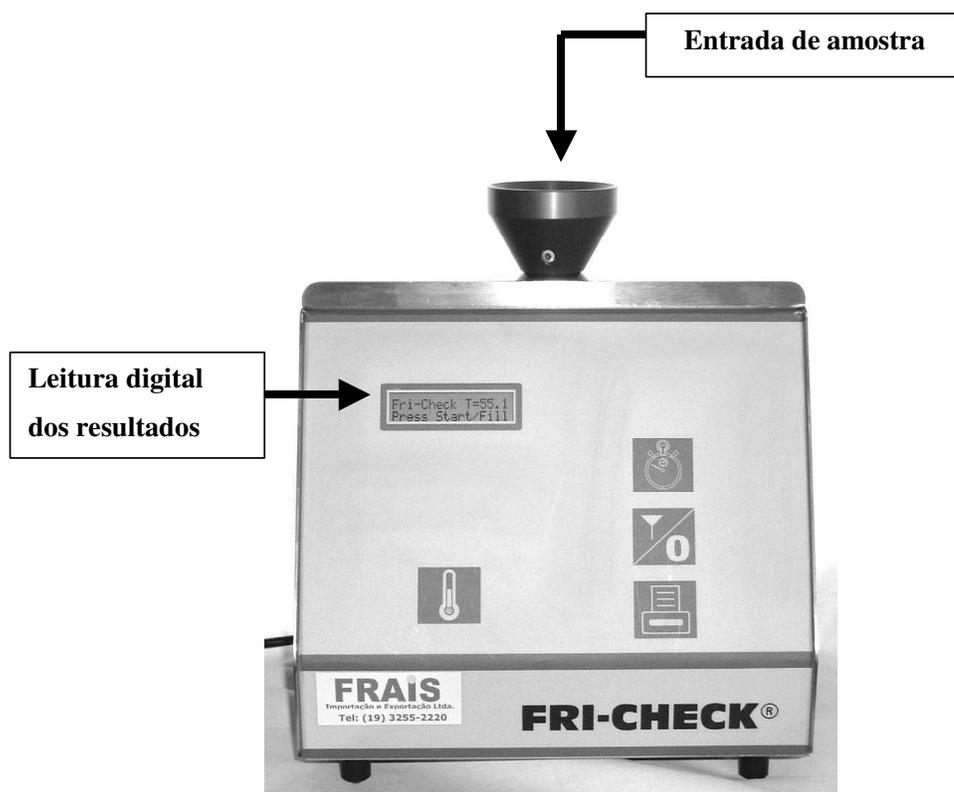


Figura 1. Figura ilustrativa do Fri-Check[®].

Fonte: Fornecedor do equipamento.

b) Testo 265

O Testo 265 é um equipamento portátil de medição de CPT, baseado na medida da constante dielétrica (Figura 2). A faixa de temperatura de operação varia de 40 a 210°C e a leitura é dada após 25 a 30 segundos em contato com o óleo de fritura (TESTO DO BRASIL, 2006).



Figura 2. Monitoramento “in situ” da qualidade de óleos de fritura com o Testo 265.

Fonte: Testo do Brasil, 2006.

c) VISCOFRIT[®]

VISCOFRIT[®] é um método laboratorial indicado desde 1989 pelo ministério espanhol no monitoramento de óleos e gorduras de fritura (Figura 3). O Instituto de la Grasa de Sevilla (Espanha) já conduziu testes com o VISCOFRIT[®]. É econômico, robusto, confiável, de fácil manuseio, pode ser usado por tempo indeterminado e não gera substâncias contaminantes.

Consiste em um pequeno cone de medições padrão, incorporado a um termômetro com escalas de temperatura e tempo. A resposta do VISCOFRIT[®] se baseia no aumento da viscosidade. Se o tempo que o óleo leva para fluir superar o tempo indicado no termômetro do teste, significa que o óleo contém teores de polares e polímeros superiores a 25%.

Existem diferentes termômetros calibrados para óleos de diferentes composições, já que a viscosidade dos óleos está relacionada à composição em ácidos graxos (VISCOFRIT, 2006).



Figura 3. Figura ilustrativa do VISCOFRIT.

Fonte: VISCOFRIT (2006).

1.8 Aspectos Legais

O Brasil não possui legislação federal específica que regule critérios para o descarte de óleos e gorduras utilizados na fritura de alimentos (WHITE, 1991; LIMA; GONÇALVES, 1995; ANS; MATTOS; JORGE, 1999; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002; JORGE; LOPES, 2003; JORGE; LUNARDI, 2004; MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

A legislação brasileira que dispõe sobre Boas Práticas em Serviços de Alimentação (SECRETARIA DE SAÚDE DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1999) e, mais recentemente, a Resolução RDC nº 216, de 15 de setembro de 2004 (ANVISA, 2004a), são muito genéricas quanto ao óleo e à gordura utilizada na fritura. Porém, atentam para a necessidade de padrões e critérios específicos para o descarte.

Ao contrário do Brasil, outros países como Bélgica, Holanda, França, Espanha, Finlândia, possuem padrões para o descarte. Apesar da ausência de regulamentação na Áustria, Alemanha, Canadá, Estados Unidos, Dinamarca, Finlândia, Israel, Noruega, Suécia, Japão e Suíça, existem critérios recomendados para o descarte de óleos e gorduras de fritura nesses países (WHITE, 1991; PAUL; MITTAL, 1997).

Em geral, os diversos países adotam como limites valores de 24 a 27% de compostos polares totais (MEETING REPORT AND REVIEW, 2000).

Devido à ausência de legislação e inspeção de óleos e gorduras de fritura, atualmente desconhece-se a real situação do Brasil, em relação à utilização e ao descarte de óleos e gorduras de frituras.

Recentemente, houve certa mobilização para a criação de uma Norma Brasileira sobre utilização e descarte de óleos e gorduras utilizados na fritura, com a divulgação de um informe técnico pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004b), que determina:

- quantidade de ácidos graxos livres não superior a 0,9%;
- teor de compostos polares não superior a 25%; e,
- valor de ácido linolênico do óleo ou gordura a ser usado na fritura não ultrapasse o limite de 2% .

1.9 Análises Estatísticas

1.9.1 Regressão Linear e Correlação Estatística

A análise de regressão é a ferramenta estatística mais amplamente utilizada para investigar e modelar a relação entre variáveis. As aplicações da regressão são numerosas e ocorrem em quase todas as áreas, incluindo engenharia, ciências exatas, econômicas, administrativas, biológicas, médicas e sociais. Utilizam-se modelos de regressão para diversos propósitos, incluindo a descrição de dados, estimativa de parâmetros, estimativa e predição e controle.

Entende-se por Regressão Linear Simples a equação do tipo $y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$, onde x é a variável independente, y , a variável dependente e ε , o erro estatístico ou resíduo, uma variável aleatória que leva em consideração a possibilidade do modelo falhar no exato ajuste dos dados (MONTGOMERY; PECK, 1992; DRAPER; SMITH, 1981).

A Análise de Regressão é utilizada para especificar o valor dos coeficientes da função de regressão, denominados β_0 e β_1 . A Função da Regressão ou Linha de Regressão é a linha da relação média entre duas variáveis e indica o valor médio de y associado com um valor particular de x .

O objetivo de correlacionar métodos de análises químicas é avaliar a extensão na qual a covariação existe entre as variáveis sob investigação. Duas variáveis são ditas correlacionadas quando uma mudança no valor de uma das variáveis tende a ser associada com uma mudança consistente correspondente ao valor da outra (BHATTACHARYYA; JOHNSON, 1977; DRAPER; SMITH, 1981; MONTGOMERY; PECK, 1992).

Existe uma boa correlação quando a relação é tão forte que quase se prediz o valor de uma das variáveis, dado o valor da outra. Uma boa correlação está associada com a situação na qual os valores observados das variáveis se encontram muito próximos à linha de regressão. Em contrapartida, uma pobre correlação está associada a valores dispersos em relação à linha de regressão.

Correlação positiva ou direta: duas variáveis estão positivamente ou diretamente correlacionadas se y tende a aumentar quando x cresce, isto é, quando pequenos valores de y estão associados a pequenos valores de x e valores elevados de y , a elevados valores de x , o que pode ser visualizado na Figura 2 (DRAPER; SMITH, 1981; COSTA NETO; 1992).

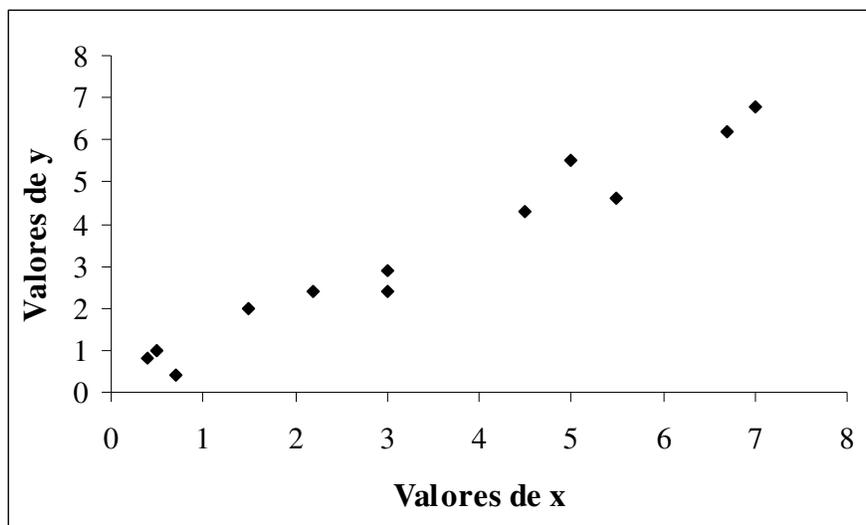


Figura 2. Exemplo de correlação positiva entre as variáveis x e y .

Correlação negativa ou inversa: ocorre quando y tende a diminuir quando x aumenta (Figura 3), isto é, pequenos valores de x tendem a estar associados com elevados valores de y e elevados valores de x , a pequenos valores de y (DRAPER; SMITH, 1981; COSTA NETO; 1992).

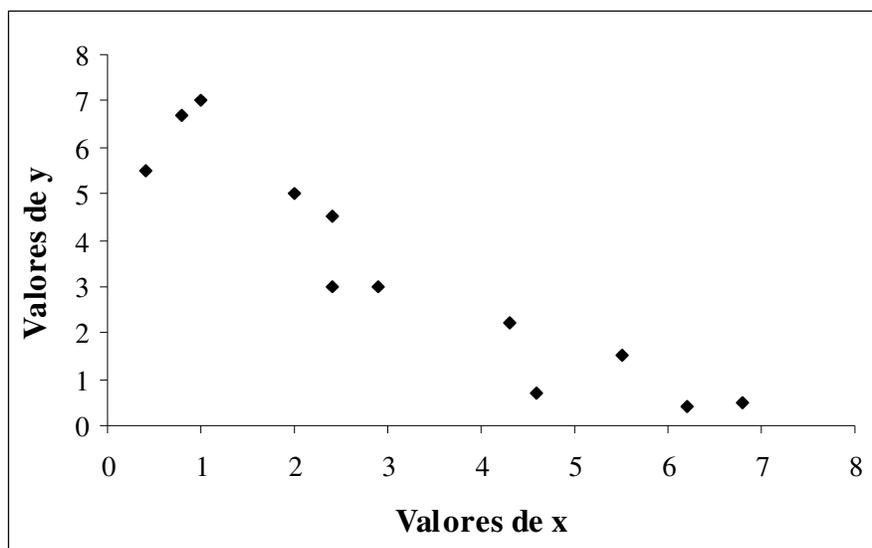


Figura 3. Exemplo de correlação negativa entre as variáveis x e y.

Os termos correlação negativa e correlação positiva não são indicativos de bom ou ruim, mas indicam a direção da relação (inversa ou direta) (PARSONS, 1974).

Coefficiente de Correlação Linear

Um tipo de associação entre as variáveis x e y produz pares de valores ou, graficamente, pontos que se distribuem ao redor da reta. Uma pequena quantidade de pontos dispersos ao redor da reta indica forte associação, ao passo que grandes quantidades de pontos dispersos é uma manifestação de associação pobre. A medida numérica dessa relação é denominada coeficiente de correlação linear (r) e é dada pela equação (1):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2] \cdot [\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (1)$$

onde $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ são os n pares de observações.

O valor de r varia de -1 a 1. O valor de $r = 1$ ocorre apenas quando todos os pontos estão perfeitamente ajustados na reta com uma inclinação positiva; $r = -1$ é também uma relação linear perfeita em que a inclinação é negativa. O valor $r = 0$ é interpretado como ausência de relação linear.

A proporção de variação dos valores de y que pode ser explicada pela relação linear é precisamente R^2 , também denominado coeficiente de determinação. Dessa forma, para $r = 0,9$, o valor de R^2 é $0,81$, significando que 81% da variação nos valores de y podem ser explicados pela relação linear e para $r = 0,5$, apenas 25% é explicado (DRAPER; SMITH, 1981).

Método dos Mínimos Quadrados

O Método dos Mínimos Quadrados é um método objetivo e eficiente de estimar os parâmetros da regressão do modelo $y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i$, onde ε_i é o erro, de média zero e variância desconhecida, isto é, $\varepsilon_i = N(0, \sigma^2)$.

Suponha que uma reta arbitrária $y = \beta_0 + \beta_1 x$ é traçada de forma a correlacionar y a x . No valor x_i da variável controlada, o valor de y predito pela reta é $a + b x_i$ (denotado por \hat{y}_i), enquanto que o valor observado de y é y_i . A discrepância d_i entre esses valores é calculada por $d_i = (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)$, que é a distância vertical do ponto à reta.

Considerando tais discrepâncias de todos os n pontos, tem-se a equação (2) como medida de discrepância dos pontos observados da reta ajustada, onde a magnitude D depende da reta traçada. Em outras palavras, depende de a e b , as duas grandezas que determinam a reta.

$$D = \sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (2)$$

Um bom ajuste possui o valor de D mínimo possível, isto é, deve obedecer às condições dadas pelas equações (3) e (4) para a estimativa dos parâmetros $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$.

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \beta_0} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i) = 0 \quad (3)$$

e

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \beta_1} \right|_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i) \cdot x_i = 0 \quad (4)$$

Sendo assim, o Método dos Mínimos Quadrados consiste na determinação dos valores dos parâmetros desconhecidos β_0 e β_1 , dados por $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$, respectivamente, de forma a minimizar a discrepância geral (D), definida como o quadrado da diferença entre a resposta observada e a resposta predita (BHATTACHARYYA; JOHNSON, 1977; DRAPER; SMITH, 1981).

Bandas de Confiança e Bandas de Predição

O intervalo de confiança fornece informações sobre a precisão das estimativas, no sentido de que quanto menor a amplitude do intervalo, maior a precisão. Se calculados os intervalos de confiança para alguns valores de x, é possível esboçar uma região em torno da reta estimada, indicando os limites superiores e inferiores desse intervalo. Essa região é chamada de **Bandas de Confiança**.

A amplitude do intervalo de confiança pode ser calculada através da equação (5).

$$2t_{(0,5,\alpha,n-2)} \sqrt{\sigma^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}} \right)}, \text{ onde } S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (5)$$

Já as **Bandas de Predição** compreendem o intervalo entre os limites superior e inferior dos intervalos de predição para alguns valores de x. Como o próprio nome indica, os intervalos de predição são valores de y não observados, correspondentes a valores observados de x.

A amplitude do intervalo de predição é dada pela equação (6).

$$2t_{(0,5,\alpha,n-2)} \sqrt{\sigma^2 \left(1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{S_{xx}} \right)} \quad (6)$$

O intervalo de predição tem amplitude maior que o intervalo de confiança para um mesmo nível α e para um mesmo valor de x (Figura 4).

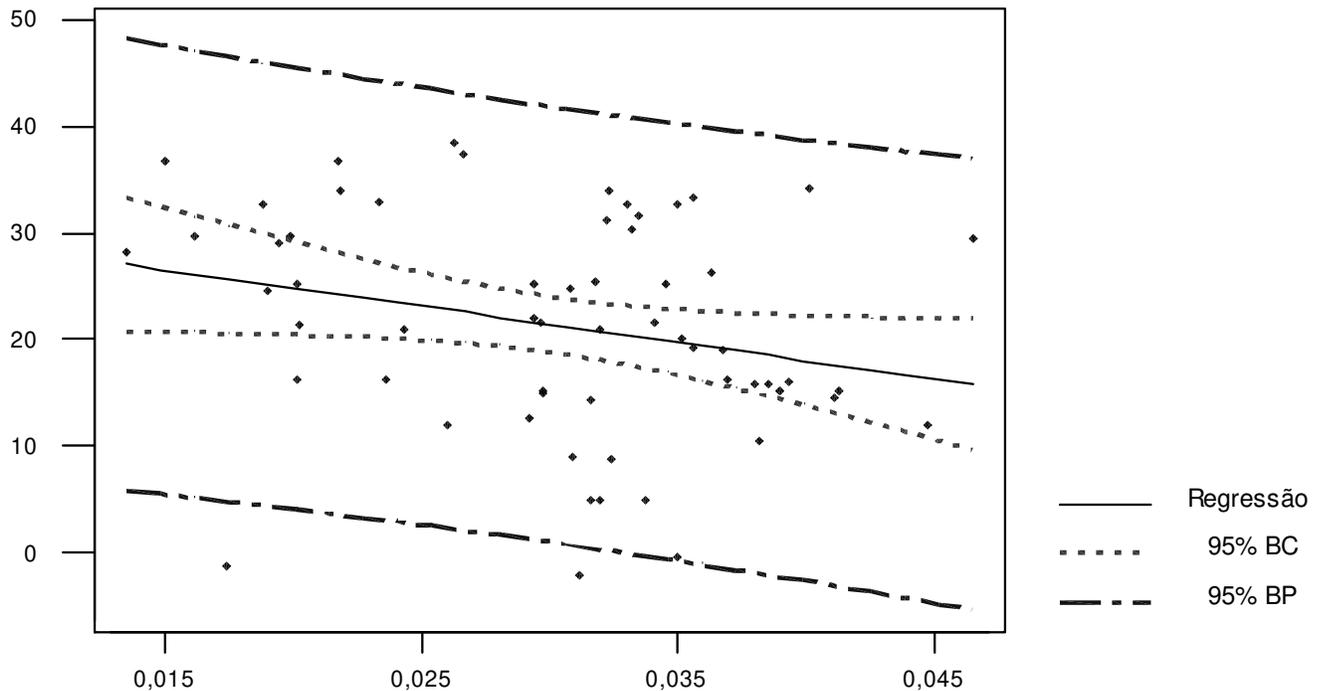


Figura 4. Exemplo de Regressão Linear com as bandas de confiança (BC) e de predição (BP).

Tanto as bandas de predição como as bandas de confiança têm formato de hipérbole, o que enfatiza o risco de se fazer extrapolações, ou seja, predições fora do intervalo observado de x . Dessa forma, os modelos de regressão devem ser usados com cautela para se fazer previsões sobre a variável resposta (MONTGOMERY; PECK, 1992; CHARNET et al, 1999).

1.9.2 Avaliação do Modelo

É necessário examinar o ajuste do modelo de regressão para garantir que ele propicie uma aproximação adequada do sistema real e verificar que nenhuma das hipóteses

de regressão dos mínimos quadrados tenha sido violada. O modelo para a predição ou estimativa irá gerar resultados pobres ou duvidosos, a menos que o modelo tenha sido ajustado adequadamente (MYERS; MONTGOMERY; VINING, 2002).

Para a avaliação do modelo, testam-se as hipóteses:

$$H_0: \beta_1 = 0 \text{ e } H_1: \beta_1 \neq 0$$

Essas hipóteses testam a contribuição da variável regressora x para explicar a resposta y , uma vez que se H_0 for verdadeira, isto é, se $\beta_1 = 0$, essa contribuição não é significativa. Nesse caso, ou o modelo de reta não é adequado ou a variável regressora escolhida não contribui na explicação da variável y .

A hipótese H_0 é rejeitada se o valor numérico de F_{calc} obtido pela equação (7) for superior a $F_{(n-2)}(1-\alpha)$, o quantil $(1-\alpha)$ de distribuição F com 1 e $(n - 2)$ graus de liberdade (F_{tab}).

$$F_{\text{Calc}} = \frac{SQM_R}{SQM_E} = \frac{\beta_1^2}{\sigma^2} = \frac{\beta_1^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (7)$$

A Tabela 4, denominada Tabela de Análise de Variância (ANOVA), apresenta as grandezas necessárias para calcular o valor observado da estatística do teste F para n observações.

Tabela 4. Tabela de ANOVA para o teste de significância da regressão.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (SQM)	F_{Calc}
Regressão	$SQ_R = \hat{\beta}_1 S_{xy}$	1	SQ_R	SQM_R / SQM_E
Resíduo	$SQ_E = S_{yy} - \hat{\beta}_1 S_{xy}$	$n - 2$	$SQ_E / (n - 2)$	
Total	$SQ_T = S_{yy}$	$n - 1$		

$$\text{Onde: } \hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)(\sum_{i=1}^n x_i)}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}};$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n y_i (x_i - \bar{x}); e,$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2$$

Alternativamente, rejeita-se H_0 se o valor de p (probabilidade de uma variável aleatória com distribuição F , com 1 e $(n-2)$ graus de liberdade, ser maior do que o valor observado F_{Calc}) for muito pequeno. O valor de p é o menor valor possível de α que levaria à rejeição de H_0 . Seguindo esse raciocínio, para um valor de p de 0,15, a hipótese H_0 seria rejeitada somente para valores de α maiores ou iguais a 0,15 (CHARNET et al., 1999).

Análise de Variância

De modo análogo ao item 1.9.2 a ANOVA pode ser utilizada para se testar a hipótese de K tratamentos ou diferentes níveis de um único fator serem iguais ($H_0: \beta_1 = \dots = \beta_n = 0$ e $H_i: \beta_i \neq \beta_j$ para $i \neq j$).

A hipótese nula é rejeitada se satisfeita a condição expressa na equação (8).

$$F_{Calc} = \frac{SQM_{trat}}{SQM_E} > F_{\alpha, K-1, N-K} \quad (8)$$

A Tabela de ANOVA é ilustrada na Tabela 5 (BHATTACHARYYA; JOHNSON, 1977), sendo N o número de observações e K , o número de tratamentos.

Tabela 5. Tabela de ANOVA para comparação entre tratamentos.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (SQM)	F _{Calc}
Tratamentos	SQ _{trat}	K - 1	SQ _R /(K - 1)	SQM _{trat} / SQM _E
Resíduo	SQ _E	N - K	SQ _E /(N-K)	
Total	SQ _T	N - 1		

$$\text{Onde: } SQ_{\text{trat}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k y_i^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$$

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{\text{trat}}$$

$$SQ_T = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N} \text{ e os valores de } y_i, y_{..} \text{ e } y_{ij} \text{ são dados pela Tabela 6.}$$

Tabela 6. Tabela típica de dados para experimentos de fator único.

Tratamento	Observações					Total	Média	
1	y ₁₁	y ₁₂	.	.	.	y _{1n}	y _{1.}	$\bar{y}_{1.}$
2	y ₂₁	y ₂₂	.	.	.	y _{2n}	y _{2.}	$\bar{y}_{2.}$
.
.
.	y _{K.}	y _{K.}	$\bar{y}_{K.}$
K	y _{K1}	y _{K2}	.	.	.	y _{Kn}	y _{..}	$\bar{y}_{..}$

1.9.3 Comparação de Médias de Diferentes Tratamentos

Após realizado o teste de ANOVA e uma vez rejeitada a hipótese nula, constata-se que existe diferença significativa entre as médias dos tratamentos, mas exatamente quais médias diferem não é especificado. Em determinadas situações, deseja-se comparar e analisar as médias entre os grupos de tratamentos. As comparações entre as médias dos

tratamentos são feitas em termos dos totais de tratamento ou das médias dos tratamentos e são denominadas Métodos de Comparação Múltipla (MONTGOMERY, 1997).

Teste de Tukey

O teste de Tukey é um dos Métodos de Comparação Múltipla. Requer o uso de $q_{\alpha}(K, GL_E)$ para determinar o valor crítico para todas as comparações pareadas de médias dos tratamentos. No teste, duas médias são diferentes significativamente se o valor absoluto da diferença entre as amostras exceder o valor crítico calculado T_{α} pela equação (9) (MONTGOMERY, 1997).

$$T_{\alpha} = q_{\alpha}(K, GL_E) S_{\hat{y}_i}, \text{ onde } S_{\hat{y}_i} = \sqrt{\frac{SQM_E}{N}} \text{ e } N = \text{número de repetições} \quad (9)$$

1.9.4 Teste do Sinal

Este teste não paramétrico é reconhecido pelo seu apelo intuitivo e facilidade de aplicação. Como o próprio nome sugere, o teste do sinal é baseado nas diferenças de respostas de sinais (BHATTACHARYYA; JOHNSON, 1977). É um instrumento para comparar duas amostras emparelhadas de dados ordinais. Pode ser empregado para determinar se há diferenças sistemáticas entre pares de observações que possam traduzir por um sinal positivo, negativo ou zero, correspondentes respectivamente a “+”, “-” e “0”.

Seja X um dos dados de um par e Y, o dado que lhe corresponde. Para cada par, calcula-se sistematicamente a diferença $Y - X$ e atribui-se o sinal +, o sinal - ou o valor 0, conforme o caso. Para N pares de dados, no caso da hipótese nula, encontra-se entre esses N pares determinado número de zeros, de sinais “+” e de sinais “-”. Na hipótese nula, a probabilidade de se obter um sinal positivo é igual à probabilidade de se obter um sinal negativo e seu valor é de 0,5.

Designa-se por “a” o número de sinais que ocorrem com menor frequência na amostra. O número de sinais contrários será “N-a” (D’HAINAUT, 1997). Isto é, a população N é reduzida e são descartados os dados que resultaram em diferença $Y - X$ igual a zero (BHATTACHARYYA; JOHNSON, 1977). A probabilidade da distribuição

binomial de um acontecimento de probabilidade 0,5 acontecer “a” vezes ou menos é dada pela equação (10) (D’HAINAUT, 1997).

$$P_{x \leq a} = \sum_0^a {}^N C x p^x q^{N-x}, \quad \text{com } p = q = 0,5 \quad (10)$$

Na prática, o valor desta probabilidade encontra-se tabelado e, se for igual ou inferior a 0,05, conclui-se que a diferença é significativa.

Se o número de amostras for relativamente grande ($N > 25$), a distribuição binomial, com $p = 0,5$, assemelha-se com uma boa aproximação à distribuição normal e pode-se utilizar a tabela do z, sendo que o valor calculado de z é obtido pela equação (11).

$$z = \frac{a + 0,5 - 0,5N}{0,5\sqrt{N}} \quad \text{ou} \quad z = \frac{2a + 1 - N}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

Vale salientar que as fórmulas e tabelas fornecem valores de probabilidade de um teste unilateral, pois se considera apenas um dos dois sinais, o menos freqüente. No caso do teste bilateral, é preciso duplicar o nível de probabilidade obtido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as alterações físico-químicas e sensoriais ocorridas em óleos vegetais utilizados em fritura de produtos cárneos empanados, visando dar suporte à ANVISA.

2.2 Objetivos Específicos

- estudar a degradação do óleo de algodão e da oleína de palma, quando utilizados na fritura de alimentos cárneos empanados (Capítulos 2 e 3);

- estudar alterações ocorridas no alimento após a fritura, quanto ao teor de umidade, teor lipídico, composição em ácidos graxos e isômeros *trans* (Capítulos 2 e 3);
- avaliar a eficácia de testes rápidos de determinação de compostos polares disponíveis no mercado, comparativamente ao método convencional (Capítulo 4);
- verificar se as boas práticas de fritura são obedecidas em estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP, avaliar a qualidade dos óleos descartados e o nível de conhecimento dos manipuladores de alimentos a respeito de Frituras (Capítulo 5);
- identificar e caracterizar os compostos odoríferos responsáveis pelo odor de fritura, através de Cromatografia em Fase Gasosa-Olfatométrica (Capítulo 6).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Dispõe sobre regulamento técnico de boas práticas para serviços de alimentação. Resolução RDC nº 216, de 5 de setembro de 2004. **Diário Oficial**, Estado de São Paulo, 16 set. 2004a.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004b. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm>. Acesso em: 11 out. 2004.

AL-KAHTANI, H. Survey of quality of used frying oils from restaurants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 11, p. 857-862, 1991.

ANS, V. G.; MATTOS, E. de S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 413-419, 1999.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2004.

ARISSETO, A. P.; TOLEDO, M. C. DE F. Acrilamida em alimentos: uma revisão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 2, p. 123-134, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE REFEIÇÕES COLETIVAS (ABERC). Disponível em: <<http://www.aberc.com.br>>. Acesso em: 03 fev. 2009. 18h23min.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO (ABIA). **O mercado de food service**. Disponível em:

<<http://www.abia.org.br/congressofoodservice2008/telas/food-service.asp>>. Acesso em: 1 jun. 2009.

BANKS, D. Food-service frying. In: PERKINS, E. G.; ERICKSON, M. D. (Ed.). **Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996a. cap. 12, p. 245-257.

BANKS, D. Industrial frying. In: PERKINS, E. G.; ERICKSON, M. D. (Ed.). **Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996b. cap. 13, p. 258-270.

BHATTACHARYYA, G. K.; JOHNSON, R. A. **Statistical concepts and methods**. New York: John Wiley, 1977. 639p.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. 2. ed. Berlim: Springer, 1999. cap. 3.

BERGER, K. G. The practice of frying. **PORIM Technology**, n. 9, 1984. 30 p.

CHARNET, R.; FREIRE, C. A. DE L.; CHARNET, R. M. R.; BONVINO, H. **Análise de modelos de regressão linear**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999. 356 p.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. R77-R86, 2007.

CHU, Y.-H. A comparative study of analytical methods for evaluation of soybean oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 6, p. 379-384, 1991.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Standard for named vegetable oils** (Codex-stan 210). Rome: FAO/WHO, 2003.

CORSINI, M. DA S.; JORGE, N. Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 25-34, 2006.

COSTA NETO, P. L. O. **Estatística**. 12. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 264 p.

DA SILVA, M. A. A. P. Avaliação de atributos sensoriais por técnicas tempo-intensidade. In: ALMEIDA, T. C. A.; HOUGH, G.; DAMÁSIO, M. H.; DA SILVA, M. A. A. P. (org.). **Avanços em análise sensorial**. São Paulo: Varela, 1999. p. 49-61.

DA SILVA, M. A. A. P.; LUNDHAL, D. S.; MCDANIEL, M. R. The capability and psychophysics of Osme, a new CG-Olfatometry technique. In: MAARSE, H.; HEIJ, V. (org.). **Trends in flavor research**. Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 1, p. 191-210.

DA SILVA, M. A. A. P.; SAMPAIO, K. de L.; BERTOLINI, A. C. CG-olfatometria (CGO): uma revisão. In: FRANCO, M. R. B. (org.). **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Varela, 2004. cap. 2, p. 29-46.

D'HAINAUT, L. **Conceitos e métodos da estatística**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1997. v. 1. 362 p.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 2. ed. New York: John Wiley, 1981. 709 p.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 331-335, 1998.

FERREIRA, T. Qualidade na mesa. **Bares & Restaurantes**, ano 10, n. 50, p. 20-24, mar./2006.

FIGUEIREDO, I. C. R. **Determinantes do consumo de frutas, legumes e verduras em adultos residentes no município de São Paulo**. 2006. 77 p. Dissertação (Mestre em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

FRITSCH, C. W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, n. 3, p. 272-274, 1981.

GARRUTI, D. DOS S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma de vinho de caju**. 2001. 218p. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GERMET, L. J. Van. Report of the workshop 'gas chromatography-olfactometry'. In: MAARSE, H.; HEIJ, V. (org.). **Trends in flavor research**. Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 1, p. 305-309.

GERTZ, C. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 566-572, 2000.

GONZÁLEZ-QUIJANO, R. G.; DOBARGANES, M. C. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. D. (org.). **Frying of food: principles, chances, new approaches**. Chichester: Ellis Horwood, 1988. cap. 10, p. 141-154.

GRATOWSKI, S. V. Von; MERIAKRI, V. V.; PANGONIS, L. J. Microwave monitoring of deep frying oils. **Inform**, v. 16, n. 8, p. 484-485, 2005

GUPTA, M. K. Selection of frying oil. In: GUPTA, M. K.; WARNER, K.; WHITE, P. J. (Org.). **Frying technology and practices**. Champaign: AOCS Press, 2004. cap. 3, p. 29-36.

GUPTA, M. K. Frying oils. In: In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil & fat products**. v. 4. New Jersey: John Wiley, chap. 1, 2005.

HARA, T.; ANDO, M.; ITO, T. F.; INOUE, S.; OTSUKA, K.; ONO, Y.; OKAMURA, Y.; SHIRAMASA, H.; TAKAMURA, H.; TAKECHI, T.; TSUYUGUCHI, S.; NAKAHARA, M.; MAKAHIRA, M.; NISHIIKE, T.; HAYASHI, Y.; FUKAMI, Y.; FUJIMURA, K.; MATSUI, M.; MATOBA, T.; MIZUNO, C.; MURAKAMI, M.; YAMASHITA, T.; YUKAWA, N.; WATANABE, K. A relationship between the amount of polar compounds and the sensory scores of fried foods and deep frying oil. **Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 23-27, 2004.

HAMILTON, R. J.; ROSELL, J. B (Ed.). **Analysis of oils and fats**. London: Elsevier, 1986. 441 p.

HOUHOULA, D. P.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 133-137, 2002.

INNAWONG, B.; MALLIKARJUNAN, P.; MARCY, J. E. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, v. 37, p. 35-41, 2004.

JACOBSBERG, B.; JACQMAIN, D. Palm oil quality. **Oléagineux**, 28º ano, n. 1, p. 25-32, 1973.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja utilizado no restaurante universitário do IBILCE/UNESP. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 11-16, 2004.

JORGE, N.; LOPES, M. DO R. V. Avaliação de óleos e gorduras de frituras coletados no comércio de São José do Rio Preto-SP. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, n. 2, p. 149-156, 2003.

JORGE, N.; LOPES, M. DO R. V. Determinação de compostos polares totais em óleos e gorduras de frituras. **Revista Higiene Alimentar**, v. 19, n. 134, p. 46-50, 2005.

JORGE, N.; LUNARDI, V. M. Comportamento de óleos poliinsaturados em frituras descontínuas de batatas. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 2, p. 119-124, 2004.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P. Comportamento do óleo de milho em frituras. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 63-69, 2004.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

KING, C. C.; CAMIRE, M. E. Cottonseed oil as a frying medium. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 2, p. 192-195, 1989.

LAWSON, H. W. **Standards for fats & oils**. Connecticut: AVI, 1985. v. 5.

LAWSON, H. **Aceites y grasas alimentarios**: tecnología, utilización y nutrición. Zaragoza: Acribia, 1994. cap. 7.

LIMA, J. R. Fritura de alimentos: procedimentos para obtenção de alimentos com qualidade. **Instruções Técnicas Embrapa Agroindústria Tropical**, n. 8, p. 1-3, abr. 2001.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Avaliação analítica de óleos utilizados em processos de fritura. **Boletim SBCTA**, v. 29, n. 2, p. 186-192, 1995.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

LOPES, M. DO R. V.; JORGE, N. Testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade de óleos e gorduras de frituras. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 73-79, 2004.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M del C. D.; ABRANTES, S. Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 786-792, 2008.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. C. D.; ABRANTES, S. M. P. Estudos preliminares de validação de testes rápidos, para avaliação de óleos e gorduras usados em frituras – contribuição para a saúde pública. **Higiene Alimentar**, v. 21, n. 157, p. 79-85, 2007.

MACHADO, E. R.; MARMESAT, S.; ABRANTES, S.; GARCÍA, M del C. D. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. **Grasas y Aceites**, v. 58, n. 3, p. 283-288, 2007.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja em frituras: efeitos da relação superfície/volume e do tempo de fritura. **Revista Higiene Alimentar**, v. 19, n. 129, p. 25-31, 2005.

MAN, Y. B. C.; LIU, J. L.; JAMILAH, B.; RAHMAN, R. A. Quality changes of refined-bleached-deodorized (RBD) palm olein, soybean oil and their blends during deep-fat frying. **Journal of Food Lipids**, v. 6, p. 181-193, 1999.

MASSON, L.; MUÑOZ, J. R.; ROMERO, N.; CAMILO, C.; ENCINA, C.; HERNÁNDEZ, L.; CASTRO, J.; ROBERT, P. Acrilamida en patatas fritas: revisión actualizada. **Grasas y Aceites**, v. 58, n. 2, p. 185-193, 2007.

MATTHÄUS, B. Use of palm oil for frying in comparison with other high-stability oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 400-409, 2007.

MEETING REPORT AND REVIEW: 3rd International symposium on deep-fat frying: optimal operation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, n. 4, p. 305-311, 2000.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. (Org). **Sensory evaluation techniques**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 1999. 387 p.

MELTON, S. L.; JAFAR, S.; SYKES, D.; TRIGIANO, M. K. Review of stability measurement for frying oils and fried food flavor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 12, p. 1301-1308, 1994.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4. ed. New York: John Wiley, 1997. 704 p.

_____.; PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis**. 2 ed. New York: John Wiley, 1992. 527 p.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; VINING, G. G. **Generalized linear models: with applications in engineering and the sciences**. New York: John Wiley, 2002. cap. 2, p. 7-62.

NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O. R.(Ed.). **Food chemistry**. 3^a edição. New York: Marcel Dekker, 1996. cap. 5, p 225-320.

NERI, V. C. DE C. **Acrilamida em Alimentos: Formação Endógena e Riscos à Saúde**. Rio de Janeiro, 2004, 87p. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz (INCQS/FIOCRUZ).

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998. 667 p.

ORTHOEFER, F. T.; GURKIN, S.; LIU, K. In: PERKINS, E. G.; ERICKSON, M. D. (Ed.). **Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996. cap. 11, p. 223-244.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Nova ferramenta destinada ao monitoramento e à inspeção do descarte “in situ” de óleos e gorduras de fritura. **Revista Brasileira de Vigilância Sanitária**, v. 1, n. 2, p. 102-107, 2005.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. The use of fast methodologies (kits) in evaluating deep-frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 893–897, 2007.

PARSONS, R. **Statistical analysis: a decision-making approach**. New York: Harper & Row, 1974. cap 27.

PAUL, S. P.; 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.

PREVOT, A.; DESBORDES, S.; MORIN, O.; MORDRET, F. Volatiles and sensory effects from frying oils. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. D. (org.). **Frying of food: principles, chances, new approaches**. Chichester: Ellis Horwood, 1988. cap. 11, p. 155-165.

RAMALHO, V. C.; SILVA, M. G. DA; JORGE, N. Influência do extrato de alecrim sobre a estabilidade do α -tocoferol em óleo de soja submetido à termoxidação. **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n. 2, p. 197-2002, 2006.

SAGUY, I. S.; DANA, D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 143-152, 2003.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **FI - Food Ingredients South America**, v. 1, n. ano III, p. 64-71, 2002.

SECRETARIA DE SAÚDE DO ESTADO DE SÃO PAULO. Aprova o regulamento técnico, que estabelece os parâmetros e critérios para o controle higiênico-sanitário em estabelecimentos de alimentos. Portaria CVS-6, de 10 de março de 1999. **Diário Oficial**, Estado de São Paulo, 12 mar. 1999. Seção I. p. 24-7.

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

TESTO DO BRASIL. **Novo Analisador de Qualidade do Óleo Testo 265**. Disponível em: <http://www.tetraqual.pt/produtos_testo_265.html>. Acesso em: 12 set. 2006. 10h09min.

TSOUKALAS, B.; GROSCH, W. Analysis of fat deterioration: comparison of some photometric tests. **Journal of the Americal Oil Chemists' Society**, v. 54, p. 490-493, 1977.

VAHCIC, N.; HRUSKAR, M. Quality and sensory evaluation of used frying oil from restaurants. **Food Technology and Biotechnology**, v. 37, n. 2, p. 107-112, 1999.

VERLEYEN, T.; DYCK, S. V.; ADAMS, C. A. Accelerated stability tests. In: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNY, J. (Ed.). **Analysis of lipid oxidation**. Champaign: AOCS Press, 2005. cap. 9, p. 210-233.

VIANA, M. M.; SABIO, R. P. Quem come fora, come mais hortifruti! **Hortifruti Brasil**, p. 6-13, abril 2009.

VISCOFRIT. **Cualificadores de aceites de fritura**. Disponível em: <<http://www.viscofrit.com/>>. Acesso em: 18 out. 2006. 15h22min.

WARNER, K.; FEHR, W. Mid-oleic/ultra low linolenic acid soybean oil: a healthful new alternative to hydrogenated oil for frying. **Journal of the Americal Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 945-951, 2008.

WHITE, P. J. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. **Food Technology**, v. 75, n. 2, p. 75-80, 1991.

WHITE, P. J. Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. (Ed.). **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign: AOCS, 1995. cap. 9.

WILLIAMS, J. S. E. Influence of variety and processing conditions on acrylamide levels in fried potato crisps. **Food Chemistry**, v. 90, p. 875-881, 2005.

ZHANG, Y.; ZANG, F.; ZANG, Y. Occurrence and analytical methods of acrilamide in heat-treated foods: review and recent developments. **Journal of Chromatography A**, v. 1075, p. 1-21m 2005.

CAPÍTULO 2 - ALTERAÇÕES DO ÓLEO DE ALGODÃO EM FRITURA DESCONTÍNUA DE FRANGO EMPANADO E SUA INTERAÇÃO COM O ALIMENTO

Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. G.

Resumo

Este trabalho objetivou avaliar a fritura descontínua de frango empanado em óleo de algodão refinado. Realizaram-se 3 ciclos de fritura em fritadeira contendo 28 L de óleo, sem reposição do óleo com óleo fresco ou filtragem do óleo de fritura. A fritadeira permaneceu ligada durante 8 horas diárias a 182°C e durante 7-8 dias, foram fritas 3 bateladas de 400 g de frango empanado, ao longo do ciclo de fritura. O tempo de fritura para cada batelada foi de 4,5 min. Diariamente, foram coletadas amostras do óleo usado e dos alimentos fritos. Realizaram-se, no óleo, determinações de ácidos graxos livres, compostos polares totais pelo método convencional e pelos testes rápidos Testo 265, Viscofrit e Fri-check. Avaliaram-se ainda dienos conjugados, cor Lovibond, estabilidade oxidativa e composição em ácidos graxos. Determinaram-se no alimento frito a composição em ácidos graxos, isômeros *trans*, umidade e absorção de óleo. Mesmo estabelecidas condições padrão de fritura, a degradação do óleo não ocorreu uniformemente. Durante a fritura, os frangos empanados perderam umidade, absorvendo óleo, e houve pequena alteração na composição dos ácidos graxos. Os produtos fritos ficaram com teor lipídico na faixa de 6%. A formação de isômeros *trans* não foi significativa na porção de consumo diário recomendado por nutricionistas, podendo ser declarada isenta de *trans*. O método mais indicado para monitoramento e descarte do óleo foi o de compostos polares totais. As demais determinações foram consideradas auxiliares e não refletiram de maneira independente o estado degradativo do óleo. Dado o pequeno número de amostras e a complexidade de processos de fritura, não foi possível avaliar a eficácia dos testes rápidos. Neste experimento, o Viscofrit apresentou maior tendência de acerto de resultados que os outros testes rápidos.

Palavras-chave: fritura, óleo de algodão, frango empanado, qualidade, descarte.

INTRODUÇÃO

A fritura de alimentos por imersão é uma operação importante por ser um processo de preparo rápido e por conferir aos produtos características únicas de odor e sabor (LIMA, 2001). Neste processo, ocorre uma série complexa de alterações e reações, produzindo numerosos compostos de decomposição (FRITSCH, 1981).

Durante o processo de fritura, o óleo ou gordura é exposto a elevadas temperaturas, na faixa de 162 a 196°C em presença de ar e água (DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Sob tais condições ocorre uma série complexa de reações simultâneas, tais como termoxidação, polimerização e hidrólise, resultando na perda da qualidade do óleo de fritura e do alimento frito (DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

A taxa de formação dos produtos de decomposição varia com o alimento a ser frito, tipo de óleo ou gordura utilizada na fritura, modelo de fritadeira (relação entre a superfície da fritadeira e o volume do óleo) e natureza das condições de operação (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; JORGE; LUNARDI, 2004; JORGE et al., 2005; MALACRIDA; JORGE, 2005; RAMALHO; SILVA; JORGE, 2006; CHOE; MIN, 2007; MACHADO et al., 2007; MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

A fritura descontínua, adotada em serviços de alimentação, é caracterizada por ciclos de aquecimento e resfriamento. Dependendo do cardápio e dos padrões de alimentação locais, as fritadeiras operam com capacidade total durante algumas horas do dia, intermitentemente por poucas horas e permanecem em desuso no restante do tempo. Essa operação intermitente é uma das principais razões da degradação do óleo em maiores proporções do que na fritura contínua. Durante o período de baixa produção, o óleo é submetido a estresse oxidativo e térmico (BANKS, 1996).

Quando o óleo é resfriado, a solubilidade do oxigênio no óleo aumenta, acelerando as reações de oxidação e a produção de peróxidos. Quando o óleo é aquecido novamente, os peróxidos, que são compostos instáveis a altas temperaturas, dão origem a produtos de decomposição (BANKS, 1996; PAUL; MITAL, 1997).

No processo de fritura por imersão, o óleo ou gordura utilizado tem função de estabilizar o produto frito e conferir características sensoriais importantes e desejáveis aos alimentos (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). A estabilidade do produto frito está relacionada com o grau de insaturação dos ácidos graxos do óleo de fritura. Em relação ao ácido esteárico (18:0), a taxa de oxidação relativa é de 100 para o ácido oléico (18:1), 1.200 para o linoléico (18:2) e 2.500 para o linolênico (18:3) (BELITZ; GROSCH, 1999). Os óleos mais estáveis para fritura geralmente tem baixo conteúdo de ácido linolênico (< 3%), quantidade de ácido oléico superior a 50% e de ácido linoléico inferior a 50% (WARNER; FEHR, 2008).

Deseja-se, portanto, um meio de fritura com o menor teor de ácido linolênico possível, inferior a 2% (ANVISA, 2004). Uma das opções é o óleo de algodão, por ser disponível comercialmente, não conferir odor e sabor desagradável aos alimentos fritos, ter conteúdo de ácido linolênico inferior a 1% e teor de gorduras *trans* mínimo e isento na porção recomendada de ingestão diária, como todo óleo vegetal (O'BRIEN et al., 2005).

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade do óleo de algodão utilizado na fritura descontínua de produtos cárneos empanados, sob condição de estresse e as alterações ocorridas nos alimentos fritos, quanto ao teor de umidade, incorporação de óleo, composição em ácidos graxos e formação de isômeros *trans*.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram processados 3 ciclos de fritura de filé frango cru empanado congelado (Braslo, Brasil) em óleo de algodão (Cargill, Brasil) em fritadeira elétrica FryMaster® (doada pelo McDonald's, Brasil), com 2 cubas, cada uma com dimensões de 34,5 cm x 51,0 cm. Foi utilizada apenas 1 cuba com 28 L de óleo, sendo a relação entre a superfície da fritadeira e o volume do óleo (S/V) de 0,06 cm⁻¹. Ao longo do processo de fritura, não houve reposição do óleo e não se realizou a filtragem do óleo.

Primeiramente o óleo foi aquecido durante 3 horas até a realização da primeira fritura. Após mais 3 horas foi realizada a segunda fritura do dia e, após 2 horas, a última fritura, sendo a fritadeira desligada até o dia seguinte. A fritadeira permaneceu tampada durante o processo de resfriamento do óleo.

O tempo de fritura foi de 4,5 min na temperatura de 182 °C para cada batelada de aproximadamente 400 g de frango empanado cru congelado.

Após as frituras, aproximadamente 200 g de alimentos fritos de cada batelada de fritura foram acondicionados íntegros em filmes de polietileno e mantidos congelados para as análises. O restante das amostras foi analisado sensorialmente por provadores não treinados, a fim de detectar características sensoriais indesejáveis no produto.

As amostras destinadas às análises físico-químicas foram descongeladas e, em seguida, trituradas em multiprocessador para as análises. Da amostra triturada, foram retiradas as quantidades necessárias para as determinações.

Diariamente, antes de iniciar os experimentos, foram coletados cerca de 100 mL de amostras de óleo para as análises. As amostras coletadas foram acondicionadas em frascos âmbar e mantidas sob congelamento até o momento das determinações. Neste momento, foram também avaliados os teores de compostos polares do óleo de fritura através dos testes rápidos Testo 265 (Testo do Brasil, Brasil), Viscofrit (Laboratório de Seguridad Alimentaria, Espanha) e Fri-Check (Frais Imp. E Exp. Ltda, Brasil). No caso do Viscofrit, a informação gerada por este teste era se o óleo poderia ou não continuar sendo utilizado, isto é, se o teor de compostos polares era superior ou inferior a 25%.

Foram realizados 3 repetições do processo de fritura (ciclos) nas mesmas condições experimentais, utilizando o mesmo tipo de alimento frito e mesmo tipo de óleo de fritura. O fim de cada ciclo de fritura foi definido quando o óleo de fritura foi condensado por, pelo menos, dois testes rápidos, uma vez que o método convencional de determinação de polares totais por coluna aberta não fornece os resultados “in situ” e em poucos minutos de análise. Para os ciclos 1 e 2, o experimento se deu por encerrado após 9 dias de uso do óleo. Para o ciclo 3, após 8 dias de uso. A quantidade de alimentos fritos diariamente nos três ciclos de fritura está representada na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de alimentos fritos em óleo de algodão, em g.

Tempo (dias)	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
0 (1º dia de fritura)	1184,4	1166,7	1193,6
1	1226,9	1224,8	1172,1
2	1246,5	1185,0	1207,6
3	1256,8	1212,9	1224,7
4	1215,4	1193,2	1198,5
5	1247,3	1192,7	1215,8
6	1270,5	1161,3	1208,7
7	1163,8	392,9**	*
8	*	*	*
9	*	*	***

*óleo apenas aquecido.

**foi realizada apenas a 1ª fritura do dia. No restante do período, o óleo foi mantido aquecido.

***o óleo deste ciclo foi usado por um dia a menos do que nos demais ciclos.

1) Análises Realizadas nos Alimentos Fritos

Umidade: baseado na metodologia AOAC (HORWITZ, 1980), seguindo as modificações realizadas pelo Laboratório de Carnes e Processos (FEA/UNICAMP). No mínimo 50 g de amostra foram triturados em processador de alimentos e homogeneizados. Codificaram-se placas de petri e acondicionaram-nas em estufa a 105°C por no mínimo 1 h, seguido de resfriamento em dessecador. Após, as placas de petri foram pesadas em balança analítica. Nas placas de petri de massas conhecidas, pesaram-se 10 g de amostra triturada e homogeneizada em balança analítica, anotando o peso. As placas de petri contendo as amostras foram levadas à estufa a 105°C e permaneceram por cerca de 8 horas, quando foram resfriadas em dessecador e pesadas. Retornaram novamente à estufa por mais 1 h a 105°C, seguido de resfriamento e pesagem, repetindo este processo até obtenção de peso constante. A porcentagem de umidade foi determinada pela diferença de massa da amostra após acondicionamento em estufa, em relação à sua massa inicial.

Teor de Óleo: por hidrólise ácida, segundo procedimentos adotados por Osawa (2005). Por se tratar de alimentos protéicos e/ou com teor significativo de carboidratos, a

hidrólise ácida é requerida para liberar os lipídios covalentemente ligados a proteínas e carboidratos (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998).

Composição em ácidos graxos: esterificação segundo o método de Hartman e Lago (1973), modificado por Maia (1992). Os ésteres metílicos obtidos da esterificação foram injetados no Cromatógrafo de Fase Gasosa Agilent 6850 Series GC System, utilizando coluna capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil – metilpolisiloxano), de dimensões 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 μ m de fase estacionária. Temperaturas empregadas: detector a 280 °C, injetor a 250 °C, forno a 195 °C por 20 minutos, 195-215 °C (5 °C/min) e 215 °C por 16 minutos. O fluxo de hélio de 1,00 mL/min, razão Split de 1:50 e velocidade linear de 24 cm/segundo. Volume injetado de 1,0 μ L (injetor automático).

Todas as determinações foram realizadas em duplicata e avaliaram-se os alimentos do 2º (Dia 1) e do último dia de fritura (Dia 7 para o ciclo 1 e Dia 6 para os ciclos 2 e 3).

2) Análises Realizadas nos Óleos de Fritura

Cor Lovibond: método Cc 13e-92 (AOCS, 2004), utilizando Lovibond Tintometer Modelo E manual e cubetas de 5 ¼”, 1” ou 0,5”, em quadruplicata.

Ácidos graxos livres: método Ca 5a-40 (AOCS, 2004) utilizando titulador *TitroLine easy* (SCHOTT, Alemanha) ajustado para finalizar a titulação em pH = 8,8, segundo o método descrito por Osawa, Gonçalves e Ragazzi (2006), em duplicata, utilizando 1,5 g de amostra para os óleos frescos e 1,0 g de amostra para os óleos usados.

Dienos conjugados: método Ti 1a-64 (AOCS, 2004), em duplicata.

Compostos polares e compostos poliméricos: segundo metodologia desenvolvida por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000), em duplicata. A fração polar foi diluída em tetrahidrofurano, na concentração de 0,01 g/mL para quantificação dos compostos poliméricos. A separação dos compostos poliméricos foi feita por cromatógrafo de fase líquida Perkin Elmer, com bomba Waters 510 e injetor Rheodyne 7725i com amostrador de 20 μ L (Waters Associates, EUA). Foram conectadas em série duas colunas de permeação em gel de 500 e 100Å, com partículas de copolímero estireno-dividilbenzeno de ligação cruzada. Cada coluna tinha 25 cm de comprimento e 0,77 cm de diâmetro interno. Utilizou-

se tetrahidrofurano de grau cromatográfico como fase móvel, no fluxo de 1,0 mL/minuto. O detector utilizado foi o de índice de refração Merck L-7490 (Merck, Alemanha) e o integrador, Hewlett-Packard HP 3390A (Hewlett-Packard, EUA).

Composição em ácidos graxos: mesma metodologia adotada para o óleo extraído dos alimentos fritos, em duplicata.

Estabilidade oxidativa: método Cd 12b-92 (AOCS, 2004), utilizando o *Oxidative Stability Instrument* (OSI) (Omnion Archer – Daniels Midland Company), 5 g de amostra, temperatura de 110°C e fluxo de ar de 10 L/h, em duplicata.

Testes rápidos: Viscofrit, Fri-Check[®] e Testo 265, de acordo com as instruções dos respectivos fornecedores, em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alterações no Alimento durante a Fritura

O filé de frango cru empanado congelado apresentou $64,7 \pm 0,4\%$ de umidade e $1,6 \pm 0,2\%$ de teor lipídico, pelo fato de não conter pele em sua estrutura. Com o processo de fritura, ocorreu a diminuição da umidade do alimento e incorporação do óleo, atingindo em média, patamares de 57% de umidade e 6% de lipídios totais (Tabela 2).

Tabela 2. Teores de umidade e de óleo nos alimentos fritos em óleo de algodão.

Amostras		Dias de uso	Umidade (g/100g)	Teor de Óleo (g/100g)
Frango empanado cru		0	$64,7 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$
Frango frito	Ciclo 1	1	$57,6 \pm 0,8$	$7,0 \pm 0,1$
		7*	$57,3 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,6$
	Ciclo 2	1	$57,3 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,9$
		6*	$57,5 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,0$
	Ciclo 3	1	$55,1 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,1$
		6*	$49,1 \pm 0,9$	$8,6 \pm 1,0$

*Amostras correspondente ao último dia em que ocorreu fritura de alimentos.

As diferenças de umidade e teor de óleo entre o primeiro e último dia de fritura quase não foram perceptíveis para os ciclos 1 e 2. Apenas no ciclo 3 é que nota-se uma diferença significativa de umidade ($55,1 \pm 0,2\%$ para $49,1 \pm 0,9\%$) e absorção de óleo ($6,7 \pm 0,1\%$ para $8,6 \pm 1,0\%$), comparando o primeiro com o último dia de fritura (Tabela 2).

A absorção de óleo pelo alimento pode ser descrita por dois mecanismos: absorção contínua de óleo, como parte da reposição de óleo e água evaporada durante a fritura e um processo de absorção, que ocorre principalmente quando se termina a fritura (SAGUY; DANA, 2003).

O aumento da absorção de óleo na fritura, utilizando óleo usado próximo ao fim da sua vida útil, pode ser explicado pela teoria dos surfactantes. Conforme o óleo se degrada, mais surfactantes são formados e há o aumento do tempo de contato entre o alimento e o óleo. Como resultado, a quantidade de óleo absorvida pelo alimento e a taxa de transferência de calor aumenta, gerando redução de umidade excessiva e escurecimento da superfície, dependendo do gradiente de temperatura (PAUL; MITTAL, 1997).

Composição em Ácidos Graxos e Isômeros *Trans*

Para avaliar a composição em ácidos graxos dos alimentos fritos, é necessário, primeiramente, analisar a alteração na composição em ácidos graxos dos óleos utilizados durante a fritura.

As composições em ácidos graxos presentes no óleo de algodão sem uso e usado na fritura de frango empanado estão representados na Tabela 3. O óleo de algodão sem uso apresentou composição em ácidos graxos em concordância com o preconizado pelo Codex Alimentarius (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2003) para o óleo de algodão: 21,4 a 26,4% de ácido graxo palmítico (16:0); 2,1 a 3,3% de esteárico (18:0); 14,7 a 21,7 de oleico (18:1); 46,7 a 58,2% de linoléico (18:2) e 0,05 a 0,4% de linolênico (18:3).

Tabela 3. Composição em ácidos graxos, em % de área, de amostras de óleo de algodão fresco e usado.

Ácido Graxo	Dia 0	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
	(Óleo Fresco)	Dia 9*	Dia 9*	Dia 8*
8:0	-	0,1	0,3	0,3
12:0	0,2	0,1	0,1	0,3
14:0	0,8	0,8	0,9	1,1
16:0	22,8	24,5	25,6	28,7
16:1	0,5	0,5	0,5	0,6
18:0	2,6	2,7	1,7	3,3
18:1	16,8	17,3	19,5	20,1
18:2	55,0	52,2	48,3	55,9
18:3	0,2	0,1	0,1	0,2
<i>Trans</i>	0,7	0,9	2,3	0,5

*Amostras correspondentes ao último dia de uso do óleo (Descarte).

Comparando o óleo fresco com as amostras de óleo usado do último dia de fritura de cada ciclo, é possível observar uma ligeira redução no teor de ácido linoléico (18:2), mais notadamente para o ciclo 2. O aumento de 55,0% para 55,9% no ciclo 3 pode ser atribuído a erros experimentais, decorrentes da integração da área do pico cromatográfico.

Por haver redução dos ácidos graxos insaturados, atribuído às reações oxidativa ocorridas durante a fritura, com a formação de compostos polares, ao realizar os cálculos de percentual de área dos picos cromatográficos dos demais ácidos graxos presentes nos óleos, pode ocorrer o aumento em percentual dos ácidos graxos saturados e do ácido oléico. Esses aumentos percentuais, relacionadas à ferramenta de cálculos utilizada para a quantificação dos ácidos graxos, não têm significado científico em frituras. Desta forma, não se justificam comentários sobre o aumento de ácidos graxos saturados ou do ácido oléico.

A alteração ocorrida nos ácidos graxos mais insaturados observada corrobora com os estudos de Machado, Garcia e Abrantes (2008) e foi mais perceptível nos alimentos fritos. Ao observar as alterações na composição em ácidos graxos ocorridas nos alimentos fritos ao longo do tempo (Tabela 4), nota-se nos três ciclos de fritura uma significativa

redução de ácido graxo linoléico (18:2) entre as amostras do 2º dia de fritura (Dia 1) e do último dia de fritura (Dia 7 para o ciclo 1 e Dia 6 para os ciclos 2 e 3).

Tabela 4. Composição em ácidos graxos, em % de área, dos frangos empanados fritos em óleo de algodão.

Ácido graxo	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Dia 1	Dia 7*	Dia 1	Dia 6*	Dia 1	Dia 6*
12:0	0,2	0,1	0,2	0,7	0,4	0,8
14:0	1,1	0,6	1,4	1,9	1,1	1,8
16:0	23,9	22,1	39,0	45,4	33,5	41,9
16:1	0,9	0,7	0,8	0,8	1,0	1,1
18:0	4,2	3,9	6,2	9,5	5,9	6,1
18:1	23,7	31,5	23,6	28,5	30,0	27,3
18:2	43,8	25,9	24,4	8,3	25,1	18,3
18:3	0,3	0,7	0,4	0,7	0,6	0,3
20:0	0,3	0,3	0,5	0,6	0,6	0,5
20:1	0,1	0,1	0,8	0,2	0,1	0,3
22:0	0,2	0,2	1,0	0,5	0,4	0,4
22:1	0,0	0,4	0,8	-	-	-
24:0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
<i>Trans</i>	0,9	0,4	1,2	2,5	0,9	0,4

*Amostras correspondente ao último dia em que ocorreu fritura de alimentos.

Quanto ao teor de ácidos graxos *trans*, sabe-se que as condições de fritura favorecem a formação de isômeros geométricos *trans* e que a ingestão desses ácidos graxos é prejudicial à saúde (SUNDRAM, 1997; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Por não se recomendar o consumo de gorduras *trans*, independentemente do percentual presente na porção de alimento, fica excluída a declaração de *trans* em termos de percentual de valor diário na rotulagem nutricional de alimentos embalados (BRASIL, 2003b).

A formação de isômeros *trans* no óleo de algodão durante a fritura foi mais evidente, embora em baixos níveis, também no ciclo 2, subentendendo que o óleo deste ciclo foi mais degradado que os demais. Aliado a isso, o teor de compostos polares totais

foi maior na última amostra do ciclo 2, com $35,2 \pm 0,3\%$, se comparado com a última amostra dos ciclos 1 e 3 (Dias 7 e 6, respectivamente), com $20,2 \pm 0,9\%$ e $35,2 \pm 0,3\%$ (Tabela 5), respectivamente. Como há troca lipídica entre o alimento e o meio de fritura, com incorporação de lipídios provenientes do óleo de fritura (Tabela 2), é compreensível que o alimento frito no último dia de frituras do ciclo 2 tenha apresentado o maior teor de isômeros *trans* do que os demais alimentos fritos (Tabela 4).

No entanto, tanto as amostras de óleo de fritura como os alimentos fritos obtidos neste estudo foram considerados livres de *trans* na porção recomendada de ingestão diária (Tabela 3), atendendo às portarias RDC n°359 (BRASIL, 2003a) e RDC n°360 da ANVISA (BRASIL, 2003b).

No caso de frango empanado frito, a recomendação de consumo é de 130 g, tomando como base uma alimentação diária de 2.000 Kcal (BRASIL, 2003a). Considerando que o teor lipídico incorporado durante a fritura foi de 8,6 g/100g (Tabela 2), o máximo valor encontrado para a amostra de descarte do ciclo 3, haveria na porção 11,2 g de lipídios totais. Se nessa quantidade, houvesse 0,4 g/100g de ácidos graxos *trans* (Tabela 3), a quantidade de isômeros *trans* na porção seria de 0,05 g, o que pode ser considerado isento de *trans*. Conforme a legislação vigente de rotulagem nutricional (BRASIL, 2003b), quantidades menores ou iguais a 0,2g na porção podem ser declaradas como “zero”, “0” ou “não contém”. Realizando raciocínio análogo, para as demais amostras de descarte dos ciclos 1 e 2, os teores de *trans* na porção seriam de 0,04 g e 0,2 g, respectivamente, que também poderiam ser consideradas isentas de *trans*.

Tal resultado confirma a afirmação de Saguy e Dana (2003) de que a concentração de isômeros *trans* formada em óleos de fritura é mínima para a porção recomendada de consumo diário, desde que não sejam utilizadas gorduras hidrogenadas. Aladedunye e Przybylski (2009) não observaram a formação de *trans* a temperaturas típicas de fritura, ao passo que, na temperatura acima de 195°C, os alimentos não podem ser declarados como livres de gorduras *trans*.

Compostos Polares Totais

Observando os valores de compostos polares dos óleos para os diversos ciclos de fritura (Tabela 5), pode-se observar que não há repetibilidade de fritura, utilizando o mesmo tipo de óleo e alimento frito. No 9º dia do primeiro ciclo de fritura de frango em óleo de algodão, o teor de polares não atingiu os 25%. Já para o 2º e 3º ciclos, o óleo estaria condensado entre o 3º e o 5º dia de fritura.

Tabela 5. Teor de compostos polares totais (%) em óleo de algodão, utilizado na fritura de frango empanado.

Dias de Uso	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
0 (óleo fresco)	8,1 ± 0,4	10,7 ± 1,0	6,0 ± 1,1
3	24,4 ± 1,7	22,9 ± 0,4	23,7 ± 1,4
5	14,5 ± 0,3	28,2 ± 0,2	28,7 ± 0,5
7	17,8 ± 2,3	33,8 ± 0,2	*
8	*	*	35,2 ± 0,3
9 (Descarte)	20,2 ± 0,9	39,2 ± 1,0	**

*tais amostras não tiveram seus teores de polares totais determinados.

**o óleo deste ciclo foi usado por um dia a menos do que nos demais ciclos. Portanto, o descarte para este ciclo corresponde ao dia 8 de uso.

Estabilidade Oxidativa

Assim como os valores de compostos polares totais dos óleos do último dia de uso dos ciclos 2 e 3 estiveram mais próximos entre si e distantes do valor de polares da amostra do último dia de uso do ciclo 1, raciocínio análogo pôde ser observado nos períodos de indução (Tabela 6). Nota-se que o óleo descartado do ciclo 1 apresentou o período de indução de 3,4 ± 0,1 horas, ao passo que os períodos de indução dos óleos descartados dos ciclos 2 e 3 apresentaram valores bastante próximos entre si, com 1,6 ± 0,2 horas e 1,5 ± 0,4 horas, respectivamente.

Tabela 6. Período de indução, a 110°C, em h*, dos óleos de algodão utilizados em fritura de frango empanado.

Amostra	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Dia 0 (óleo fresco)	5,6 ± 0,3	5,2 ± 0,2	6,1 ± 0,2
Último dia de uso**	3,4 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,4

*5 g de amostra e fluxo de ar de 10 L/h.

** Entende-se por descarte: dia 9 de fritura para os ciclos 1 e 2 e dia 8 para o ciclo 3.

Em relação aos óleos frescos dos 3 ciclos, os valores de período de indução estiveram próximos, na faixa de 5,5 h (Tabela 6). Com relação aos compostos polares dos óleos frescos (Tabela 5), embora não tão próximos entre si, é provável que a qualidade inicial do óleo de algodão não tenha influenciado na falta de repetibilidade do processo de fritura. Além disso, há outros fatores que devem ser analisados. Foram utilizados nos três ciclos de fritura: alimentos de mesmo lote, óleo de algodão de mesmo lote, o mesmo tempo e temperatura de fritura, o mesmo intervalo de tempo entre uma fritura e outra e a mesma fritadeira. Isso tudo porque a taxa de formação dos produtos de decomposição do óleo de fritura varia com o alimento frito, o óleo utilizado, a escolha da fritadeira e a natureza das condições operacionais (tempo e temperatura), reposição do nível do óleo, qualidade do óleo e presença de antioxidantes (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; JORGE; LUNARDI, 2004; JORGE et al., 2005; MALACRIDA; JORGE, 2005; RAMALHO; SILVA; JORGE, 2006; CHOE; MIN, 2007; MACHADO et al., 2007; MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

A fritadeira utilizada nos experimentos era bastante potente para recuperar em poucos minutos o abaixamento de temperatura que ocorre na adição do alimento congelado, embora possa haver variações mínimas de temperatura ao longo do processo. Foi escolhida uma fritadeira com volume elevado para que o abaixamento do nível de óleo diário, decorrente da tomada de amostras para análises e da incorporação de óleo pelos alimentos fritos, não afetasse significativamente na relação entre superfície da fritadeira e volume do óleo. Deseja-se que esta relação seja pequena para que a oxidação do óleo de fritura seja reduzida (CHOE; MIN, 2007).

A não utilização da mesma fritadeira pode acarretar períodos desiguais de aquecimento e resfriamento, devido ao sensor de cada fritadeira e a utilização de

temperaturas iniciais diferentes resultarem em temperaturas desiguais do óleo em diversos períodos do processo (antes e após a adição do alimento e durante e após a fritura), no mesmo tempo de aquecimento, ocasionando níveis diferentes de alteração do óleo (MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

A falta de repetibilidade da fritura pode ser explicada pelos seguintes fatores: diferenças no tempo de resfriamento do óleo, que estava sujeito às condições ambientais; a presença de resíduos da farinha de empanamento despreendida do alimento é uma variável que não foi quantificada e nem controlada, assim como o tempo de recuperação da temperatura, após a adição dos alimentos na fritadeira e a absorção de óleo nos alimentos, que alterou o nível de óleo e, minimamente, a relação entre superfície da fritadeira e volume do óleo.

Testes Rápidos

Caso fossem utilizados os testes rápidos para determinar o descarte do óleo, nenhum deles forneceria dados com 100% de exatidão (Tabela 7). Dado o pequeno número de amostras, foram necessários outros estudos para considerá-los ferramentas válidas ou não (Capítulo 4). Porém, nota-se uma tendência do Testo 265 de superestimar os resultados e apresentar resultados falsos positivos, que acarretariam em prejuízos econômicos, já que o óleo de fritura poderia ser descartado desnecessariamente antes de atingir 25% de compostos polares totais, limite estabelecido internacionalmente para o descarte de óleos de fritura (PAUL; MITTAL, 1997).

Os resultados fornecidos pelo Viscofrit e pelo Fri-check foram mais coerentes com o método convencional, apesar de não ter sido aplicado o fator de correção de 1,25, recomendado por Osawa, Gonçalves, Grimaldi (2005) nos resultados obtidos pelo Fri-check. Aplicando o fator de correção, não haveria alteração nos resultados, quanto resultados falsos positivos ou falsos negativos.

Embora não tenha sido possível realizar estudos de correlação entre os resultados obtidos pelos testes rápidos e o método convencional, o Viscofrit é considerado um método confiável para avaliação de óleos de fritura. O número de falsos positivos e falsos negativos em um estudo envolvendo 105 amostras de óleos de fritura de diferentes origens foi,

respectivamente, de 4,8% e 1,9%, um valor bem baixo e considerado tolerável (MARMESAT et al., 2007).

Tabela 7. Resultados comparativos da medição de polares totais através dos testes rápidos em óleo de algodão utilizado na fritura de frango empanado.

Amostra		Método oficial*	Testo 265*	Fri-check*	Viscofrit: pol. > 25%?
Ciclo de fritura	Dias de fritura				
Ciclo 1	0 (Fresco)	8,1 ± 0,4	14,2 ± 0,3	0,8 ± 1,3	-
	3	24,4 ± 1,7	19,2 ± 0,3	2,5 ± 0,2	Não
	5	14,5 ± 0,3	22,2 ± 0,3	3,7 ± 1,1	Não
	7	17,8 ± 2,3	<u>25,5 ± 0,0</u>	7,2 ± 0,8	Não
	9 (Descarte)	20,2 ± 0,9	<u>28,0 ± 0,0</u>	11,4 ± 1,7	<u>SIM</u>
Ciclo 2	0	10,7 ± 1,0	16,3 ± 0,3	0,8 ± 1,3	-
	3	22,9 ± 0,4	<u>26,5 ± 0,0</u>	6,0 ± 1,6	Não
	5	<u>28,2 ± 0,2</u>	<u>34,3 ± 0,3</u>	17,8 ± 1,5	<u>SIM</u>
	7	<u>33,8 ± 0,2</u>	<u>42,0 ± 0,9</u>	<u>29,5 ± 1,2</u>	<u>SIM</u>
	9 (Descarte)	<u>39,2 ± 1,0</u>	<u>41,7 ± 0,3</u>	<u>36,2 ± 4,4</u>	<u>SIM</u>
Ciclo 3	0	6,0 ± 1,1	16,8 ± 0,6	1,5 ± 1,3	-
	3	23,7 ± 1,4	<u>28,0 ± 0,0</u>	8,0 ± 0,9	Não
	5	<u>28,7 ± 0,5</u>	<u>34,7 ± 0,8</u>	<u>26,0 ± 1,0</u>	<u>SIM</u>
	8 (Descarte)	<u>35,2 ± 0,3</u>	<u>38,8 ± 0,6</u>	<u>27,8 ± 0,8</u>	<u>SIM</u>

*Resultados em % compostos polares totais.

Triacilgliceróis Dimerizados e Polimerizados

Além do aumento do teor de compostos polares totais durante a fritura, ocorreu o aumento dos triacilgliceróis polimerizados (dímeros e polímeros), resultantes da polimerização do óleo, dos triacilgliceróis oxidados e dos diacilgliceróis, como pode ser observado na Tabela 8.

Caso fosse adotado o limite de 10% de triacilgliceróis dimerizados e polimerizados (PAUL; MITTAL, 1997; BASTIDA; SÁNCHEZ-MUNIZ, 2002), as mesmas amostras condenadas pelo teor de compostos polares totais seriam condenadas através deste critério. Isso confirma que a alteração dos óleos de fritura pode ser eficazmente verificada através da determinação quantitativa de polímeros (MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

Tabela 8. Composição da fração polar, em % de amostra, dos óleos de fritura.

	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Dia 0 (Fresco)	Dia 9 (Descarte)	Dia 0 (Fresco)	Dia 9 (Descarte)	Dia 0 (Fresco)	Dia 8 (Descarte)
Polares Totais (%)	8,1 ± 0,4	20,2 ± 0,9	10,7 ± 1,0	39,2 ± 1,0	6,0 ± 1,1	35,2 ± 0,3
TG polimerizado (%)	0,0 ± 0,0	4,8 ± 0,6	0,4 ± 0,1	10,9 ± 2,9	0,4 ± 0,1	12,9 ± 0,8
TG oxidado (%)	1,4 ± 0,0	7,1 ± 0,3	2,1 ± 0,0	14,5 ± 0,8	1,3 ± 0,2	11,1 ± 0,2
DG (%)	4,3 ± 0,0	6,1 ± 0,3	5,8 ± 0,0	11,0 ± 0,4	2,8 ± 0,1	8,6 ± 0,3
AG + polar insap (%)	2,4 ± 0,0	2,2 ± 0,6	2,3 ± 0,0	2,8 ± 0,4	1,6 ± 0,1	2,6 ± 0,6

Ácidos Graxos Livres

Os teores de ácidos graxos livres dos óleos condenados foram relativamente baixos (Tabela 9), da ordem de 0,09% em ácido oléico, não atingido 2,5% (PAUL; MITAL, 1997). Isto indica que no caso de frituras descontínuas, o monitoramento de ácidos graxos livres não é um bom parâmetro de avaliação e que as alterações atribuídas à termoxidação do óleo prevalecem em relação às alterações hidrolíticas.

Na hidrólise do óleo de fritura, comum em processos contínuos, ocorre aumento de ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e gliceróis, enquanto que na oxidação, há a produção de hidroperóxidos, compostos voláteis de baixo peso molecular, tais como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e alcanos e alquenos de cadeias curtas. Dímeros e polímeros são também formados no óleo oxidado, através de reações com radicais e reações Diels-Alder durante a fritura (FRITSCH, 1981; STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; CHOE; MIN, 2007).

Tabela 9. % AGL dos óleos de frituras, em % ác. oléico.

Amostra		%AGL (% ác. oléico)
Ciclo 1	Dia 0 (Fresco)	0,06 ± 0,00
	Dia 9 (Descarte)	0,09 ± 0,00
Ciclo 2	Dia 0 (Fresco)	0,05 ± 0,02
	Dia 9 (Descarte)	0,09 ± 0,00
Ciclo 3	Dia 0 (Fresco)	0,02 ± 0,01
	Dia 8 (Descarte)	0,09 ± 0,00

Cor

A evolução da cor vermelha com o tempo de fritura pode ser visualizada na Figura 1, enquanto que os valores de cor vermelha e cor amarela do óleo fresco e do óleo de descarte dos 3 ciclos de fritura se encontram na Tabela 10.

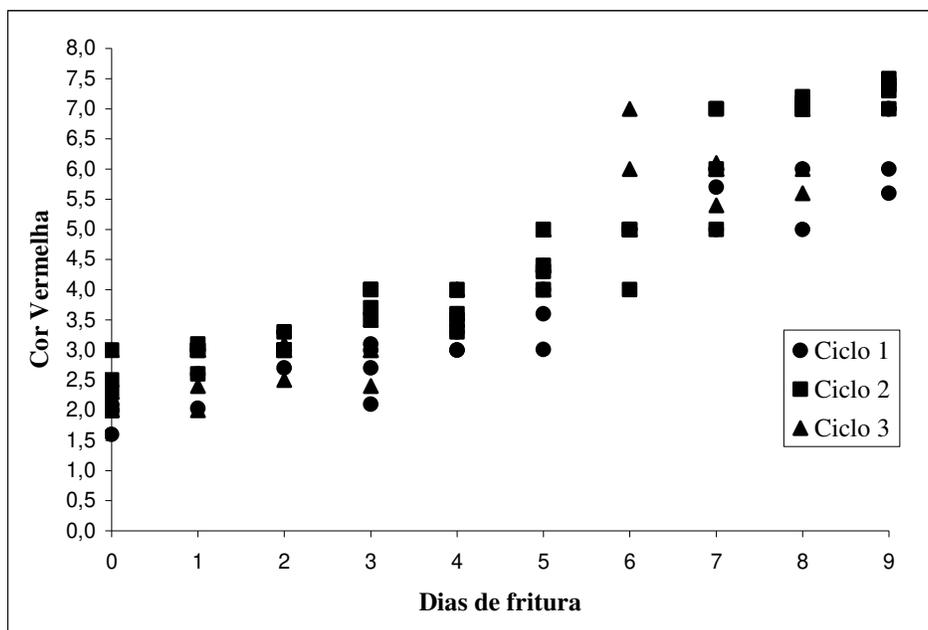


Figura 1. Evolução da cor vermelha do óleo de algodão com o tempo de fritura de frango empanado, utilizando cubeta de 5 ¼”.

No método adotado de avaliação de cor de óleos de fritura, a quantidade de amarelo é considerada menos importante que a quantidade de vermelho. A mudança de 0,2 unidades de vermelho ou 10 unidades de amarelo fornece informação do que exatamente está acontecendo na amostra de óleo (BELBIN, 1993).

A proporção de 10 unidades de amarelo para cada unidade de vermelho pode ser adotada para óleos com cor vermelha abaixo de 3,5 e patamares mais elevados de amarelo são especificados para óleos mais escuros (O'BRIEN et al., 2005). No entanto, foi dada, neste estudo, total liberdade aos julgadores, não se fixando padrões de cor amarelo.

Nota-se, na Tabela 10, que o óleo inicialmente com aproximadamente 2,0 unidades de vermelho passou para cerca de 6,5 unidades de vermelho ao final do ciclo de frituras. Isso porque as partículas da farinha de empanamento contaminaram o óleo de fritura. Como não houve filtragem do óleo, estas ali permaneceram. Com as elevadas temperaturas do óleo, as partículas sofreram caramelização e se tornaram partículas carbonizadas em suspensão, escurecendo o óleo (PAUL; MITTAL, 1997; JORGE; JANIERI, 2004). Há que se considerar também a formação de produtos da reação de Maillard no escurecimento do óleo (BELITZ; GROSCHE, 1999) e a contribuição dos compostos poliméricos na cor do óleo de fritura (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984).

Tabela 10. Valores de cor Lovibond das amostras de óleos de algodão utilizadas em frituras de frango empanado (cubeta de 5 ¼”).

Amostra		Vermelho	Amarelo
Ciclo 1	Dia 0 (Fresco)	1,9 ± 0,2	24 ± 4
	Dia 9 (Descarte)	6,4 ± 0,7	56 ± 15
Ciclo 2	Dia 0 (Fresco)	2,5 ± 0,4	14 ± 4
	Dia 9 (Descarte)	7,3 ± 0,2	45 ± 6
Ciclo 3	Dia 0 (Fresco)	2,3 ± 0,5	19 ± 7
	Dia 8 (Descarte)	6,4 ± 0,7	36 ± 14

Além disso, o aumento de cor pode também estar relacionado às duplas ligações conjugadas formadas durante a fritura. Duplas ligações conjugadas levam à absorção de

maiores quantidades de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo (LIMA; GONÇALVES, 1994).

No caso, com o decorrer da fritura, o óleo descartado apresentou menor teor de dienos conjugados do que o óleo fresco (Tabela 11), não concordando com a literatura (LIMA; GONÇALVES, 1994; HOUHOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2002; RÉ; JORGE, 2006; GERDE et al., 2007). Isso pode ser explicado pelo fato de que quando o equilíbrio é estabelecido entre a taxa de formação de dienos conjugados e a taxa de formação de polímeros envolvendo os dienos conjugados, a absorção a 232 nm não apresenta muita variação com o decorrer da fritura (PAUL; MITTAL, 1997). A diminuição de dienos conjugados pode ser explicada pela degradação destes para formar outros produtos secundários (GERDE et al., 2007).

Tabela 11. Valores de dienos conjugados das amostras de óleos de algodão utilizado na fritura de frango empanado.

Amostra		Dienos Conjugados (%)
Dia 0 (Óleo Fresco)		0,82 ± 0,02
Descarte*	Ciclo 1	0,06 ± 0,00
	Ciclo 2	0,06 ± 0,00
	Ciclo 3	0,06 ± 0,00

*Entende-se por descarte: dia 9 de fritura para os ciclos 1 e 2 e dia 8 para o ciclo 3.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo revelam que a fritura é uma operação bastante complexa e irreprodutível, mesmo que sejam utilizados o mesmo óleo e alimentos a serem fritos de mesmo lote de produção, as mesmas condições de fritura e seja utilizada a mesma fritadeira.

Entretanto, o óleo de algodão utilizado na fritura de frango cru empanado congelado pôde ser reutilizado por 3 dias, em 2 dos 3 experimentos realizados no laboratório, adotando as mesmas condições experimentais.

Os frangos empanados, após a fritura, apresentaram menor teor de umidade e maior teor de lipídios, ao mesmo tempo em que ocorreu a cocção do alimento e alterações de

textura e sabor. A formação de isômeros *trans* foi mínima e os alimentos poderiam ser rotulados como zero *trans*, obedecendo à legislação vigente.

A medição de compostos polares é a mais indicada para verificar a alteração do óleo em frituras descontínuas. No entanto, não foi possível através deste estudo avaliar com larga faixa de confiança a eficácia dos testes rápidos Testo 265, Fri-check e Viscofrit, em substituição às determinações de compostos polares totais pelo método da coluna aberta.

Outras determinações como cor, composição em ácidos graxos, estabilidade oxidativa, teor de ácidos graxos livres, de dienos conjugados e triglicerídios polimerizados são técnicas auxiliares na predição do descarte do óleo, mas por si só não definiram a qualidade do óleo de fritura.

AGRADECIMENTOS

À Cargill pelo óleo de algodão. À Braslo pelas amostras de alimentos. Ao McDonald's pela fritadeira. Ao Sr. Antonio Castellón pelo apoio técnico sobre o Viscofrit. Ao Sr. José Carlos Cazzoli (frais@sigmanet.com.br) da Fraiss Imp. e Exp. Ltda. pelo empréstimo do Fri-Check®. À Testo do Brasil pelo acompanhamento das análises com o Testo 265. Ao CNPq pela bolsa-pesquisa de doutorado (Processo: 140387/2005-6).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm>. Acesso em: 11 out. 2004.

ALADEDUNYE, F. A.; PRZYBYLSKI, R. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 149-156, 2009.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2004.

BANKS, D. Food-service frying. In: PERKINS, E. G.; ERICKSON, M. D. (Ed.). **Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996. cap. 12, p. 245-257.

- BASTIDA, S.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Polar content vs. TAG oligomer content in the frying-life assessment of monounsaturated and polyunsaturated oils used in deep-frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 5, p. 447-450, 2002.
- BELBIN, A. A. Color in oils. **Inform**, v. 4, n. 6, p. 648-654, 1993.
- BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. 2. ed. Berlim: Springer, 1999. cap. 3.
- BRASIL. Resolução RDC nº 359, de 23 de dezembro de 2003a. Aprova Regulamento Técnico de Porções de Alimentos Embalados para Fins de Rotulagem Nutricional. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 26 de dezembro de 2003.
- BRASIL. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003b. Aprova Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 26 de dezembro de 2003.
- CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. R77-R86, 2007.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Standard for named vegetable oils** (Codex-stan 210). Rome: FAO/WHO, 2003.
- DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 331-335, 1998.
- DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.
- FRITSCH, C. W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, n. 3, p. 272-274, 1981.
- GERDE, J.; HARDY, C.; FEHR, W.; WHITE, P. Frying performance of no-trans, low-linolenic acid soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 6, p. 557-563, 2007.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Further observations concerning effects of unsaponifiable constituents on the properties of coffee seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 50, n.2, p.99-100, 1973.
- HORWITZ, W. **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**, 13^a ed., Washington D. C., A. O. A. C., 1980.
- HOUHOULA, D. P.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 133-137, 2002.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja utilizado no restaurante universitário do IBILCE/UNESP. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 11-16, 2004.

JORGE, N.; LUNARDI, V. M. Comportamento de óleos poliinsaturados em frituras descontínuas de batatas. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 2, p. 119-124, 2004.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

LIMA, J. R. Fritura de alimentos: procedimentos para obtenção de alimentos com qualidade. **Instruções Técnicas Embrapa Agroindústria Tropical**, n. 8, p. 1-3, abr. 2001.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M del C. D.; ABRANTES, S. Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 786-792, 2008.

MACHADO, E. R.; MARMESAT, S.; ABRANTES, S.; GARCÍA, M del C. D. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. **Grasas y Aceites**, v. 58, n. 3, p. 283-288, 2007.

MAIA, E. L. **Otimização de metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce**. Campinas, 1992, p. 238-240. Dissertação (Doutor em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja em frituras: efeitos da relação superfície/volume e do tempo de fritura. **Revista Higiene Alimentar**, v. 19, n. 129, p. 25-31, 2005.

MARMESAT, S. RODRIGUES, E. VELASCO, J. DOBARGANES, C. Quality of used frying fats and oils: comparison based on chemical and physical oil properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 601-608, 2007.

O'BRIEN, R. D.; JONES, L. A.; KING, C. C.; WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Cottonseed oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. v. 2. New Jersey: John Wiley, chap. 5, 2005.

OSAWA, C. C. **Testes rápidos (kits) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS**. Campinas, 2005, 403p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Nova ferramenta destinada ao monitoramento e à inspeção do descarte “in situ” de óleos e gorduras de fritura. **Revista Brasileira de Vigilância Sanitária**, v. 1, n. 2, p. 102-107, 2005.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PAUL, S. P.; 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.

RAMALHO, V. C.; SILVA, M. G. DA; JORGE, N. Influência do extrato de alecrim sobre a estabilidade do α -tocoferol em óleo de soja submetido à termoxidação. **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n. 2, p. 197-2002, 2006.

RÉ, P. V. D.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 56-63, 2006.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **FI - Food Ingredients South America**, v. 1, n. ano III, p. 64-71, 2002.

SAGUY, I. S.; DANA, D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 143-152, 2003.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, J. P. D. Extraction and analysis of lipids. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Ed.). **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, chap. 5, 1998.

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

SUNDRAM, K. **Modulation of human lipids and lipoproteins by dietary palm oil and palm olein: a review**. Asia Pac. J. Clin. Nutr. n. 6, p. 12-16, 1997.

WARNER, K.; FEHR, W. Mid-oleic/ultra low linolenic acid soybean oil: a healthful new alternative to hydrogenated oil for frying. **Journal of the Americal Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 945-951, 2008.

CAPÍTULO 3 - FRITURA EM OLEÍNA DE PALMA DE PRODUTOS CÁRNEOS EMPANADOS

Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. G.

RESUMO

A oleína de palma é considerada ideal para fritura, por apresentar baixo conteúdo de ácido linolênico, elevado percentual de ácidos graxos saturados, estar disponível no mercado e não transferir ao alimento frito sabor e aroma desagradáveis. Este estudo objetivou estudar a fritura descontínua de alimentos cárneos empanados em oleína de palma em fritadeira elétrica, com capacidade de 28 L, mantida ligada a 182°C durante 8 horas diárias. A falta de repetibilidade do processo de fritura fez com que o tempo de uso do óleo variasse de 6 a 17 dias para os três ensaios de fritura de frango empanado. Ainda assim, para apenas um ciclo de fritura, o teor de compostos polares totais atingiu o limite de 25%. No caso da fritura de carne empanada, atingiu 12%. Porém, a geração de produtos polimerizados não ultrapassou 5% em nenhum ensaio, refletindo na boa performance da oleína de palma. Comparativamente, foram realizados testes de termoxidação sem adição de alimento (apenas aquecimento) e a adição de material inerte acrescido de umidade, observando-se o efeito protetor da água nas reações de degradação do óleo de fritura. Dado o pequeno número de amostras, pouco se pode afirmar sobre a eficácia dos testes rápidos Fri-check, Testo 265 e Viscofrit, quando utilizados como parâmetros para definir a vida útil do óleo de fritura.

Palavras-chave: oleína de palma, fritura por imersão, fritura descontínua, testes rápidos, qualidade, descarte, cárneos empanados.

INTRODUÇÃO

O principal produtor de óleo de palma é a Malásia e o óleo é consumido em mais de 150 países (LAI, 2005). Na Malásia, o óleo de palma é o principal óleo de uso culinário (BASIRON, 2005), devido à alta produtividade da palmeira. De cada hectare de palmeira, pode-se produzir cerca de 6 toneladas de óleo ao ano (CALLIAUW; GIBON; GREYT, 2007).

Por ser uma mistura de triacilgliceróis de ampla faixa de pontos de fusão, o óleo de palma poder ser separado por fracionamento em frações líquida e sólida, conhecidas respectivamente como estearina e oleína de palma (LAI, 2005). Os ácidos graxos insaturados são preferencialmente distribuídos na oleína de palma, enquanto os ácidos graxos saturados são distribuídos na estearina. Além disso, a oleína de palma contém os diacilgliceróis, esqualeno, carotenóides, tocoferóis e tocotrienóis. A estearina, os monoacilgliceróis, esteróis e fosfolipídios (GEE, 2007).

O fracionamento de óleos e gorduras é uma tecnologia considerada ecologicamente correta, simples e barata, baseada no complexo processo de cristalização, que é até hoje parcialmente compreendido. O óleo é submetido ao resfriamento e à cristalização controlada, seguida de separação seletiva por filtração (CALLIAUW; GIBON; GREYT, 2007; KELLENS et al., 2007; LAI, 2005). O rendimento em oleína de palma é de aproximadamente 85% do óleo de palma inicial (CALLIAUW; GIBON; GREYT, 2007).

Tanto a oleína de palma, como as frações intermediárias da palma e a estearina são excelentes matérias-primas para formulações e aplicações alimentícias livres de isômeros *trans* (BERGER, 2005; GEE, 2007; MATTHÄUS, 2007). A estearina é uma preciosa fonte de gordura natural de alto ponto de fusão, permitindo ao fabricante de alimentos lipídicos uma ampla gama de aplicações, tais como margarinas e “shortenings” (LAI, 2005). Já a oleína de palma, assim como óleo de palma, é amplamente utilizada em fritura industrial. Oferece inúmeras vantagens: não possui odores indesejáveis, apresenta elevada resistência à oxidação, está isenta de ácido graxo linolênico, tem composição nutricional favorável por ser livre de ácidos graxos *trans* e apresentar tocoferóis em sua composição. Possibilita a produção de alimentos fritos de qualidade aceitável, sem a necessidade do uso de óleo hidrogenado (MAN et al., 1999, BASIRON, 2005; MATTHÄUS, 2007).

A fritura por imersão é um importante método de cocção de alimentos, devido à sua praticidade, rapidez de preparo e pelas características desejáveis de sabor e textura dos alimentos fritos (LAWSON, 1994). Nesta, ocorre uma série de reações simultâneas, na presença de ar atmosférico, água dos alimentos e temperaturas elevadas da ordem de 180°C, a citar: termoxidação, polimerização e hidrólise (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

A recomendação internacional é que a acidez do óleo de fritura não ultrapasse 2,5%, o teor de compostos polares totais seja inferior a 25%, a temperatura de fritura seja inferior a 180°C e os óleos sejam organolepticamente aceitáveis (PAUL; MITTAL, 1997; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos: (1) avaliar a degradação da oleína de palma, utilizada na fritura descontínua de produtos cárneos empanados, através de métodos físico-químicos e testes rápidos; (2) comparar a degradação da oleína de palma, utilizada na fritura de frango empanado, com a degradação ocorrida na oleína de palma ao fritar de material inerte (hidrólise e termoxidação) e à degradação ocorrida durante o aquecimento do óleo (termoxidação); (3) avaliar as alterações dos alimentos, após a fritura, quanto à umidade, incorporação de óleo, composição em ácidos graxos e formação de isômeros *trans*.

MATERIAL E MÉTODOS

Protocolo de Fritura

Foram utilizadas nas frituras, fritadeira elétrica FryMaster® (doadada pelo McDonald's, Brasil), com 2 cubas, cada uma com dimensões de 34,5cm x 51,0 cm. Apenas uma cuba foi utilizada, completando-se com 28 L de óleo. A relação inicial entre a superfície da fritadeira e o volume do óleo (S/V) foi de 0,06 cm⁻¹. Durante os ciclos de

fritura, não houve reposição com óleo fresco do óleo absorvido pelos alimentos e nem foi realizada a filtragem do óleo.

Foram realizados 3 repetições (ciclos) de fritura de frango empanado (Braslo, Brasil) em oleína de palma refinada e desodorizada (Agropalma, Brasil), 1 ciclo de fritura de carne empanada (Braslo, Brasil) em oleína de palma, 1 ciclo de fritura de material inerte (esponjas de dimensões 110 x 75 x 20 mm da 3M, Brasil) em oleína de palma e 1 ciclo de aquecimento da oleína de palma a 182°C, sem alimento. Para um mesmo ciclo de fritura, foi utilizado um único tipo de alimento (carne empanada ou frango empanado), o material inerte ou a oleína foi submetida apenas ao aquecimento a 182°C. Os alimentos foram mantidos congelados até o momento da fritura e não eram alimentos pré-fritos.

O protocolo de fritura diário seguiu as seguintes etapas:

- Primeiramente o óleo foi aquecido durante 3 horas até a realização da primeira fritura. Após mais 3 horas, foi realizada a segunda fritura do dia. Por último, após 2 horas a última fritura foi feita e a fritadeira foi mantida desligada até o dia seguinte. No total, foram 8 horas diárias com a fritadeira ligada, com o óleo mantido a 182°C. A fritadeira permaneceu tampada durante o processo de resfriamento natural do óleo.

- O tempo de fritura foi de 4,5 min na temperatura de 182 °C para cada batelada de alimento.

- Para cada batelada de fritura, de acordo com o alimento frito, foram utilizados aproximadamente 400 g de frango empanado, 500 g de carne empanada e 3 esponjas, cortadas em 4 pedaços retangulares cada, acrescidas de 120 g de água destilada no total.

Foram realizados 3 ciclos de fritura nas mesmas condições experimentais, utilizando o mesmo tipo de alimento frito e mesmo óleo de fritura. A quantidade de alimentos cárneos empanados fritos e o tempo de duração de cada ciclo de fritura estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de alimentos cárneos empanados, em g, e de água adicionada ao material inerte, utilizados na fritura.

Tempo (dias)	Frango			Carne	Material inerte hidratado ¹
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3		
0	1218,3	1174,8	1204,2	1319,7	121,2
1	1213,9	1173,1	1212,3	1697,3	120,5
2	1188,7	1246,8	1226,6	1664,8	121,0
3	1208,3	1208,7	1199,8	1705,4	120,8
4	1186,3	1201,5	1220,5	1688,9	121,0
5	1190,2	*	839,5	1676,8	121,3
6	*	*	1222,3	1568,3	122,6
7	*		1229,5	*	123,2
8			1212,1		123,2
9			1224,6		126,2
10			1227,5		124,0
11			1207,7		122,7
12			1214,2		123,1
13			1248,3		122,3
14			1262,3		123,7
15			1233,8		124,1
16			1187,9		122,0
17			*		*

* O óleo foi apenas aquecido.

¹Refere-se à quantidade de água adicionada ao material inerte, em g.

O fim de cada ciclo e o descarte do óleo de fritura foi determinado pelos testes rápidos e pelas características sensoriais do óleo de fritura e dos alimentos fritos. Isso se deu após 7 dias de fritura para o 1º ciclo de fritura, após 6 dias para o 2º ciclo e após 17 dias para o 3º ciclo. No caso da fritura de material inerte e do aquecimento do óleo, o tempo de duração desses experimentos foi estabelecido de acordo com o tempo de uso do óleo de frituras de alimentos, ou seja, após 17 dias de uso do óleo.

Após as etapas de fritura, parte dos alimentos fritos, cerca de 200 g, foi provado por julgadores não treinados, a fim de detectar odores e sabores indesejáveis. O restante dos

alimentos fritos foi acondicionado em filmes de polietileno e mantido congelado para as posteriores determinações. As amostras foram descongeladas e, em seguida, trituradas em multiprocessador para as análises. Da amostra triturada, foram retiradas as quantidades necessárias para as determinações.

Diariamente, antes de iniciar as frituras, foi medida a alteração do óleo de fritura através dos testes rápidos Testo 265 (Testo do Brasil, Brasil), Viscofrit (Laboratório de Seguridad Alimentaria, Espanha) e Fri-Check (Frais Imp. E Exp. Ltda, Brasil) e foram coletados cerca de 100 mL de amostras de óleo para posteriores análises. As amostras foram acondicionadas em frascos âmbar e mantidas sob congelamento até o momento das determinações.

Determinações nos Alimentos Fritos

Umidade: De acordo com o método do Laboratório de Carnes e Processos (FEA/UNICAMP), baseado na metodologia AOAC (HORWITZ, 1980). No mínimo 50 g de amostra foram triturados em processador de alimentos e homogeneizados. Codificaram-se placas de petri e acondicionaram-nas em estufa a 105°C por no mínimo 1 h, seguido de resfriamento em dessecador. Após, as placas de petri foram pesadas em balança analítica. Nas placas de petri de massas conhecidas, pesaram-se 10 g de amostra triturada e homogeneizada em balança analítica, anotando o peso. As placas de petri contendo as amostras foram levadas à estufa a 105°C e permaneceram por cerca de 8 horas, quando foram resfriadas em dessecador e pesadas. Retornaram novamente à estufa por mais 1 h a 105°C, seguido de resfriadas e pesagem, repetindo este processo até obtenção de peso constante. A porcentagem de umidade foi determinada pela diferença de massa da amostra após acondicionamento em estufa, em relação à sua massa inicial.

Teor de Óleo por Hidrólise Ácida: segundo procedimentos adotados por Osawa (2005). Por se tratar de alimentos protéicos e/ou com teor significativo de carboidratos, a hidrólise ácida é requerida para liberar os lipídios covalentemente ligados a proteínas e carboidratos (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998).

Determinações nos Óleos de Fritura

Cor Lovibond: método Cc 13e-92 (AOCS, 2004), utilizando Lovibond Tintometer Modelo E e cubetas de 5 ¼”, 1” ou 0,5”, em quadruplicata.

Ácidos graxos livres: método Ca 5a-40 (AOCS, 2004), substituindo a titulação ácido-base com o indicador fenolftaleína, sujeita a erros humanos, por titulação com titulador *TitroLine easy* (SCHOTT, Alemanha). O titulador foi ajustado para finalizar a titulação em pH = 8,8, segundo o método descrito por Osawa, Gonçalves e Ragazzi (2006), em duplicata, utilizando 1,5 g de amostra para os óleos frescos e 1,0 g de amostra para os óleos usados.

Dienos conjugados: método Ti 1a-64 (AOCS, 2004), em duplicata.

Compostos polares e compostos poliméricos: segundo metodologia desenvolvida por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000), em duplicata. A fração polar foi diluída em tetrahidrofurano, na concentração de 0,01 g/mL para quantificação dos compostos poliméricos. A separação dos compostos poliméricos foi feita por cromatógrafo de fase líquida Perkin Elmer, com bomba Waters 510 e injetor Rheodyne 7725i com amostrador de 20 µL (Waters Associates, EUA). Foram conectadas em série duas colunas de permeação em gel de 500 e 100Å, com partículas de copolímero estirenodivídimbenzeno de ligação cruzada. Cada coluna tinha 25 cm de comprimento e 0,77 cm de diâmetro interno. Utilizou-se tetrahidrofurano de grau cromatográfico como fase móvel, no fluxo de 1,0 mL/minuto. O detector utilizado foi o de índice de refração Merck L-7490 (Merck, Alemanha) e o integrador, Hewlett-Packard HP 3390A (Hewlett-Packard, EUA).

Composição em ácidos graxos: esterificação segundo o método de Hartman e Lago (1973), modificado por Maia (1992). Os ésteres metílicos obtidos da esterificação foram injetados no Cromatógrafo de Fase Gasosa Agilent 6850 Series GC System, utilizando coluna capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil – metilpolisiloxano), de dimensões 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de fase estacionária. Temperaturas empregadas: detector a 280 °C, injetor a 250 °C, forno a 195 °C por 20 minutos, 195-215 °C (5 °C/min) e 215 °C por 16 minutos. O fluxo de hélio de 1,00 mL/min, razão Split de 1:50 e velocidade linear de 24 cm/segundo. Volume injetado de 1,0 µL (injetor automático).

Estabilidade oxidativa: método Cd 12b-92 (AOCS, 2004), em duplicata, utilizando o *Oxidative Stability Instrument* (OSI) (Omnion Archer – Daniels Midland Company), com 5 g de amostra, temperatura de 130°C e fluxo de ar de 10 L/h.

Teor de tocoferóis e tocotrienóis: apenas para as amostras de oleína de palma. Segundo o método AOCS Ce 8-89 (AOCS, 2004).

Utilizou-se cromatógrafo de fase líquida Perkin Elmer, com bomba isocrática Perkin Elmer 250, acoplado a detector por Shimadzu RF-10 AXL (excitação-290nm; emissão-330nm). A coluna analítica utilizada foi a Merck 250 x 4 mm Li Chrosorb Si 60, acoplada a coluna de guarda compatível. A fase móvel utilizada foi composta de hexano e isopropanol de grau cromatográfico na proporção de 99:1. O fluxo da fase móvel foi de 1,1 mL/minuto.

Índice de iodo calculado: método AOCS Cd 1c – 85 (AOCS, 2004), em duplicata;

Testes rápidos: Viscofrit, Fri-Check[®] e Testo 265, de acordo com as instruções dos respectivos fornecedores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No caso dos ciclos 1 e 2 de fritura de frango empanado, o final da fritura foi estabelecido pela condenação dos óleos através dos testes rápidos. No caso, pelo menos dois dos testes rápidos deveriam condenar o óleo para que fosse estabelecido o fim dos ciclos de fritura, já que os resultados de compostos polares pelo método convencional não são fornecidos de imediato.

Em relação à fritura de frango empanado do ciclo 3 e da carne empanada, o óleo foi condenado quando se notaram alterações no sabor e no odor do alimento frito, além do aparecimento de fumaça e da cor escura dos alimentos. No caso da carne empanada, notou-se formação de espuma no óleo.

O descarte do óleo de fritura do material inerte e do ciclo de aquecimento foi fixado em 17 dias, a fim de comparar com os ciclos de fritura de alimentos cárneos empanados. Suas alterações físico-químicas foram determinadas através das mesmas determinações realizadas para os óleos de fritura de frango.

Compostos Polares Totais e Testes Rápidos

Observando os valores de compostos polares para os diversos ciclos de fritura de frango (Tabela 2), pode-se observar que não houve repetibilidade de fritura, utilizando o mesmo tipo de alimento frito, o mesmo tipo de óleo, a mesma fritadeira e as mesmas condições de fritura (tempo e temperatura). Para o ciclo de fritura de frango em oleína de palma, o 3º ciclo, onde amostras de lote diferente dos demais ciclos foram utilizadas, diferiu significativamente dos demais ciclos, não atingindo o limite de 25% de polares em 17 dias de fritura. Porém, o experimento se deu por encerrado, pois o óleo foi condenado sensorialmente e liberou grandes quantidades de fumaça. No Capítulo 6, estudaram-se os principais compostos responsáveis pelo odor do óleo de fritura.

O ciclo de fritura carne empanada durou apenas 7 dias. Apesar do teor de compostos polares estar bem abaixo de 25% (Tabela 2), provavelmente atribuído às especiarias com poder antioxidante presentes no produto, o alimento frito apresentou odor e gosto indesejáveis neste dia, além de aparecimento de fumaça e espuma no óleo.

O óleo de fritura de material inerte, o óleo de fritura de frango do ciclo 3 e o óleo submetido apenas ao aquecimento apresentaram, no descarte, teores de compostos polares totais de $17,8 \pm 0,5\%$; $22,9 \pm 0,2\%$ e $27,8 \pm 1,6\%$, respectivamente. Isto é, a oleína de palma submetida apenas ao aquecimento apresentou maior teor de compostos polares totais que o a oleína de palma utilizada na fritura de frango empanado e esta, maior teor de polares totais que o óleo de fritura de material inerte.

Os efeitos da temperatura e do oxigênio contribuíram em maior grau para a degradação do óleo do que o efeito da temperatura e oxigênio, combinado com o efeito da água ou o efeito deste combinado com os resíduos de alimentos. Os resíduos de alimentos presentes no óleo podem catalisar a degradação do óleo (PAUL; MITTAL, 1997) e especiarias presentes no frango empanado podem ter efeito antioxidante (BELITZ; GROSCH, 1999).

Em relação à fritura de material inerte, de acordo com os valores de compostos polares totais, pode-se afirmar que o efeito da água foi menos prejudicial à qualidade do óleo, expresso na medida de polares totais, do que as interações do alimento com o óleo sendo aquecido ou apenas o efeito da temperatura e do oxigênio atmosférico. Isso se deve

ao efeito protetor da água evaporada, que gera um efeito de vaporização e destilação. Com a vaporização e destilação, ocorre a redução da concentração de oxigênio dissolvido e a expulsão dos compostos voláteis oxidados e, provavelmente, dos radicais livres gerados durante o processo de fritura (DANA; BLUMENTHAL; SAGUY, 2003).

Tabela 2. Resultados experimentais da medição de polares totais de oleína de palma utilizada na fritura de produtos cárneos, material inerte e apenas submetida ao aquecimento, através de testes rápidos e do método convencional por coluna aberta.

Amostra		Dias de fritura	Método Oficial*	Testo 265*	Fri-check*	Viscofrit: pol. > 25%?
Frango	Ciclo 1	0 (fresco)	7,6 ± 0,4	11,7 ± 0,3	4,4 ± 0,3	-
		2	16,1 ± 1,0	19,5 ± 0,5	9,5 ± 1,0	Não
		4	18,9 ± 0,2	<u>25,2 ± 0,3</u>	19,4 ± 2,3	Não
		7	<u>27,3 ± 0,2</u>	<u>31,2 ± 0,3</u>	<u>27,5 ± 0,8</u>	<u>SIM</u>
	Ciclo 2	0	6,2 ± 0,8	12,7 ± 0,3	3,2 ± 0,8	-
		2	15,0 ± 0,4	19,3 ± 0,6	5,1 ± 0,5	Não
		4	20,3 ± 0,3	<u>25,0 ± 0,5</u>	7,6 ± 1,4	<u>SIM</u>
		6	24,3 ± 0,4	<u>27,7 ± 0,3</u>	15,4 ± 1,6	<u>SIM</u>
	Ciclo 3	0	7,0 ± 0,0	10,3 ± 1,0	3,9 ± 1,2	-
		11	14,4 ± 0,8	11,7 ± 0,3	4,6 ± 0,1	Não
		17	22,9 ± 0,2	16,7 ± 0,8	5,6 ± 0,1	Não
	Carne Empanada		0	8,2 ± 1,9	12,2 ± 0,3	14,9 ± 1,2
		7	11,9 ± 1,1	13,3 ± 0,6	4,5 ± 0,6	Não
Material inerte		0	7,0 ± 0,0	11,0 ± 0,5	3,4 ± 0,3	-
		11	-	19,3 ± 0,6	5,2 ± 0,5	Não
		17	17,8 ± 0,5	23,2 ± 0,8	5,4 ± 0,8	Não
Só aquecimento		0 (fresco)	7,0 ± 0,0	11,0 ± 0,5	3,0 ± 0,1	-
		11	-	<u>24,7 ± 0,3</u>	12,8 ± 1,3	<u>SIM</u>
		17	<u>27,8 ± 1,6</u>	<u>28,7 ± 0,6</u>	17,9 ± 1,1	<u>SIM</u>

*resultados em % compostos polares totais.

Comparando os resultados dos testes rápidos com a determinação de compostos polares totais pelo método convencional, nada se pode afirmar sobre a precisão desses testes, dado o pequeno número de amostras com teor de compostos polares totais próximos ao limite de 25% (Tabela 2).

No entanto, observou-se a tendência do Teste 265 de superestimar os resultados. Notou-se um comportamento não uniforme do Fri-check, que na maioria das vezes subestimou os resultados, porém condenou a última amostra do ciclo 1 de fritura, conforme o esperado. Já o Viscofrit, teve um percentual de erro considerável das amostras com teor de composto polares próximos a 25%, embora a literatura aponte para baixos percentuais de falsos positivos e falsos negativos, da ordem de 4,8% e 1,9%, respectivamente (MARMESAT et al., 2007).

Compostos Polares e Suas Frações

Quanto aos compostos polares, a formação de triacilgliceróis polimerizados se deu em menor grau no 3º ciclo de fritura de frango empanado do que nos demais ciclos. No caso da carne empanada, não houve formação destes e o óleo submetido a apenas aquecimento se mostrou mais propenso à formação de triacilgliceróis oxidados do que na fritura de material inerte (Tabela 3). Raciocínio análogo pode ser feito para os triacilgliceróis oxidados e diacilgliceróis.

Para os ciclos de fritura de frango empanado, pode-se afirmar que prevaleceram nos óleos usados triacilgliceróis oxidados e diacilgliceróis, ao passo que para os óleos de fritura de carne empanada e de material inerte e para o óleo submetido a apenas aquecimento, prevaleceram ácidos graxos + matéria polar insaponificável e triacilgliceróis oxidados (Tabela 3).

Tabela 3. Avaliação dos compostos polares e compostos oxidados em óleos de fritura e óleo aquecido.

	Frango					Carne	Material Inerte	Aquecimento	
	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3				
	Dia 0*	Dia 7**	Dia 0*	Dia 6**	Dia 17**	Dia 0*	Dia 7**	Dia 17**	Dia 17**
Polares Totais (%)	7,6 ± 0,4	27,3 ± 0,2	6,2 ± 0,8	24,3 ± 0,4	22,9 ± 0,2	8,2 ± 1,9	11,9 ± 1,1	17,8 ± 0,5	27,8 ± 1,6
TG polim. (%)	0,0 ± 0,0	4,8 ± 0,3	0,0 ± 0,0	4,0 ± 0,0	1,9 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,7 ± 0,0	5,9 ± 2,3
TG oxidado (%)	0,0 ± 0,0	8,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0	7,3 ± 0,1	5,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,6 ± 0,4	4,4 ± 0,0	7,3 ± 0,8
DG (%)	0,7 ± 0,1	7,9 ± 0,0	1,3 ± 0,0	6,7 ± 0,0	2,8 ± 0,0	0,8 ± 0,0	2,5 ± 0,5	2,5 ± 0,1	4,7 ± 1,0
AG + polar insap (%)	6,9 ± 0,1	6,5 ± 0,0	4,6 ± 0,0	6,2 ± 0,1	13,2 ± 0,0	7,4 ± 0,0	6,7 ± 0,1	8,2 ± 0,0	10,0 ± 4,2

*óleo fresco, sem uso.

**último dia de uso do óleo (descarte).

Comparando a composição da matéria polar dos óleos usados na fritura de alimentos com a do óleo submetido ao aquecimento, pode-se afirmar que a adição do alimento não acarretou em aumento do grau de polimerização do óleo, conforme constataram Kalogianni, Karastogiannidou e Karapantsios (2009), ao fritarem batata em óleo de palma. Ao contrário, no caso da fritura de carne empanada, o grau de polimerização foi até menor.

O efeito da água na composição polar dos óleos de fritura não foi estudado antes. A partir dos resultados da Tabela 3, é possível afirmar que efeito protetor da água, gerando a expulsão dos compostos voláteis oxidados e dos radicais livres gerados na fritura (DANA; BLUMENTHAL; SAGUY, 2003) tem como consequência o menor grau das reações de polimerização durante a fritura, resultando em menores teores de triacilgliceróis oxidados, triacilgliceróis polimerizados e dimerizados.

Ácidos Graxos Livres

Quanto ao teor de ácidos graxos livres, a água adicionada ao material inerte contribuiu para o valor final de $1,00 \pm 0,01\%$ de ácido palmítico, enquanto que o óleo submetido apenas à termoxidação atingiu $0,26 \pm 0,02\%$ em ácido palmítico (Tabela 4). Esse resultado já era esperado, pois a água presente no material inerte interagiu com a oleína de palma, causando reações hidrolíticas, que resultam em ácidos graxos livres, diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol (PAUL; MITTAL, 1997).

No caso da carne empanada, que apresentou patamares relativamente baixos de compostos polares totais e de ácidos graxos livres, respectivamente de $11,9 \pm 1,1\%$ compostos polares e $0,38 \pm 0,00\%$ ácido palmítico, as especiarias presentes no alimento podem ter inibido a oxidação lipídica e o grau de hidrólise após 7 dias de fritura foi relativamente baixo.

Com relação à fritura em oleína de palma de frango empanado, a última amostra do ciclo 3 apresentou $2,35 \pm 0,01\%$ ácido palmítico, enquanto que as últimas amostras dos ciclos 1 e 2 continham, respectivamente, $0,34 \pm 0,01\%$ ácido palmítico e $0,29 \pm 0,01\%$ ácido palmítico. Como os alimentos fritos no ciclo 3 foram de lotes distintos dos alimentos fritos nos ciclos 1 e 2, fatores como oscilação de temperatura no transporte e armazenamento dos alimentos podem ter contribuído para essa divergência de resultados e falta de repetibilidade do processo de fritura.

Tabela 4. % AGL das amostras de oleína de palma utilizadas nas frituras de alimentos cárneos empanados, material inerte e apenas aquecida (em % de ácido palmítico).

Amostra			%AGL ¹
Frango	Ciclo 1	Dia 0 ²	$0,07 \pm 0,01$
		Dia 7 ³	$0,34 \pm 0,01$
	Ciclo 2	Dia 0 ²	$0,07 \pm 0,01$
		Dia 6 ³	$0,29 \pm 0,01$
	Ciclo 3	Dia 0 ²	$0,06 \pm 0,00$
		Amostra 11	$0,90 \pm 0,01$
Dia 17 ³		$2,35 \pm 0,01$	
Carne		Dia 0 ²	$0,05 \pm 0,00$
		Dia 7 ³	$0,38 \pm 0,00$
Material Inerte		Dia 0 ²	$0,02 \pm 0,00$
		Amostra 11	$0,4 \pm 0,01$
		Dia 17 ³	$1,00 \pm 0,01$
Só aquecimento		Dia 0 ²	$0,02 \pm 0,00$
		Dia 11	$0,18 \pm 0,01$
		Dia 17 ³	$0,26 \pm 0,02$

¹% em ác. Palmítico

²óleo fresco, sem uso

³último dia de uso do óleo (descarte)

Estabilidade Oxidativa

Os períodos de indução dos óleos frescos a 130°C foram de aproximadamente 12 h (Tabela 5). Com os ciclos de fritura, este tempo foi reduzido para cerca de 1h para os ciclos 1 e 2 de fritura de frango empanado e para $4,8 \pm 0,1$ h no 3º ciclo. Para a fritura de carne empanada, o período de indução foi mais elevado, de $6,4 \pm 0,0$ h, concordando com os valores de polares totais, que foram mais baixos para esta amostra. Isto é, o óleo sofreu menos o efeito resultante da termoxidação lipídica e poderia ser utilizado por mais tempo que os óleos já condenados dos ciclos 1 e 2 de fritura de frango empanado, caso não tivesse sido condenado pela formação de fumaça e aspectos sensoriais. O óleo submetido a apenas aquecimento foi o que apresentou maior teor de compostos polares totais (Tabela 2) e, conseqüentemente, o menor período de indução, de $0,3 \pm 0,1$ h (Tabela 5).

Tabela 5. Período de indução dos óleos de fritura a 130°C, em h*.

Amostra	Frango			Carne	Material Inerte	Só aquecimento
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3			
Dia 0 (óleo fresco)	$12,2 \pm 0,5$	$12,4 \pm 0,5$	$11,8 \pm 0,1$	$12,3 \pm 0,2$	$12,3 \pm 0,2$	$12,3 \pm 0,2$
Último dia de uso**	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,0$	$0,9 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$

*5 g de amostra e fluxo de ar de 10 L/h.

** Entende-se por descarte: dia 7 de fritura para o ciclo 1 de fritura de frango e para o ciclo de fritura de carne; dia 6 para o ciclo 2 de fritura de frango e dia 17 para o ciclo 3 de fritura de frango, fritura de material inerte e óleo submetido apenas ao aquecimento.

Dienos Conjugados

Com a fritura, ocorre a conjugação das duplas ligações, aumentando o teor de dienos conjugados (LIMA; GONÇALVES, 1994; HOUHOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2002; RÉ; JORGE, 2006; GERDE et al., 2007). Esta constatação pôde ser observada neste estudo, sendo que os óleos usados apresentaram percentual de dienos conjugados relativamente maior que o óleo fresco (Tabela 6).

Tabela 6. Teor de dienos conjugados presentes nas amostras de óleos de fritura, em %.

Amostra		Dienos Conjugados (%)
Frango	Fresco	0,15 ± 0,00
	Ciclo 1 ¹	0,43 ± 0,02
	Ciclo 2 ²	0,87 ± 0,05
	Ciclo 3 ³	0,62 ± 0,01
Carne ¹	Último dia de uso (Descarte)	0,41 ± 0,05
Material Inerte ³		0,72 ± 0,04
Só aquecimento ³		0,98 ± 0,01

¹dia 7 de fritura (descarte) ²dia 6 de fritura (descarte) ³dia 17 de fritura (descarte)

A formação de dienos conjugados também está relacionada ao aumento de cor, pois as duplas ligações levam à absorção de maiores quantidades de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo (LIMA; GONÇALVES, 1994).

Cor

Se comparado o óleo apenas aquecido a 182°C com o óleo submetido à ação da água presente no material inerte, este sofreu escurecimento mais pronunciado do que aquele (Tabela 7), com valores de vermelho de, respectivamente, $5,8 \pm 0,2$ unidades e $2,9 \pm 0,2$ unidades para a leitura em cubetas de 0,5". E ambos apresentaram menores valores que o óleo utilizado na fritura de frango empanado pelo mesmo período, que foi de $9,2 \pm 1,6$ unidades (cubeta de 0,5").

Avaliando os valores para a cor dos óleos de descarte (Tabela 7), pode-se observar aumento do valor para a cor vermelha, que é mais importante que a cor amarela (BELBIN, 1993). Dentre os ciclos de fritura de frango, embora tenha ocorrido menor desprendimento de farinha de empanamento no ciclo 3, o óleo foi submetido ao aquecimento por mais tempo, levando a maior valor na cor vermelha, que foi de $9,2 \pm 1,6$ unidades (cubeta de 0,5"), ao passo que para os demais ciclos foram de $2,5 \pm 0,4$ unidades (cubeta de 1") e $2,1 \pm 0,1$ unidades (cubeta de 1").

A elevadas temperaturas, os resíduos de alimentos sofrem caramelização, tornando-se partículas carbonizadas em suspensão, escurecendo o óleo (PAUL; MITTAL, 1997; JORGE; JANIERI, 2004). Há, ainda, a formação de compostos da reação de Maillard (BELITZ; GROSCH, 1999) e compostos poliméricos (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984), que também escurecem o óleo.

Tabela 7. Valores de cor Lovibond das amostras de óleos de fritura.

Amostra			Vermelho	Amarelo
Frango	Ciclo 1	Dia 0*	3,2 ± 0,3	53 ± 13
		Dia 7 ^{1**}	2,5 ± 0,4	21 ± 2
	Ciclo 2	Dia 0*	3,7 ± 0,3	46 ± 10
		Dia 6 ^{1**}	2,1 ± 0,1	22 ± 7
	Ciclo 3	Dia 0*	2,5 ± 0,2	19 ± 5
		Dia 6 ¹	1,6 ± 0,3	16 ± 7
		Dia 11 ¹	5,2 ± 0,2	43 ± 13
		Dia 17 ^{2**}	9,2 ± 1,6	37 ± 23
Carne		Dia 0*	2,2 ± 0,1	31 ± 8
		Dia 7 ^{1**}	3,7 ± 0,5	29 ± 12
Material Inerte		Dia 0*	2,8 ± 0,3	16 ± 6
		Dia 11 ¹	5,7 ± 0,2	27 ± 6
		Dia 17 ^{2**}	5,8 ± 0,2	27 ± 6
Só aquecimento		Dia 0*	2,7 ± 0,2	16 ± 4
		Dia 11 ¹	3,1 ± 0,1	25 ± 6
		Dia 17 ^{2**}	2,9 ± 0,2	17 ± 3

¹cubeta de 1"; ²cubeta de 0,5"; as demais medidas foram realizadas com cubeta de 5 ¼"
*óleo sem uso (fresco); **último dia de uso do óleo (descarte)

Tocoferóis e Tocotrienóis

A perda de tocoferóis durante a fritura pode ser considerada uma medida do nível de degradação do óleo, já que os tocoferóis degradam mais rapidamente em óleos aquecidos a temperaturas de fritura do que à temperatura ambiente (PLEISS; MEREDITH, 1999; WARNER; SU; WHITE, 2004). No entanto, o conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis do

óleo fresco foi bem baixo (Tabela 8), por se tratar da oleína de palma refinada (BERGER, 2005). Ainda assim, pode-se verificar que a maior variação se deu na redução do conteúdo de γ -tocotrienol nos diversos ciclos de fritura realizados neste estudo (Tabela 8).

Tabela 8. Tocoferóis e Tocotrienóis, em mg/100g, presentes nos óleos de fritura de oleína de palma.

Amostra		Tocoferol (mg / 100 g)				Tocotrienol (mg / 100 g)			
		α	β	γ	δ	α	γ	δ	
Óleo fresco		26 ± 4	5,0 ± 0,5	2,0 ± 0,2	3,5 ± 0,1	29 ± 3	35,5 ± 0,6	12,0 ± 0,3	
Frango	Ciclo 1	Dia 7*	27 ± 4	5 ± 7	2 ± 2	-	15 ± 10	0,5 ± 0,7	3 ± 4
	Ciclo 2	Dia 6*	8 ± 4	3 ± 4	1 ± 2	1 ± 2	13 ± 13	1 ± 2	3 ± 4
	Ciclo 3	Dia 17*	16 ± 5	4 ± 2	2 ± 2	1 ± 1	10 ± 6	3 ± 3	4 ± 3
Carne		Dia 17*	31 ± 15	2 ± 3	2 ± 1	-	22 ± 10	19 ± 9	10 ± 1
Material Inerte		Dia 17*	6,2 ± 0,2	2 ± 3	-	-	1,4 ± 0,3	-	3 ± 4
Só aquecimento		Dia 17*	21 ± 3	4 ± 2	-	-	5 ± 1	-	4 ± 1

*Corresponde ao último dia de uso do óleo (descarte).

Composição em Ácidos Graxos

A composição em ácidos graxos dos óleos de descarte de fritura, se comparado o óleo fresco (Tabela 9), não alterou significativamente, tanto para a fritura de frango empanado, como para a fritura de carne empanada ou material inerte e para o óleo submetido a apenas aquecimento a 182°C.

Em geral, houve ligeiro decréscimo do ácido linoléico (18:2) com o decorrer dos ciclos de fritura, devido à oxidação lipídica e formação de compostos polares em decorrência do processo de fritura, concordando com a literatura (MACHADO; GARCIA; ABRANTES, 2008). Nada se pode afirmar a respeito dos ácidos graxos saturados, que tiveram um aumento proporcional, atribuído à metodologia adotada de quantificação.

O teor máximo de formação de isômeros *trans* nas amostras de óleo de descarte (último dia de uso) foi de 1,3% para a amostra do último dia de aquecimento do óleo a 182°C. Considerando que a porção recomendada de consumo diário de óleo vegetal é de 1 colher de sopa ou 13 mL (BRASIL, 2003a), o equivalente a aproximadamente 11,7 g, é

estimado que a porção contenha 0,15 g isômeros *trans*, que pode ser declarado como “zero”, “0” ou “não contém” *trans* na rotulagem nutricional (BRASIL, 2003b).

Portanto, constatou-se que formação de isômeros *trans* durante a fritura foi desprezível na porção de consumo recomendada ao se utilizar temperaturas inferiores a 185°C (SAGUY; DANA, 2003; ALADEDUNYE; PRZYBYLSKI, 2009).

Embora o óleo de descarte do ciclo 3 de fritura de frango empanado não tenha atingido 25% de compostos polares, o óleo foi condenado pelo elevado teor de ácidos graxos livres de $2,35 \pm 0,01\%$ em ácido palmítico (Tabela 4).

Entretanto, foi observado maior desprendimento de farinha de empanamento nos ciclos 1 e 2, em comparação com o ciclo 3. Isso pode ser atribuído ao fato do frango empanado do ciclo 3 ser de lote diferente dos ciclos 1 e 2. Além de contribuir para o escurecimento do óleo, com a caramelização da farinha em contato com o óleo a elevadas temperaturas, a farinha acumulada na fritadeira também deteriora o óleo mais rapidamente (WARNER, 2004).

Apesar de se tratar do mesmo tipo de produto comercial, os alimentos utilizados na fritura dos ciclos 1 e 2 podem ter sofrido oscilações de temperatura no armazenamento e no transporte, que permitiram a recristalização do gelo, o aumento no número de cristais de gelo e o desprendimento da farinha de empanamento do alimento. Pode, ainda, ter havido troca de fornecedor da farinha de empanamento, de forma que houve menor desprendimento do alimento durante a fritura no ciclo 3. Esses fatores podem ter contribuído para que a maior taxa de degradação do óleo, se comparado com o ciclo 3 de fritura.

Tabela 9. Composição em ácidos graxos, em %, das amostras de oleína de palma utilizadas na fritura de frango empanado, carne empanada, material inerte e apenas submetida ao aquecimento.

Ácido Graxo	Dia 0 de fritura ¹	Amostras					
		Frango			Carne	Material Inerte	Aquecimento
		Dia 7 ² Ciclo 1	Dia 6 ² Ciclo 2	Dia 17 ² Ciclo 3	Dia 7 ²	Dia 17 ²	Dia 17 ²
12:0	0,3	0,4	0,3	0,6	0,7	0,9	1,0
14:0	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	1,1	1,1
16:0	36,2	39,5	38,2	36,6	36,7	38,3	38,7
18:0	4,4	4,7	4,8	4,7	4,6	4,9	5,0
18:1	46,3	46,3	45,8	46,9	45,9	44,4	43,7
18:2	10,6	7,5	8,3	8,8	9,7	8,6	7,7
18:3	0,3	0,0	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2
20:0	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
Trans	0,2	0,0	0,3	0,4	0,4	0,7	1,3

¹Óleo sem uso (fresco).

²Amostras correspondentes ao último dia de uso do óleo (descarte).

Alterações nos Alimentos durante a Fritura

O frango empanado cru apresentou umidade de $64,7 \pm 0,4\%$ e teor de óleo de $1,6 \pm 0,2\%$. No primeiro dia de fritura, a umidade do frango frito foi de $56,1 \pm 0,1\%$ e o teor de óleo, $2,2 \pm 0,0\%$. No dia 7 de fritura, a umidade reduziu para $48,6 \pm 0,5\%$ e o teor de óleo, para $10,2 \pm 0,9\%$. Daí, é possível afirmar que a fritura é uma operação de cocção, em que ocorre a secagem do alimento e a incorporação de óleo (BELITZ; GROSCH, 1999).

Quanto às alterações nos alimentos fritos durante a fritura (Tabela 10), pôde se observar que, para a carne empanada, a variação do teor de umidade do primeiro para o dia 6 de fritura foi praticamente nula ($43,3 \pm 0,2\%$ e $43,3 \pm 1,5\%$, respectivamente) e o aumento da taxa de absorção de óleo também se apresentou reduzido ($10,1 \pm 1,6\%$ para $14,0 \pm 0,8\%$). Isso pode ser devido ao fato de que o óleo de fritura de carne empanada não sofreu polimerização (Tabela 3). Conforme o óleo se degrada, mais surfactantes são

formados e há o aumento do tempo de contato entre o alimento e o óleo. Como resultado, a quantidade de óleo absorvida pelo alimento e a taxa de transferência de calor aumenta, gerando secagem excessiva e escurecimento da superfície, dependendo do gradiente de temperatura (PAUL; MITTAL, 1997).

Tabela 10. Teores de umidade e de óleo, em %, nos alimentos fritos em oleína de palma.

Amostras			Dias de uso	Umidade (%)	Teor de Óleo (%)
Frango empanado cru			0	64,7 ± 0,4	1,6 ± 0,2
Alimentos fritos	Frango	Ciclo 1	1	56,1 ± 0,1	12,2 ± 0,0
			5	48,6 ± 0,5	10,2 ± 0,9
	Carne	Ciclo 1	1	43,3 ± 0,2	10,1 ± 1,6
			6	43,3 ± 1,5	14,0 ± 0,8

Em contrapartida, o frango empanado frito em oleína de palma no dia de descarte do óleo apresentou uma redução considerável da umidade em relação ao frango empanado frito no dia 1 de fritura, de 56,1 ± 0,1% para 48,6 ± 0,5% (Tabela 10). O teor de óleo deste frango sofreu um decréscimo de 12,2 ± 0,0% para 10,2 ± 0,9% no dia 7 de fritura. A teoria dos surfactantes, citada anteriormente, explica a maior absorção de óleo e a menor umidade do alimento na fritura com o óleo polimerizado. No caso, o teor de triacilgliceróis polimerizados deste óleo foi de 5,9 ± 0,3%, ao passo que o óleo de descarte de fritura de carne empanada apresentou 0% de polímeros (Tabela 3).

CONCLUSÕES

Os testes efetuados com termoxidação, sem adição de alimento e os ensaios em branco, com adição de material inerte com favorecimento da hidrólise revelaram dados de teor de polares, perda de tocoferóis e grau de hidrólise mais acentuado do que os próprios dados obtidos com a fritura dos alimentos cárneos.

Valores de absorção de lipídios nos produtos empanados revelaram valores médios de 11% de lipídios para frangos empanados e 12% para produtos cárneos, enquanto que o teor de umidade final foi, respectivamente de aproximadamente 52% e 43%.

A geração de produtos polimerizados para oleína de palma foi mínima, abaixo de 5%, retratando a boa performance deste óleo para frituras. Também não se constatou formação significativa de isômeros *trans* durante a fritura, podendo os óleos ser considerados livres de *trans*.

Para os ciclos de fritura de frango empanado, não houve repetibilidade da fritura. No primeiro ciclo, após 7 dias de fritura, o óleo atingiu o limite de 25% de compostos polares totais, enquanto que para o ciclo 3 este patamar não foi atingido após 17 de uso do óleo. No caso da fritura de carne empanada, o teor de polares atingiu 12%. Desta, forma, não foi possível determinar o tempo limite, em dias, de uso da oleína de palma em fritura de alimentos cárneos.

Quanto aos testes rápidos para avaliação da qualidade dos óleos de fritura, o número de amostras foi baixo para afirmar a eficácia de cada um deles.

AGRADECIMENTOS

À Agropalma pela oleína de palma. À Braslo pelas amostras de alimentos. Ao McDonald's pela fritadeira. Ao Sr. Antonio Castellón pelo apoio técnico sobre o Viscofrit. Ao Sr. José Carlos Cazzoli (frais@sigmanet.com.br) da Frais Imp. e Exp. Ltda. pelo empréstimo do Fri-Check®. À Testo do Brasil pelo acompanhamento das análises com o Testo 265. Ao CNPq pela bolsa-pesquisa de doutorado (Processo: 140387/2005-6).

REFERÊNCIAS

ALADEDUNYE, F. A.; PRZYBYLSKI, R. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 149-156, 2009.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2004.

BASIRON, Y. Palm oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. v. 2. New Jersey: John Wiley, chap. 8, 2005.

BELBIN, A. A. Color in oils. **Inform**, v. 4, n. 6, p. 648-654, 1993.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. 2. ed. Berlim: Springer, 1999. cap. 3.

BERGER, K. G. **The use of palm oil in frying**. Selangor: Malaysian Palm Oil Promotion Council, 2005. 113p.

BRASIL. Resolução RDC nº 359, de 23 de dezembro de 2003a. Aprova Regulamento Técnico de Porções de Alimentos Embalados para Fins de Rotulagem Nutricional. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 26 de dezembro de 2003.

BRASIL. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003b. Aprova Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 26 de dezembro de 2003.

CALLIAUW, G. H.; GIBON, V.; GREYT, W. F. J. D. Principles of palm olein fractionation: a bit of science behind the technology. **Lipid Technology**, v. 19, n. 7, p. 152-155, 2007.

DANA, D.; BLUMENTHAL, M. M.; SAGUY, I. S. The protective role of water injection on oil quality in deep fat frying conditions. **European Food Research and Technology**, v. 217, p. 104-109, 2003.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 331-335, 1998.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

GEE, P. T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 373-379, 2007.

GERDE, J.; HARDY, C.; FEHR, W.; WHITE, P. Frying performance of no-trans, low-linolenic acid soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 6, p. 557-563, 2007.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Further observations concerning effects of unsaponifiable constituents on the properties of coffee seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Campaign, v. 50, n.2, p.99-100, 1973.

HORWITZ, W. **Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists**, 13^a ed., Washington D. C., A. O. A. C., 1980.

HOUHOULA, D. P.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 133-137, 2002.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja utilizado no restaurante universitário do IBILCE/UNESP. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 11-16, 2004.

KALOGIANNI, E. P.; KARASTOGIANNIDOU, C.; KARAPANTSIOS, T. D. Effect of the presence and absence of potatoes under repeated frying conditions on the composition of palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 561-571, 2009.

KELLENS, M.; GIBON, V.; HENDRIX, M.; GREYT, W. D. Palm oil fractionation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 336-349, 2007.

LAI, O.-M. Palm oil, its fractions, and components. In: AKOH, C. C.; LAI, O.-M. (Ed.). **Healthful lipids**. Illinois: AOCS, chap. 30, 2005.

LAWSON, H. **Aceites y grasas alimentarios: tecnología, utilización y nutrición**. Zaragoza: Acribia, 1994. cap. 7.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M del C. D.; ABRANTES, S. Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 786-792, 2008.

MAIA, E. L. **Otimização de metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce**. Campinas, 1992, p. 238-240. Dissertação (Doutor em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp.

MAN, Y. B. C.; LIU, J. L.; JAMILAH, B; RAHMAN, R. A. Quality changes of refined-bleached-deodorized (RBD) palm olein, soybean oil and their blends during deep-fat frying. **Journal of Food Lipids**, v. 6, p. 181-193, 1999.

MARMESAT, S. RODRIGUES, E. VELASCO, J. DOBARGANES, C. Quality of used frying fats and oils: comparison based on chemical and physical oil properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 42, 601-608, 2007.

MATTHÄUS, B. Use of palm oil for frying in comparison with other high-stability oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 400-409, 2007.

OSAWA, C. C. **Testes rápidos (kits) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS**. Campinas, 2005, 403p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PAUL, S. P.; 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.

PLEISS, L. M. du; MEREDITH, A. J. Palm olein quality parameter changes during industrial production of potato chips. **Journal of the Americal Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 6, p. 731-738, 1999.

RÉ, P. V. D.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 56-63, 2006.

SAGUY, I. S.; DANA, D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 143-152, 2003.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, J. P. D.; Extraction and analysis of lipids. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Ed.). **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, cap. 5, 1998.

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

WARNER, K. Chemical and physical reactions in oil during frying. In: In: GUPTA, M. K.; WARNER, K.; WHITE, P. J. (Org.). **Frying technology and practices**. Champaign: AOCS Press, 2004. cap. 2, p. 16-28.

WARNER, K.; SU, C.; WHITE, P. J. Role of antioxidants and polymerization inhibitors in protecting frying oils. . In: GUPTA, M. K.; WARNER, K.; WHITE, P. J. (Org.). **Frying technology and practices**. Champaign: AOCS Press, 2004. cap. 4, p. 37-49.

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA EFICÁCIA DE TESTES RÁPIDOS PARA AVALIAÇÃO DO DESCARTE DE ÓLEOS DE FRITURA

Título resumido: Testes Rápidos para Avaliação de Óleos de Fritura

Autores: Cibele Cristina OSAWA¹, Lireny Aparecida Guaraldo GONÇALVES², Homero Ferracini, GUMERATO³, Fábio Mincauscaste MENDES⁴.

RESUMO

Este trabalho visou avaliar a eficácia dos testes rápidos Viscofrit, Testo 265 e Fri-check no monitoramento do descarte de óleos de fritura, em substituição à medida de compostos polares totais (CPT), apontando vantagens e desvantagens de cada um. Cinquenta e nove amostras de óleos de fritura de alimentos diversos foram avaliadas pelos testes rápidos e pelo método convencional de CPT por coluna aberta. As amostras apresentaram valores de CPT de $6,0 \pm 1,1\%$ a $39,2 \pm 1,0\%$. Para os testes rápidos Testo 265 e Fri-check, estudou-se a correlação estatística entre os métodos, através do método dos Mínimos Quadrados e a comparação de médias ao nível de 5% de significância. Para avaliação do Viscofrit, dispôs-se do Teste dos Sinais, ao nível de 5% de significância, e do número de falsos positivos e falsos negativos. O Testo 265 correlacionou-se com o método convencional, através da equação $y = 0,89x + 4,0$ ($r = 0,90$). Esses resultados necessitaram de um fator de correção de 0,9, pois a água presente nos alimentos eleva os valores de CPT. O Viscofrit forneceu resultados consensuais com o método de coluna aberta em 78,8% das amostras e 9,3% de resultados falsos positivos. Não é recomendado para amostras de alto ponto de fusão e requer cuidados como: filtragem do óleo, limpeza adequada e tomada de leituras entre 20-30°C, com as amostras totalmente fundidas. Através deste estudo, não foi possível elencar e avaliar os possíveis interferentes do Fri-check.

¹Doutoranda em Tecnologia de Alimentos, bolsista do CNPq. Laboratório de Óleos e Gorduras, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CEP 13084-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

²Docente. Idem.

³Pesquisador voluntário. Idem.

⁴Aluno de Iniciação Científica, bolsista Fapesp. Idem.

PALAVRAS-CHAVES: fritura por imersão, óleo de fritura, descarte, qualidade, métodos rápidos, compostos polares totais

INTRODUÇÃO

A fritura de alimentos por imersão é uma operação importante por ser um processo de preparo rápido e por conferir aos produtos características únicas de odor e sabor (LIMA, 2001). Nela, ocorre uma série complexa de alterações e reações, produzindo numerosos compostos de decomposição (FRITSCH, 1981).

Durante o processo de fritura, o óleo ou gordura é exposto a elevadas temperaturas, na faixa de 162 a 196°C, na presença de ar e água (DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Sob tais condições, ocorre uma série complexa de reações simultâneas, tais como termoxidação, polimerização e hidrólise, resultando na perda da qualidade do óleo de fritura e do alimento frito (DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998; SAGUY; DANA, 2003). O monitoramento inadequado da qualidade do óleo de fritura pode causar tanto riscos de saúde pública como prejuízos econômicos aos restaurantes (PAUL; MITTAL, 1997).

Não existe um método que traduza as alterações em óleos utilizados em frituras durante todo o curso do processo. Deve-se ter em mente que os métodos disponíveis fornecem informações sobre estágios particulares do processo degradativo e o método a ser utilizado dependerá do tipo de informação que se deseja, do tempo disponível e das condições de que se dispõe para realizar o teste.

Em sistemas em que os alimentos fritos apresentam alto teor de água e as condições oxidativas são mínimas, pode-se optar por testes que reflitam alterações hidrolíticas, como acidez e ponto de fumaça. Já em sistemas que favoreçam a oxidação, onde se tem, por exemplo, óleos muito insaturados e temperaturas elevadas, são preferíveis testes que reflitam sobre o estado oxidativo (LIMA; GONÇALVES, 1995). Particularmente a determinação de compostos polares totais é bastante usual.

A fração polar de óleos de fritura é composta por polímeros e produtos de decomposição. Polímeros (dímeros, trímeros e compostos altamente polimerizados) são

referidos a todos os produtos de degradação com peso molecular superior ao dos triglicerídios. Em contrapartida, os produtos de decomposição - mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, compostos voláteis e monômeros cíclicos e não-cíclicos - são formados pelos produtos de degradação formados com peso molecular inferior ao dos triglicerídios (JORGE, 1996; PAUL; MITTAL, 1997; DOBARGANES; VELASCO; DIEFFENBACHER, 2000).

Dentre os procedimentos analíticos de avaliação de óleos e gorduras de fritura, a determinação de compostos polares totais é o método mais reconhecido e confiável na maioria dos casos (MELTON et al., 1994; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). Porém, o procedimento é complexo, tedioso, consome tempo e pode não ser adequado em análises rotineiras de controle de qualidade de óleos e gorduras (CHU, 1991; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

Há uma grande carência de testes rápidos, simples e bastante objetivos na predição da deterioração de óleos (INNAWONG; MALLIKARJUNAN; MARCY, 2004). Dentre os testes rápidos para avaliação de óleos de fritura, os mais conhecidos são baseados na mudança de constante dielétrica, que está relacionada com o nível de compostos polares do óleo de fritura.

Os pré-requisitos para os testes rápidos são: medição em % de compostos polares, alta precisão até mesmo a baixas concentrações de polares, repetibilidade e reprodutibilidade de resultados, não destrutível, de fácil manuseio, baixo custo, não requerer calibração com o tipo de óleo a ser analisado, ser metodologia válida para quaisquer tipos de óleos e/ou gorduras, não estar inerente à interferência de sal, metais, umidade e outros materiais condutores que possam estar presentes no óleo em análise. Além disso, devem ser compactos para serem utilizados em linha, “in situ”, em fluxo, sem precisar de reagentes químicos e sem necessitar de resfriamento do óleo para medições.

Atualmente, os equipamentos existentes no mercado nacional para medição rápida de compostos polares são o Fri-Check[®] e o Testo 265, comercializados, respectivamente pela Fraix Importação e Exportação e pela Testo do Brasil. No exterior, há disponível no mercado vários outros testes rápidos. Entre eles, pode-se mencionar o Viscofrit[®], fabricado pelo Laboratório de Seguridad Alimentaria da Espanha, que avalia indiretamente se o teor de compostos polares de 25% foi ultrapassado, a partir da viscosidade do óleo.

O Fri-Check[®] consiste em um sistema de teste rápido para a determinação do estado de degradação termoxidativa e hidrolítica de óleos e gorduras. A principal vantagem do emprego deste equipamento é a redução significativa do tempo de análise, que demanda 5 minutos. As medidas são baseadas na simultaneidade de três parâmetros físicos: densidade, viscosidade e tensão superficial. Os resultados são expressos em unidades de Fri-Check[®] (U) e porcentagem de compostos poliméricos e equivalente polar (%PM) (GERTZ, 2000). O método é confiável e apresenta alta correlação com o método oficial de determinação de CPT (OSAWA; GONÇALVES; GRIMALDI, 2005).

O Testo 265 é um equipamento portátil de medição de CPT, baseado na medida da constante dielétrica. A faixa de temperatura de operação varia de 40 a 210°C e a leitura é dada após 25 a 30 segundos em contato com o óleo de fritura (TESTO DO BRASIL, 2006). O equipamento fornece excelente repetibilidade e reprodutibilidade, além de não requerer reagentes, nem eletricidade (DOBARGANES, 2007). Embora já tenha sido utilizado na avaliação de óleos de fritura do município de Curitiba/PR (ZAPPE; CARLI, 2006); na avaliação da qualidade dos óleos de fritura ao longo do tempo (LEE et al., 2007; SÁNCHEZ-GIMENO *et al.*, 2008a; 2008b) e na correlação com o método convencional, utilizando amostras desconhecidas, amostras de óleo de girassol utilizados na fritura industrial e amostras de frituras em laboratório (DOBARGANES, 2007), ainda necessita-se de estudos conclusivos.

O VISCOFRIT[®] é um método laboratorial indicado desde 1989 pelo ministério espanhol no monitoramento de óleos e gorduras de fritura. O Instituto de la Grasa de Sevilla (Espanha) já conduziu testes com o VISCOFRIT[®]. É econômico, robusto, confiável, de fácil manuseio, pode ser usado por tempo indeterminado e não gera substâncias contaminantes. Consiste em um pequeno cone de medições padrões, incorporado a um termômetro com escalas de temperatura e tempo. A resposta do VISCOFRIT[®] se baseia no aumento da viscosidade. Se o tempo que o óleo leva para fluir superar o tempo indicado no termômetro, significa que o óleo contém teores de compostos polares e polímeros superiores a 25%. Para cada tipo de óleo, existem diferentes termômetros calibrados para óleos de diferentes composições, já que a viscosidade dos óleos está relacionada à composição em ácidos graxos (VISCOFRIT, 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia de testes rápidos para determinação direta ou indireta de compostos polares em amostras diversas de óleos de frituras, a fim de recomendar seus usos a estabelecimentos comerciais, agências de inspeção sanitária e usuários domésticos.

MATERIAL E MÉTODOS

Óleos de Fritura

As amostras de descarte de óleos de frituras analisadas neste estudo foram as mais diversificadas possíveis. Algumas delas foram provenientes da fritura de frango empanado ou carne empanada em oleína de palma ou óleo de algodão no Laboratório de Óleos e Gorduras da Unicamp.

Outras foram doadas por estabelecimentos comerciais que fritam alimentos diversos. Neste caso, os estabelecimentos comerciais doaram tanto os óleos usados como os óleos frescos correspondentes.

Todas as amostras foram mantidas sob congelamento em frascos âmbar até os dias das determinações. No total, foram analisadas 59 amostras.

Metodologias adotadas

Para avaliação dos óleos de descarte, foram utilizados os testes rápidos: Testo 265 (Testo do Brasil, Brasil), Viscofrit (Laboratório de Seguridad Alimentaria, Espanha) e Fri-Check (Frais Imp. E Exp. Ltda, Brasil). As determinações de cada *kit* foram realizadas em triplicata.

Para a determinação de compostos polares totais por cromatografia em coluna aberta, adotou-se o método desenvolvido por Dobarganes e colaboradores (2000) e as determinações foram realizadas em duplicata.

Os procedimentos experimentais das análises com os testes rápidos estão listadas a seguir.

a) **Testo 265**

As leituras foram realizadas com a inserção do sensor no óleo previamente aquecido (40 a 210°C). Após cerca de 30 segundos de imersão do sensor no óleo de fritura, aparecia no visor a temperatura e o teor de compostos polares totais em %. A calibração do sensor foi feita antes das medições dos óleos de fritura com o óleo de calibração, fornecido pelo próprio fabricante. A higienização do equipamento entre as medições foi realizada com água morna e detergente neutro.

b) **Viscofrit**

A análise consiste no tempo, medido em segundos, necessário para que determinada amostra de óleo de fritura (totalmente líquida) esvazie um funil, no formato de um cone. A faixa de aplicação do teste varia de 15 a 50°C. Porém, recomenda-se que se adotem temperaturas de 20 a 30°C.

Neste estudo, adotaram-se temperaturas de 21 a 39°C, devido à presença de amostras de alto ponto de fusão, após constatar que para faixas de 40 a 50°C ocorre o resfriamento do óleo durante o teste, resultando em resultados experimentais imprecisos e não confiáveis.

Para tal, foram avaliadas 19 amostras em duas faixas de temperatura, 27-39°C e 41-50°C, e os resultados obtidos foram comparados entre si e com os resultados obtidos através do método convencional de determinação de compostos polares por coluna aberta..

De acordo com o tipo de óleo (predominantemente monoinsaturado ou poliinsaturado) e da temperatura do teste, existe um tempo máximo pré-determinado para esvaziar o cone, que está associado à viscosidade do óleo. Se o tempo de escoamento for menor que o previsto, o óleo ainda está adequado para o uso da fritura. Caso contrário, o óleo está condensado, apresentando teor de compostos polares acima de 25%.

No caso de não se saber o tipo de óleo em questão, deve-se fazer um teste com o óleo fresco. O fornecedor do Viscosfrit estabelece o tempo e a temperatura para definir o tipo de óleo que está sendo analisado.

c) Fri-Check

Primeiramente, o equipamento foi ligado e esperou-se o tempo de cinco minutos para atingir o equilíbrio térmico do aparelho, que o aqueceu até a temperatura de 47°C. Na seqüência, o tubo de acondicionamento da amostra a ser avaliada foi inserido e adicionou-se água quente. Após 10 a 20 segundos, descartou-se a água e procedeu-se com as determinações com as amostras. Completou-se o tubo de medição com cerca de 15 mL de amostra aquecida. Após cerca de cinco minutos, a temperatura da amostra foi estabilizada a 52°C e o resultado foi mostrado no visor, tanto em %PM (compostos polares totais) como em U (unidades de Fri-Check®).

Previamente à análise, é válido citar que o equipamento já havia sido calibrado pelo próprio fabricante. Para a limpeza do equipamento foram realizadas lavagens do tubo de acondicionamento com água, e por último, uma lavagem com álcool etílico. A fim de garantir que o equipamento estivesse seco, utilizou-se secador de cabelo para tal finalidade.

Análise estatística

Para as análises estatísticas de correlação dos testes rápidos com o método convencional e para os testes de comparação pareada, foram utilizados os dois primeiros valores dos testes rápidos, uma vez que as determinações de compostos polares pelo método convencional foram feitas em duplicata.

Para o Testo 265 e o Fri-check, foi estudada a correlação linear de cada *kit* em relação ao método oficial de compostos polares, através do método dos Mínimos Quadrados (MONTGOMERY, 1991; MONTGOMERY; PECK, 1992), utilizando o software Minitab *for Windows* versão 12.1 (MINITAB REFERENCE GUIDE, 1994; MINITAB USER'S GUIDE, 1994), com as bandas de 95% de confiança e 95% de predição

(CHARNET et al., 1999; MONTGOMERY; PECK, 1992). Foi feita a análise de variância, utilizando o *software SAS for Windows* versão 8.2 (COUNCIL, 1985) para validar a regressão linear e para o teste de comparação de médias, ao nível de 5% de significância.

Para os resultados gerados pelo Viscofrit, dispôs-se do Teste dos Sinais para número de observações superior a 25 (D'HAINAUT, 1997), ao nível de 5% de significância, e dos julgamentos de falsos positivos e falsos negativos. Consideraram-se como falsos positivos o fato do Viscofrit afirmar que o teor de polares é $> 25\%$ (SIM), quando na verdade não é. E falsos negativos, o fato do o Viscofrit afirmar que o teor de polares é $< 25\%$ (NÃO), quando na verdade o óleo deveria ser descartado. Neste estudo, é de maior relevância o percentual de falsos negativos, embora o percentual de falsos positivos acarretem em prejuízos econômicos para a indústria ou estabelecimento comercial, caso o óleo seja descartado antes de ser condenado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de compostos polares totais pelo método convencional

Quanto ao teor de compostos polares totais (CPT), obtido pelo método convencional, as amostras apresentaram valores de $6,0 \pm 1,1\%$ a $39,2 \pm 1,0\%$, distribuídos de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Faixas de compostos polares das amostras utilizadas para a avaliação dos *ktis*.

% compostos polares totais	Número de amostras	% de amostras
< 10%	12	20,3
10 a 15%	16	27,1
15 a 20%	6	10,2
20 a 25%	10	16,9
25 a 30%	4	6,8
> 30%	11	18,6

Teor de compostos polares totais por métodos rápidos

a) Testo 265

Os resultados de compostos polares totais lidos no Testo 265 apresentaram correlação linear positiva com os resultados obtidos através do método convencional por coluna aberta (Figura 1). A equação de correlação foi de $y = 0,89x + 4,0$, com coeficiente de correlação $r = 0,90$, explicando 80,5% da variação dos resultados deste *kit*. Nota-se que as bandas de 95% de confiança e de 95% de predição estão bastante próximas à uma reta, dado o ajuste da curva e a distribuição dos pontos ao longo da reta.

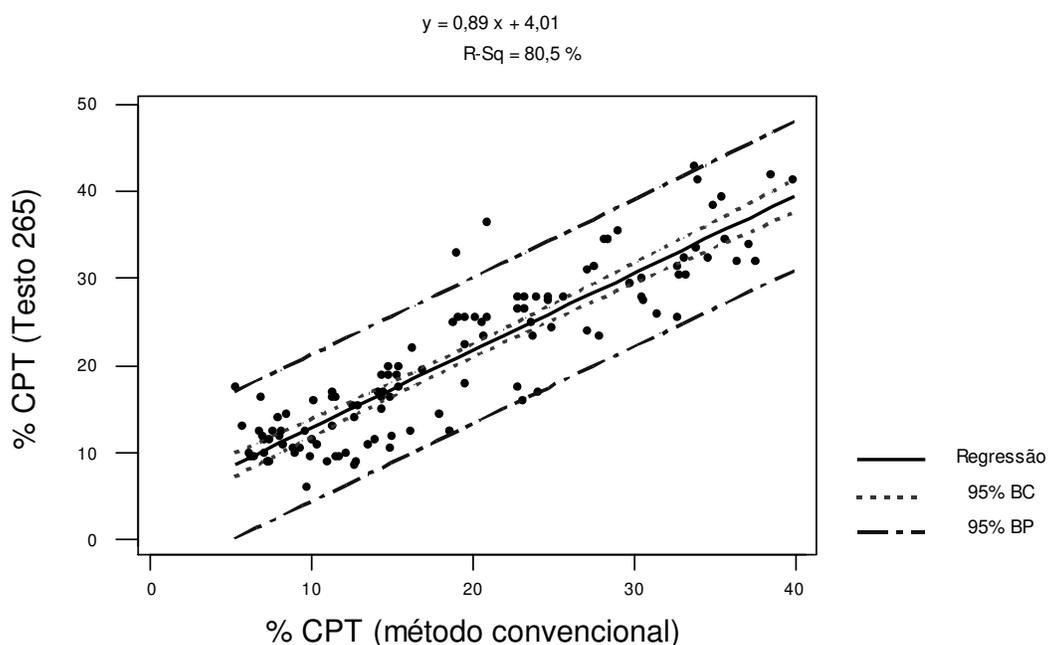


Figura 1. Gráfico da correlação de % CPT fornecidos pelo Testo 265 e pelo método convencional, com bandas de 95% de confiança e bandas de 95% de predição.

Resultados deste estudo corroboram com os estudos de Sánchez-Gimeno e colaboradores (2008a; 2008b), que encontraram correlação linear dos resultados do Testo 265 com o número de ciclos de fritura. Além disso, os coeficientes angular e linear da equação de correlação obtida estão próximos aos obtidos por Dobarganes (2007), ao

estudar amostras de histórico desconhecido ($y = 0,92 x + 4,34$; $R^2 = 0,9529$), amostras de fritura industrial, utilizando óleo de girassol ($y = 0,701 x + 4,432$; $R^2 = 0,9508$) e amostras de fritura em laboratório ($y = 0,9284 x + 0,8316$; $R^2 = 0,9689$).

Da comparação de médias, obteve-se que não houve diferença significativa entre os métodos, ao nível de 5% de significância, se os resultados deste *kit* fossem corrigidos por um fator de correção de 0,90. A título de comparação, obteve-se, em estudo similar, fator de correção de 0,7 para que os resultados do Testo 265 fossem compatíveis com os resultados do método convencional (Resultados não publicados de Juarez, Osawa, Gonçalves e Salman). As possíveis causas desta divergência de valores de correção podem ser atribuídas à falta de repetibilidade quando usados equipamentos diferentes (DOBARGANES, 2007), à calibração do equipamento e à interferência da água presente nos alimentos. Embora não tenham trabalhado especificamente com o Testo 265, mas com outros testes rápidos, cujo princípio de medição se baseava na mudança da constante dielétrica dos óleos após o uso em frituras, Machado, García e Abrantes (2007) e Marmesat e colaboradores (2007) apontaram estes dois últimos fatores como limitantes.

A necessidade de uso de fatores de correção para os resultados obtidos pelo Testo 265 reflete no fato de que este superestima os resultados. Por conta disso, é coerente a constatação de que o percentual de falsos positivos foi superior ao de falsos negativos, com 13,6% (8 amostras) e 1,7% (1 amostra), respectivamente, valores superiores aos 2,5% de falsos negativos obtidos por Dobarganes (2007).

Uma explicação para tal comportamento pode ser atribuída à presença de umidade no óleo de fritura, que aumenta a constante dielétrica deste (MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2007; MARMESAT *et al.*, 2007), aumentando, conseqüentemente, os valores de compostos polares totais. Além disso, deve-se considerar que as medidas fornecidas pelo Testo 265 estão diretamente relacionadas ao valor de compostos polares do óleo de calibração.

b) Viscofrit

Através do Teste dos Sinais, pôde-se constatar que a resposta gerada pelo Viscofrit, em termos do óleo de fritura apresentar teor de polar superior ou inferior a 25%,

corresponde à resposta que seria gerada pelo método convencional de determinação de compostos polares totais. Constatou-se que a porcentagem total de acertos foi elevada, de 78,8%, onde 9,3% das determinações corresponderam a falsos positivos e 11,9% a falsos negativos. Vale considerar que 29 das amostras eram de gorduras vegetais e 30 eram óleos vegetais. Destas, 6 gorduras e 5 óleos vegetais apresentaram falsos negativos; enquanto que o número de falsos positivos (14) foi atribuído a apenas amostras de gorduras.

Marmesat e colaboradores (2007) adotaram temperatura corrigida para 22°C na análise de 105 amostras de óleos e gorduras de frituras de diferentes origens e obtiveram-se 2 (1,9%) falsos negativos e 5 (4,8%) falsos positivos.

No estudo preliminar, com o Viscofrit, Machado, García e Abrantes (2007) obtiveram 22,0% de falsos negativos e 33,0% de falsos positivos para 33 amostras de óleos de fritura, onde 11 eram provenientes de frituras em gordura hidrogenada e o restante, em óleo de palma e óleo de soja (11 amostras cada). No entanto, todas as determinações foram estimadas para a temperatura de 38°C e as análises foram conduzidas a temperaturas acima de 38°C (óleo de soja), 39°C (óleo de palma) e 43°C (gordura hidrogenada), devido ao ponto de fusão elevado dessas amostras.

O uso de tais temperaturas pode ter favorecido um maior percentual de falsos positivos e falsos negativos. O Viscofrit requer que as amostras estejam totalmente líquidas e a temperatura recomendada pelo fabricante de uso deste *kit* é de 20 a 30°C (VISCOFRIT, 2006). Embora o equipamento esteja preparado para trabalhar a temperaturas de 40 a 50°C, a diferença de resposta entre o óleo fresco e o usado é maior. Além disso, a temperaturas elevadas ocorre o rápido resfriamento do óleo durante o escoamento, mesmo que todos os cuidados necessários sejam tomados (CASTELLÓN, 2008). Daí, as análises com o Viscofrit estão mais passíveis de fornecerem resultados menos confiáveis.

Foi verificado neste trabalho que o óleo resfria aproximadamente 2°C durante o teste, quando a temperatura inicial dele está entre 30 e 40°C. Para a faixa de 40 a 50°C, a diferença pode ser superior a 5°C, incorrendo em erros experimentais e prejudicando a confiabilidade dos resultados. A título de ilustração, foram feitas as análises de qualidade de 19 amostras com o Viscotrit, em duas diferentes faixas de temperatura: 27-39°C e 41-50°C. O número de resultados errôneos foi de 3 (15,8%) e 13 (68,4%), respectivamente.

Entretanto, para determinadas amostras, não é possível a fusão completa nas temperaturas recomendadas pelo fabricante.

Os cuidados a serem tomados nas determinações com o Viscosfrit são: o equipamento deve estar limpo e calibrado, a amostra deve ser filtrada antes das análises, não podendo apresentar partículas de alimentos que possam obstruir o orifício do Viscosfrit, o tempo de escoamento deve ser medido imediatamente após a leitura da temperatura e a amostra, além de estar completamente líquida, deve ser agitada para evitar diferenças de temperatura nas diferentes regiões do óleo (CASTELLÓN, 2008; MARMESAT *et al.*, 2007).

Quanto ao uso de gorduras hidrogenadas, nem todas podem ser classificadas como óleos oléicos, mas como óleos esteáricos. Neste caso, deve-se aumentar o tempo limite na mesma proporção em que o tempo correspondendo a um óleo oléico fresco é excedido. Por exemplo, se para uma amostra a 30°C o tempo inicial é superado por 10 s o tempo teórico do óleo oléico fresco, o tempo máximo de escoamento do óleo a 43°C deve situar entre os 50 s (CASTELLÓN, 2008).

c) Fri-check

Para o Fri-check, os resultados gerados não se correlacionaram positivamente com os valores obtidos pelo método convencional. O modelo de regressão linear $y = 0,47x - 1,11$ explicou apenas 35,4% da variação dos valores de compostos polares fornecidos pelo Fri-check ($r = 0,59$), o que é considerado insuficiente.

No entanto, pôde-se constatar na Figura 2 que os resultados de ambos métodos analíticos divergem para as gorduras vegetais, ao passo que para os óleos vegetais o comportamento de ambas as medidas se correlacionam linearmente, com equação da reta $y = 0,92x - 7,60$, num modelo que explica 68,0% da variação de compostos polares obtidos pelo Fri-check ($r = 0,82$).

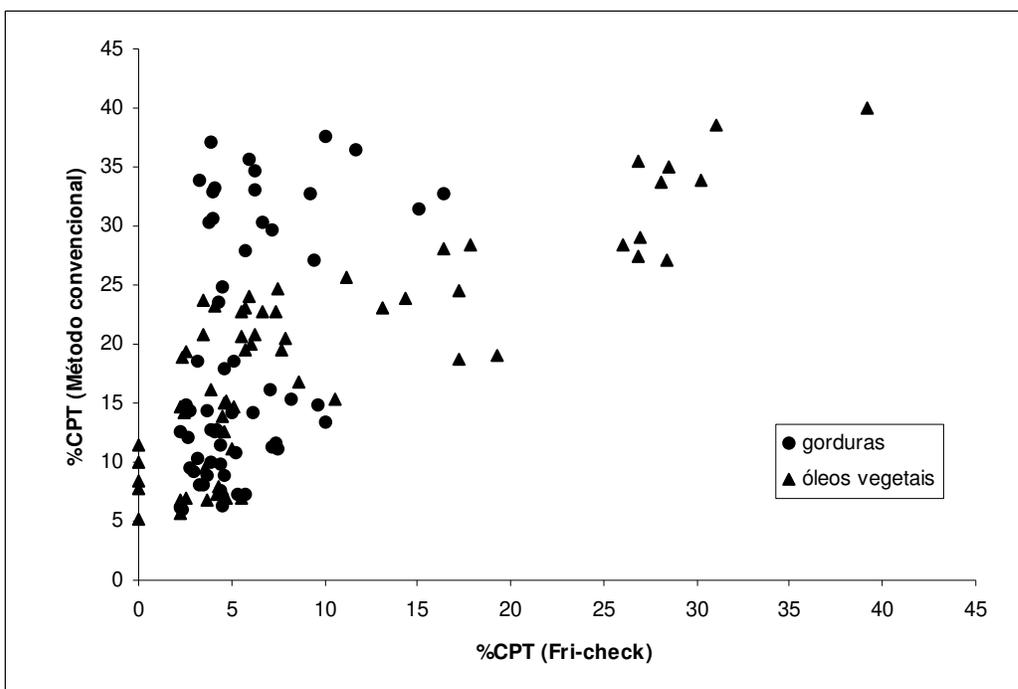


Figura 2. Gráfico da correlação de % CPT fornecidos pelo Fri-check e pelo método convencional para amostras de óleos e gorduras vegetais.

Nota-se ainda que para valores de compostos polares totais inferiores a 10% pelo método da coluna aberta, o Fri-check não forneceu uma boa resposta, sendo pouco sensível. Por conta disso, tais valores foram excluídos e nova regressão linear foi feita com as 23 amostras de óleos vegetais. Houve correlação entre os métodos, confirmado pela equação $y = 1,2x - 15,5$, que explica 70,4% ($r = 0,84$) da variação dos valores fornecidos pelo Fri-Check (Figura 3).

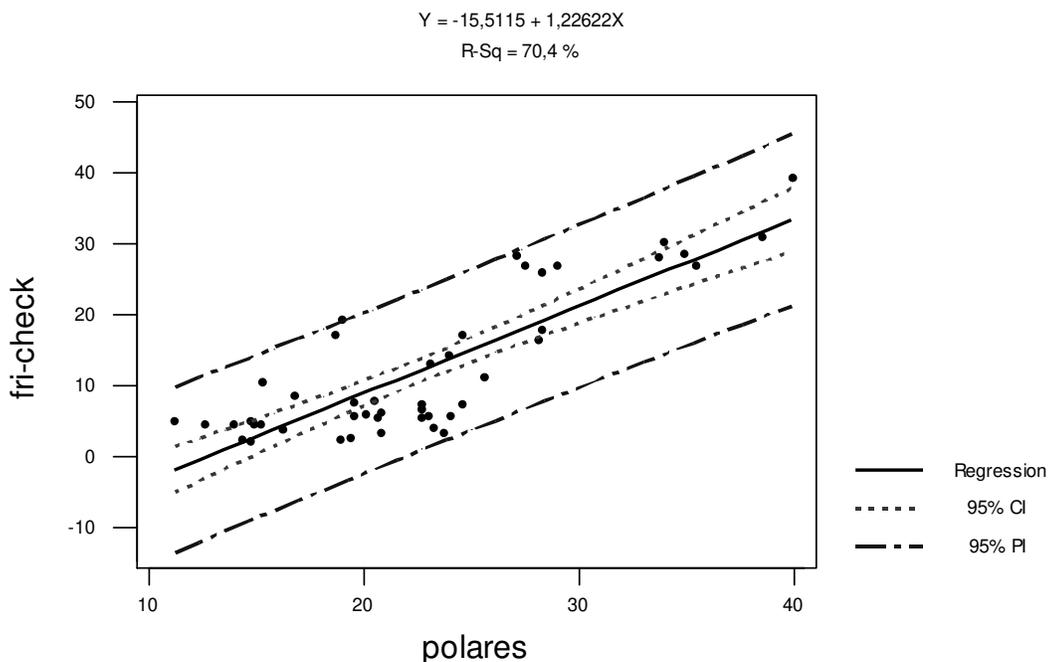


Figura 3. Gráfico da correlação de % CPT fornecidos pelo Fri-check e pelo método convencional, com bandas de 95% de confiança e bandas de 95% de predição.

Porém, os valores de compostos polares totais gerados por este *kit* não equivaleram aos valores que seriam obtidos pelo método convencional, mesmo se fossem aplicados fatores de correção. No caso, foram testados os fatores de correção de 1,2; 2,0; 2,1; 2,2; 2,5; 2,9; 3,0 e 4,0.

Mesmo havendo correlação entre os métodos, não foi possível a equivalência entre eles, devido, possivelmente, à grande dispersão dos pontos em relação à reta de regressão linear (Figura 3) e ao fato das bandas de 95% de confiança serem mais próximas a uma hipérbole do que a uma reta.

Nada se pode afirmar se há algum tipo de influência em relação ao tipo de óleo/gordura utilizado e tipo de alimento frito na predição de valores de polares pelo *kit* e pelo método convencional. A Figura 4 induz a este raciocínio, embora o número de amostras de um só tipo de óleo não seja significativo.

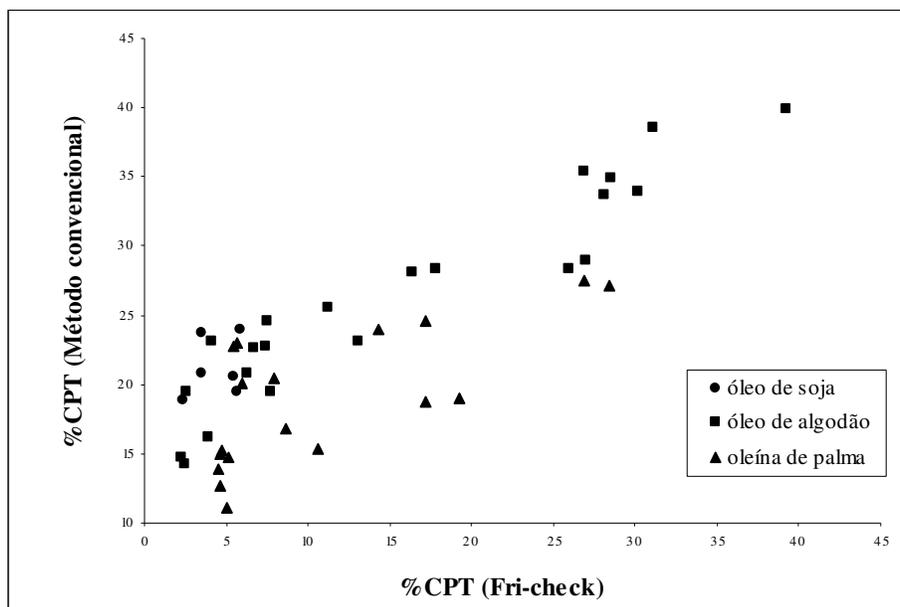


Figura 4. Gráfico da correlação de % CPT fornecidos pelo Fri-check e pelo método convencional para amostras de óleo de soja, óleo de algodão e oleína de palma.

No estudo preliminar, com 18 amostras de teor de compostos polares conhecidos, obteve-se correlação linear dos resultados fornecidos pelo Fri-check, com equação da reta $y = 1,32x - 778$ ($r = 0,97$) e os resultados deveriam ser corrigidos por um fator de 1,25 para que houvesse equivalência com o método convencional (OSAWA; GONÇALVES; GRIMALDI, 2005). Explicação para tal correlação pode ser dada por se tratar de amostras de diferentes teores de polares, mas de mesma origem e de mesmos alimentos fritos. No caso, foram porcionados 2 óleos de descarte para obtenção de diferentes teores de polares. Já no presente estudo, utilizaram-se amostras de diferentes origens e alimentos fritos diversos, especialmente no caso das gorduras vegetais e a ausência de correlação entre métodos pode se atribuída a isso.

Tavares e colaboradores (2007), em seus estudos com óleos de descarte de fritura da região metropolitana da baixada santista, avaliados apenas pelo Fri-check, obtiveram valores bastante elevados, e pouco prováveis, de %CPT de algumas amostras. Foram da ordem de 4 a 78% para amostras de óleo de soja e de 9 a 46% para gorduras vegetais.

Por tudo isso, requerem-se estudos mais aprofundados sobre os possíveis interferentes do Fri-check.

CONCLUSÃO

As medidas fornecidas pelo Testo 265 apresentaram alta correlação com o tempo de fritura e com a medida de compostos polares. Dentre os testes rápidos estudados, foi o que apresentou menor percentual de resultados falsos negativos. Porém, superestimam os resultados, devendo ser aplicados fatores de correção para avaliar se os óleos devem ou não ser descartados. Cuidados com a calibração do equipamento devem ser tomados. E recomenda-se o uso de óleo de calibração de origem e teor de compostos polares conhecidos, a fim de minimizar os erros das leituras.

O Viscofrit é um método confiável, se os procedimentos experimentais forem seguidos à risca. Por exemplo, deve-se atentar à temperatura do teste, a filtragem do óleo anteriormente às análises, a limpeza e a calibragem do funil. Além disso, não é recomendado para amostras de alto ponto de fusão, devido à baixa sensibilidade do teste para temperaturas entre 40 e 50°C.

Houve maior divergência entre os resultados do Fri-check e do método convencional para amostras de gorduras. No entanto, o número de amostras de óleos de frituras para o mesmo tipo de óleo e alimento frito foi insuficiente para conclusões sobre este *kit*. Portanto, outros estudos sobre o Fri-check são necessários, utilizando maior diversidade de óleos e gorduras de fritura e alimentos fritos para avaliar a ação de possíveis interferentes do teste.

AGRADECIMENTOS

Aos estabelecimentos comerciais que doaram as amostras de óleo de fritura. Ao Sr. Antonio Castellón pelo apoio técnico sobre o Viscofrit. Ao Sr. José Carlos Cazzoli (frais@sigmanet.com.br) da Frais Imp. e Exp. Ltda. pelo empréstimo do Fri-Check®. À Testo do Brasil pelo acompanhamento das análises com o Testo 265. Ao CNPq pela bolsa-pesquisa de doutorado (Processo: 140387/2005-6). À FAPESP pela bolsa-pesquisa de iniciação científica (Processo: 2007/01364-5).

REFERÊNCIAS

CASTELLÓN, A. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <lireny@fea.unicamp.br> em 06 nov. 2008.

CHARNET, R.; FREIRE, C. A. DE L.; CHARNET, R. M. R.; BONVINO, H. **Análise de modelos de regressão linear**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999.

CHU, Y.-H. A comparative study of analytical methods for evaluation of soybean oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 68, n. 6, p. 379-384, 1991.

COUNCIL, K. A. Analysis of variance. In: HELWIG, J. T. (Ed.). **SAS Introductory guide**, 3th edition. Cary: SAS Institute Inc., 1985. p. 55-60.

D'HAINAUT, L. **Conceitos e métodos da estatística**, 2ª ed. Tradução: Antônio Rodrigues Lopes, Maria da Conceição Carreiras Lopes. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1997. 362 p.

DOBARGANES, M. C. Evaluación del sistema Testo para el control de calidad de los aceites y grasas de fritura. Sevilla: Instituto de la Grasa (CSIG), 2007. 34p. Disponível em: <http://www.testo.es/online/embedded/Sites/ESP/MainNavigation/ServiceAndSupport/DownloadCenter/articulostecnicos/Estudio_testo_265_INSTITUTO_DE_LA_GRASA.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2009.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 331-335, 1998.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

FRITSCH, C. W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 272-274, 1981.

GERTZ, C. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 566-572, 2000.

INNAWONG, B.; MALLIKARJUNAN, P.; MARCY, J. E. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, v. 37, p. 35-41, 2004.

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

- LEE, J. M.; CHUNG, H.; CHANG, P.-S.; LEE, J. H. Development of a method predicting the oxidative stability of edible oils using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH). **Food chemistry**, v. 103, p. 662-669, 2007.
- LIMA, J. R. Fritura de alimentos: procedimentos para obtenção de alimentos com qualidade. **Instruções Técnicas Embrapa Agroindústria Tropical**, n. 8, p. 1-3, abr. 2001.
- LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Avaliação analítica de óleos utilizados em processos de fritura. **Boletim SBCTA**, v. 29, n. 2, p. 186-192, 1995.
- MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. C. D.; ABRANTES, S. M. P. Estudos preliminares de validação de testes rápidos, para avaliação de óleos e gorduras usados em frituras – contribuição para a saúde pública. **Higiene Alimentar**, v. 21, n. 157, p. 79-85, 2007.
- MARMESAT, S. RODRIGUES, E. VELASCO, J. DOBARGANES, C. Quality of used frying fats and oils: comparison based on chemical and physical oil properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 601–608, 2007.
- MELTON, S. L.; JAFAR, S.; SYKES, D.; TRIGIANO, M. K. Review of stability measurement for frying oils and fried food flavor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 12, p. 1301-1308, 1994.
- MINITAB REFERENCE GUIDE**: release 10 for windows. Pennsylvania: Minitab Inc., 1994, v. 1.
- MINITAB USER'S GUIDE**: release 10 for windows. Pennsylvania: Minitab Inc., 1994.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**, 3th edition. Singapore: John Wiley, 1991.
- MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis**, 2th edition. New York: John Wiley, 1992.
- OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Nova ferramenta destinada ao monitoramento e à inspeção do descarte “in situ” de óleos e gorduras de fritura. **Revista Brasileira de Vigilância Sanitária**, v. 1, n. 2, p. 102-107, 2005.
- PAUL, S. P.; 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.
- SAGUY, I. S.; DANA, D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 143-152, 2003.
- SÁNCHEZ-GIMENO, A. C.; BENITO, M.; VERCET, A.; ORIA, R. Aceite de oliva virgen extra del Somontano: evaluación de las modificaciones físico-químicas tras la fritura doméstica de patatas prefritas congeladas. **Grasas y Aceites**, v. 59, n. 1, p. 57-61, 2008a.

SÁNCHEZ-GIMENO, A. C.; NEGUERUELA, A. I.; BENITO, M.; VERCET, A.; ORIA, R. Some physical changes in Bajo Aragón extra virgin olive oil during the frying process. **Food chemistry**, v. 110, p. 654-658, 2008b.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **FI - Food Ingredients South America**, v. 1, n. ano III, p. 64-71, 2002.

TAVARES, M.; GONZALES, E.; SILVA, M. L. P.; BARSOTTI, R. C. F.; KUMAGAI, E. E.; CARUSO, M. S. F.; AUED-PIMENTEL, S.; RUBIERI, V.; SOUZA, D. L. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras utilizados para fritura no comércio da região metropolitana da Baixada Santista, estado de São Paulo. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 40-44, 2007.

TESTO DO BRASIL. **Novo Analisador de Qualidade do Óleo Testo 265**. Disponível em: <http://www.tetraqual.pt/produtos_testo_265.html>. Acesso em: 12 set. 2006. 10h09min.

VISCOFRIT. **Cualificadores de aceites de fritura**. Disponível em: <<http://www.viscofrit.com/>>. Acesso em: 18 out. 2006. 15h22min.

ZAPPE, R. L. R.; CARLI, A. V. A. C. Qualidade do óleo e da gordura vegetal em pastelarias de Curitiba. Curitiba: Secretaria Municipal da Saúde, 2006. Disponível em: <<http://mpracicas.imap.org.br/saiba.php?cod=296>>. Acesso em: 09 jan. 2009.

CAPÍTULO 5 - AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS DE FRITURA DE ESTABELECIMENTOS COMERCIAIS DA CIDADE DE CAMPINAS/SP. AS BOAS PRÁTICAS DE FRITURA ESTÃO SENDO ATENDIDAS?

Autores: Cibele Cristina OSAWA⁵, Fábio Mincauscaste MENDES⁶, Lireny Aparecida Guaraldo GONÇALVES⁷.

Resumo: A fritura é um método rápido de cocção, onde há transferência de calor do óleo de fritura para o alimento, propiciando características sensoriais únicas ao alimento de aroma, textura e gosto. Por ser um método bastante conveniente, é amplamente empregado em serviços de alimentação. No entanto, a qualidade dos alimentos fritos depende principalmente do tipo e da qualidade do óleo usado na fritura. Devido à ação da água presente nos alimentos, da elevada temperatura de fritura (em torno de 180°C) e do oxigênio do ar, ocorre uma série de reações químicas, gerando compostos de degradação que nem sempre são benéficos à saúde. Por conta disso, o descarte do óleo de fritura deve ser monitorado, através de métodos físico-químicos, tais como ácidos graxos livres e compostos polares. Atualmente, não há legislação no Brasil para avaliar os óleos descartados. Há apenas recomendações de boas práticas de fritura. Este trabalho objetivou avaliar o processo de fritura de 13 estabelecimentos comerciais de Campinas/SP, analisar os óleos descartados e recomendar medidas corretivas. Resultados deste estudo comprovaram que, embora os estabelecimentos careçam de informações sobre frituras, os óleos descartados, em geral, não apresentaram condições abusivas de uso e poderiam ser utilizados por mais tempo.

Palavras-chaves: fritura por imersão, óleo e gorduras de fritura, óleos de descarte, descarte, fiscalização, boas práticas em frituras.

⁵ Doutoranda em Tecnologia de Alimentos, bolsista do CNPq. Laboratório de Óleos e Gorduras, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CEP 13084-970, Campinas, São Paulo, Brasil.

⁶ Aluno de Iniciação Científica, bolsista Fapesp. Idem.

⁷ Docente. Idem.

INTRODUÇÃO

A fritura é um dos métodos de cocção mais antigos que existem, tendo sua origem nos países mediterrâneos, devido à presença do azeite de oliva, produto típico da região (PERKINS; ERICKSON, 1996). Atualmente, é desenvolvida em vários países da Europa, Ásia, América do Norte, do Sul e Central. Até hoje, embora seja um assunto amplamente estudado por vários países, é um dos métodos de preparação de alimentos pouco compreendido, sendo considerada “mais arte que ciência” (MOREIRA et al., 1999).

É um processo de secagem e cozimento bastante difundido em todas as escalas de produção (fritura doméstica, artesanal ou industrial), importante para vários setores da indústria de alimentos como: suprimento de óleos e gorduras e ingredientes, serviços de alimentação, como hotéis, restaurantes e cozinhas industriais, e manufatura de equipamentos (MOREIRA et al., 1999) por fornecer uma alternativa de preparação rápida e ao mesmo tempo conferir características organolépticas desejáveis.

Há vários tipos de fritura. De acordo com a escala de produção, o alimento é mantido submerso (equipamentos industriais), na superfície do óleo (escala doméstica) ou transportado através de zonas de diferentes temperaturas (fritadeiras contínuas industriais) (POZO-DÍEZ, 1995). Pode, ainda, ser classificada como fritura por imersão ou “*deep fat frying*” e superficial. A fritura por imersão é um método altamente eficiente pela sua rapidez, e as principais características deste processo são a alta temperatura e a rápida transferência de calor (SANIBAL & MANCINI FILHO, 2002).

Há dois tipos de fritura por imersão: contínua e descontínua. A fritura contínua é normalmente utilizada pelo mercado industrial de “snacks”, alimentos extrusados, massas fritas, pré-fritura e fritura de batatas em pastelarias (SANIBAL & MANCINI FILHO, 2002). Nela, o alimento está sempre presente na fritadeira e a quantidade de reposição com óleo novo, devido à absorção pelo produto que está sendo frito, é a variável mais importante no controle da qualidade do óleo (DOBARGANES, 1997).

Já a fritura descontínua é principalmente utilizada no mercado institucional, que compreende as redes de “fast-food”, restaurantes e pastelarias (SANIBAL & MANCINI FILHO, 2002). Dependendo do cardápio e dos padrões de alimentação locais, as fritadeiras operarão com capacidade total durante algumas horas do dia, intermitentemente por poucas

horas e permanecerão em desuso no restante do tempo. Essa operação intermitente é uma das principais razões da degradação do óleo em maiores proporções do que na fritura contínua (BANKS, 1996), pois períodos curtos de uso são mais destrutivos que os longos (HELLÍN & CLAUSSEL, 1984). Durante o período de baixa produção, o óleo é submetido a estresse oxidativo e térmico (BANKS, 1996).

A fritura é uma operação complexa que envolve vários fatores dependentes do processo, do óleo de fritura e do alimento. O tipo de alimento é muito importante, pois a umidade inicial do alimento é um fator crítico para a qualidade final. Ela está relacionada ao tempo de processamento e à incorporação de óleo no produto final (VITRAC et al., 1997). Os fatores do processo incluem temperatura do óleo, tempo de residência do produto na fritadeira, tipo e material constituinte da fritadeira e tipo de equipamento utilizado, por batelada ou contínuo.

A temperatura do óleo e o tempo de residência são as principais variáveis no mecanismo de transferência de massa (perda de água e incorporação de óleo), bem como transformações e reações no produto (VITRAC et al., 2002). O aumento da temperatura acelera a taxa de remoção de água, porém a incorporação de óleo está mais relacionada a mudanças na microestrutura durante a fritura, como enrugamento da superfície, porosidade e distribuição de poros (MOREIRA et al., 1999). Se a temperatura for muito baixa, a estabilidade do óleo é favorecida, mas o alimento ficará muito oleoso e, se a temperatura for muito elevada, o alimento ficará muito cozido por fora e cru por dentro, resultando também em maiores alterações no óleo de fritura (BERGER, 1984; KUPRANYCS et al., 1986).

Em relação ao tipo de fritadeira, existem as fritadeiras à base de água e à base de óleo. Nas fritadeiras à base de óleo, o resfriamento se dá pela troca de calor entre o ar e o óleo, tornando essa operação muito mais demorada do que na fritadeira à base de água. Além do gasto de energia ser muito elevado (BERGER, 1984), o alimento fica mais susceptível à ação da temperatura, acarretando em maior degradação do óleo. Com respeito ao material que constitui a fritadeira, o aço inoxidável não contribui nas alterações do óleo de fritura. No entanto, qualquer utensílio que contenha cobre deve ser evitado, devido ao poder pró-oxidante, e a facilidade de limpeza da fritadeira é outro fator importante, pois o

óleo polimerizado que se deposita nas paredes tende a catalisar reações que levam a alterações no óleo (BERGER, 1984).

O efeito da relação existente entre a superfície da fritadeira e o volume do óleo é outro parâmetro importante. Quanto maior a superfície do óleo em contato com o ar, maior a taxa de reações de alteração (JORGE & LUNARDI, 2004; JORGE et al., 2005; MALACRIDA & JORGE, 2005). A adição de óleo novo para completar o volume da fritadeira e compensar o que foi absorvido pelo alimento frito é uma prática comum, mas neste caso o óleo novo se deteriora mais rapidamente pelo efeito catalítico dos produtos de degradação presentes no óleo usado (HELLÍN & CLAUSSEL, 1984).

Nos últimos anos, o segmento de alimentos tem sido marcado por uma expansão generalizada das redes de *fast-food*, influenciada principalmente por razões sociais, econômicas e técnicas, pois as pessoas dispõem de menos tempo para preparação de seus alimentos. Estima-se que atualmente cerca de 26% dos gastos com alimentação dos brasileiros sejam realizados em refeições fora do lar. Pessoas que vivem nos grandes centros fazem um terço de suas refeições fora de casa e jantam em restaurantes, em média, três vezes por semana. Muitas outras refeições são feitas em estabelecimentos do tipo “fast-food”, lanchonetes de escolas e universidade e refeitórios de fábricas e empresas. (FERREIRA, 2006). Logo, devido à essa expansão, o consumo de alimentos fritos e pré-fritos tem aumentado.

Pelo fato de alimentos fritos serem altamente consumidos pela população e pelas substâncias provenientes da degradação dos óleos e gorduras estarem relacionadas a uma série de doenças no homem e em animais (DOBARGANES et al., 2000), a fritura de alimentos deve ser avaliada e considerada uma questão relevante de vigilância sanitária no Brasil. Os possíveis riscos à saúde envolvidos no consumo de óleos oxidados como predisposição à aterosclerose, ação mutagênica ou carcinogênica têm sido, há muitos anos, comentados e revisados (KUBOW, 1990).

As legislações de vários países seguem, com algumas alterações, os mesmos princípios propostos pela “German Society for Fat Research” (DGF). Os limites permitidos para compostos polares totais, determinados por cromatografia em coluna de sílica, oscilam entre 24 e 27%. A Austrália, Bélgica, Japão e Finlândia adotam o valor máximo para o teor de ácidos graxos livres de 2,5%. Na Holanda este valor é de 4,5% e nos Estados Unidos é

de 1%. Na França e Bélgica não se permite a utilização de óleos para frituras com mais de 2% de ácido linolênico (FIRESTONE et al., 1991).

O Brasil não tem nenhum regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras no processo de fritura. Porém, em dezembro de 2003, a ANVISA (ANVISA, 2004) recebeu documentação de uma Associação de Defesa do Consumidor, fazendo requerimento à participação nas ações para criação de Norma Brasileira que dispusesse sobre a utilização e o descarte de óleos e gorduras utilizados para fritura. Em decorrência disto, a ANVISA determinou regras de boas práticas, que ainda se encontram disponíveis para consulta pública:

- a quantidade de ácidos graxos livres não seja superior a 0,9%;
- o teor de compostos polares não seja maior que 25%; e,
- os valores de ácido linolênico do óleo de fritura não devem ultrapassar o limite de 2%.

Embora a recomendação da ANVISA sugira o limite de ácidos graxos livres de 0,9%, outros países são mais permissíveis e é de bom senso adotar o limite de 2%.

O objetivo do presente trabalho foi realizar o levantamento de dados sobre o processo descontínuo de fritura por imersão em estabelecimentos comerciais de um setor de serviços, localizado em *Shopping* de grande movimentação na cidade de Campinas/SP, avaliar a qualidade dos óleos de descarte de fritura e, com base nas informações levantadas, orientar os estabelecimentos quanto às boas práticas de fritura.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram contactados 15 estabelecimentos de *fast-food* da cidade de Campinas/SP, que serviam em seu cardápio alimentos fritos, para verificar o interesse em participar da pesquisa. Destes, 13 aceitaram participar, mediante entrega de termo de consentimento assinado, questionário preenchido e 100 mL de amostras de óleos de descarte. Os pesquisadores ressaltaram a confidencialidade do estudo e explicaram sobre o estudo desenvolvido e os benefícios que teriam, caso participassem da pesquisa.

O questionário visava levantar dados dos estabelecimentos sobre procedimentos de fritura, tempo e temperatura de fritura, tipos de óleos e gorduras, alimentos fritos, condutas

de boas práticas de fritura, se executavam a reposição do óleo, a filtragem do óleo, se adotavam algum parâmetro de descarte e qual seria, como era feito o descarte, tipo e dimensões das fritadeiras e tempo de uso do óleo.

As amostras foram coletadas em frasco âmbar de 100 mL e mantidas sob congelamento até o momento das determinações de compostos polares totais e ácidos graxos livres. Cuidados foram tomados para eliminar a presença de resíduos de alimentos nos óleos, de forma a não interferir nas análises. As metodologias adotadas foram:

- **Ácidos graxos livres:** método Ca 5a-40 (AOCS, 2004), substituindo a titulação ácido-base com o indicador fenolftaleína, sujeita a erros humanos, por titulação com titulador *TitroLine easy* (SCHOTT, Alemanha). O titulador foi ajustado para finalizar a titulação em pH = 8,8, segundo o método descrito por Osawa, Gonçalves e Ragazzi (2006), em duplicata, utilizando 1,5 g de amostra para os óleos frescos e 1,0 g de amostra para os óleos usados.

- **Compostos polares totais:** metodologia desenvolvida por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000). As análises foram conduzidas em duplicata.

Os questionários foram avaliados e os estabelecimentos receberam laudo técnico individual ao final do estudo, contendo resultado das análises de % ácidos graxos livres e % compostos polares totais. É importante ressaltar que este laudo constou de sugestões e medidas corretivas para melhoria da qualidade dos alimentos fritos e visando as boas práticas em frituras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os alimentos fritos pelos estabelecimentos foram bastante diversificados: batata, polenta, mandioca, bolinho de bacalhau, camarão, lula, frango, carne bovina e suína, peixe, empanados (carne bovina, frango, berinjela, legumes), lingüiça, *nuggets*, *steak* de frango, *kibe*, pastel, fogaça, frutas empanadas, cebola, sushi, rolinho primavera, etc.

Na maioria dos casos, um mesmo estabelecimento fritava produtos diversos no mesmo óleo. Apenas um estabelecimento não realizava a reposição do óleo e 3 estabelecimentos não realizavam a filtragem para remoção de resíduos de alimentos.

Cinquenta por cento dos estabelecimentos possuíam fritadeiras a gás e 75% dessas fritadeiras tinham capacidade superior a 5L de óleo. Isto é, apenas 25% das fritadeiras dos 13 estabelecimentos estudados eram fritadeiras para pequena produção. E 2 estabelecimentos possuíam fritadeiras à base de solução salina, que ajuda a manter a qualidade do óleo, prolongando seu tempo de uso.

Em geral, as temperaturas de fritura foram adequadas, com temperaturas na faixa de 170-180°C. Três estabelecimentos empregavam temperaturas abusivas de fritura, ao redor de 200°C, e foram devidamente orientados a diminuir a temperatura. Quanto ao tempo de fritura, variava de acordo com o alimento frito. Na maioria das vezes, o tempo de fritura não era controlado, mas o fim da fritura se dava pelo controle visual dos alimentos.

Dez estabelecimentos utilizavam gordura vegetal para as frituras, sendo que 7 estabelecimentos afirmaram que a gordura usada era hidrogenada. Dos estabelecimentos que utilizavam óleo vegetal (3), 2 declararam utilizar óleo de soja, que é considerado impróprio para fritura, devido ao elevado teor de ácido linolênico (ANVISA, 2004), situando entre 2 e 13% (HUI, 1996). Por razões nutricionais, isto é, a presença de isômeros *trans*, não se deve empregar gorduras hidrogenadas em frituras e recomenda-se a substituição por gorduras sem *trans* e óleos vegetais com baixo teor de ácido linolênico.

Os dois estabelecimentos que adotavam óleo de soja em frituras refletem que no Brasil o uso do óleo de soja é indiscriminado e o desconhecimento geral dos estabelecimentos sobre frituras. O óleo de soja é amplamente empregado em frituras domésticas no Brasil, dada a grande oferta do produto. Em um levantamento realizado em estabelecimentos comerciais de alimentos – barracas e feiras-livres, cadeias de “fast-food”, lanchonetes e pastelarias, restaurantes e cozinhas industriais - na cidade de São José do Rio Preto/SP, por exemplo, constatou-se que 50 (86,2%) dos 58 estabelecimentos utilizaram óleo de soja na fritura de alimentos (JORGE; LOPES, 2003; 2005).

Quanto aos dias de uso dos óleos, variou de 1 a 10 dias e os critérios de descarte dos óleos se basearam, predominantemente, em critérios sensoriais (cor, odor, fumaça, gosto) e no tempo de uso. Quatro estabelecimentos utilizavam as fitas 3M para avaliar a qualidade dos óleos de fritura. Porém, nenhum estabelecimento dispunha de outros testes rápidos ou realizava análises físico-químicas dos óleos de fritura para definir o descarte.

Levando em consideração os limites de 25% de compostos polares totais e 2% de ácidos graxos livres expressos como oléico, 5 amostras (22,7%) foram condenadas, dentre as 22 amostras de óleos de descarte analisadas (Tabela 1). Essas amostras foram provenientes de 3 estabelecimentos dos 13 analisados, o que representa uma pequena parcela da amostragem estudada, e indica que a maioria dos estabelecimentos poderia ter usado os óleos de fritura por mais tempo, antes de serem condenados por tais parâmetros.

Tabela 1. Resultados de compostos polares totais (%) e AGL (% em ácido oléico) de óleos usados em frituras, provenientes de coleta em estabelecimentos comerciais de Campinas/SP.

Estabelecimento	Amostra	% Polares Totais ^(a)	% AGL (% ác. oléico) ^(b)
1	1	9,1 ± 1,6	0,6 ± 0,0
2	2	19,9 ± 1,4	0,3 ± 0,0
3	3	22,2 ± 2,2	0,8 ± 0,0
4	4	10,1 ± 3,6	0,1 ± 0,0
5	5	11,0 ± 1,5	0,3 ± 0,0
6	6	14,1 ± 1,0	1,3 ± 0,0
7	7A	11,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0
	7B	32,0 ± 0,9*	4,2 ± 0,0
	8A	35,1 ± 0,7**	5,6 ± 0,0
8	8B	30,5 ± 0,2**	5,0 ± 0,1
	8C	35,5 ± 2,3**	5,7 ± 0,1
9	9A	14,3 ± 0,2	0,6 ± 0,0
	9B	8,9 ± 0,0	0,1 ± 0,0
10	10	14,6 ± 0,3	0,2 ± 0,0
	11A	8,6 ± 0,7	0,3 ± 0,0
11	11B	10,3 ± 0,8	1,2 ± 0,0
	11C	7,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0
	11D	6,7 ± 0,6	0,3 ± 0,0
	11E	12,6 ± 0,2	2,1 ± 0,0*
12	12	21,7 ± 3,2	0,3 ± 0,0
13	13A	17,0 ± 1,3	0,9 ± 0,0
	13B	11,5 ± 0,1	1,4 ± 0,0

(a) Recomendação de % Polares Totais ≤ 25%

(b) Recomendação de % AGL (% ác. oléico) ≤ 2%

*Estabelecimento filtrava o óleo.

**Estabelecimento não filtrava o óleo.

Nota-se que, em alguns casos, os teores de compostos polares e de ácidos graxos livres dos óleos de descarte estão bastante próximos aos teores dos óleos frescos.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo permitiram observar que o tema fritura de alimentos por imersão não é totalmente conhecido e necessita de mais atenção por parte dos estabelecimentos. Ainda empregam-se, erroneamente, gorduras hidrogenadas e óleo de soja na fritura e não são adotados critérios físico-químicos confiáveis para determinar o descarte dos óleos de fritura.

Apesar de tudo, a maioria dos óleos analisados foi descartada antes de ser condenada pelas medidas de compostos polares totais e ácidos graxos livres, segundo recomendações da ANVISA. Além disso, os estabelecimentos se mostraram receptivos, quanto às orientações transmitidas sobre boas práticas em frituras.

AGRADECIMENTOS

Aos estabelecimentos da cidade de Campinas/SP participantes da pesquisa. Ao CNPq pela bolsa-pesquisa de doutorado (Processo: 140387/2005-6). À FAPESP pela bolsa-pesquisa de iniciação científica (Processo: 2007/01364-5).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm>. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Acesso em: 25 fev. 2007.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2004.

BANKS, D. Food-service frying. In: PERKINS, E. G.; ERICKSON, M. D. (Ed.). **Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996. cap. 12, p. 245-257.

- BERGER, K. G. The practice of frying. **Porim Technology**, v. 9, n. 5, p. 1-34, 1984.
- DOBARGANES, M. C. Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. **Récents progrès en génie des procédés: La friture – Maîtrise du procédé et de la qualité des produits**, Montpellier, v. 11, n. 59, p. 9-20, 1997.
- DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; VELASCO, J. Interactions between fat and food during deep-frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, n. 8-9, p. 521-528, 2000.
- DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.
- FERREIRA, T. Qualidade na mesa. **Bares & Restaurantes**, ano 10, n. 50, p. 20-24, mar./2006.
- FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991.
- HELLÍN, L. C.; CLAUSSEL, M. P. R. Incidencia de la fritura en la composition de fraccion lipidica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestropais. I. Transformaciones de los aceites durante la fritura. **Analytical Bromatology**, v. 36, n. 1, p. 5-31, 1984.
- HUI, Y. H. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 708 p. v. 2.
- JORGE, N.; LOPES, M. DO R. V. Avaliação de óleos e gorduras de frituras coletados no comércio de São José do Rio Preto-SP. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, n. 2, p. 149-156, 2003.
- JORGE, N.; LOPES, M. DO R. V. Determinação de compostos polares totais em óleos e gorduras de frituras. **Revista Higiene Alimentar**, v. 19, n. 134, p. 46-50, 2005.
- JORGE, N.; LUNARDI, V. M. Comportamento de óleos poliinsaturados em frituras descontínuas de batatas. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 2, p. 119-124, 2004.
- JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.
- KUBOW, S. Toxicity of dietary lipid peroxidation products. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, p. 67-71, Sept. 1990.

KUPRANYCS, D. B.; AMER, M. A.; BAKER, B. E. Effects of thermal oxidation on the constitution of butterfat, butterfat fractions and certain vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 3, p. 332-337, 1986.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja em frituras: efeitos da relação superfície/volume e do tempo de fritura. **Revista Higiene Alimentar**, v. 19, n. 129, p. 25-31, 2005.

MOREIRA, R. G.; CASTELL-PEREZ, M. E.; BARRUFET, M. A. **Deep-fat frying: fundamentals and applications**. Gaithersburg: Aspen Publishers, Inc., 1999. 350 p.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PERKINS, R. G.; ERICKSON, M. D. **Deep-frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996. 357p.

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. Tese (Doutorado em Farmácia) – Facultad de Farmacia, Universidad de Alcalá de Henares, Espanha, 1995.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **FI - Food Ingredients South America**, v. 1, n. ano III, p. 64-71, 2002.

VITRAC, O.; DUFOUR, D.; RAOULT-WACK, A. L. Produits frits a base de manioc en Colombie: aptitude clonale et relation procede/qualite. **Récents progrès en génie des procédés: La friture – Maîtrise du procédé et de la qualité des produits**, Montpellier, v. 11, n. 59, p. 113-120, 1997.

VITRAC, O.; DUFOUR, D.; TRYSTAM, G.; RAOULT-WACK, A. L. Characterisation of heat and mass transfer during deep-fat frying and its effect on cassava chip quality. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 161-176, 2002.

CAPÍTULO 6 - OLFATOMETRIA APLICADA À ANÁLISE DE ÓLEOS DE FRITURA

Osawa, C. C.; Da Silva, M. A. P.; Gonçalves, L. A. G.

RESUMO

Na maioria das vezes, os principais critérios utilizados na condenação de um óleo de fritura são o aparecimento de fumaça ou espuma no óleo e as suas características sensoriais de odor, cor e sabor. Embora possam ser critérios imprecisos e nem sempre representarem correlação com as medidas analíticas, constituem-se em parâmetros de qualidade que influenciarão na aceitação do consumidor. Para o estudo dos compostos voláteis de importância odorífera da oleína de palma utilizada na fritura de frango cru empanado e congelado, foi utilizada a microextração em fase sólida (SPME) dos compostos voláteis, combinada à cromatografia em fase gasosa-olfatométrica pelo método desenvolvido na Universidade Estadual de Oregon, denominado OSME e a identificação dos compostos foi feita por cromatografia em fase gasosa com detector de massas (CG/EM). Quatro julgadores treinados detectaram: intensidade, qualidade, tempo inicial e final da percepção dos odores, utilizando programa computacional para o registro de informações. Dos 135 compostos percebidos pela equipe, 31 deles foram identificados. Entre os compostos mais característicos da oxidação lipídica, encontraram-se: etil benzeno; heptanal; nonanal; decanal; dodecanal; 2-decenal; 2-undecenal; 1-trideceno; 2,4-decadienal; ácido hexadecenoico (palmítico); ácido octanóico e ácido decanóico (cáprico). Possivelmente, 3-hexadeciloxicarbonil; 5-(2-hidroxietil)-4-íon metilimidazolium; tricloro-docosil-silano; tetra-metil-silano e etilbenzeno estão associados à degradação térmica da fibra de SPME. Os demais compostos identificados podem estar relacionados à interação do óleo de fritura com o alimento, formados através de mecanismos diversos. O número de compostos voláteis detectados em processos de fritura, detectados odorificamente foi elevado, embora a identificação de todos não tenha sido possível.

Palavras-chave: óleos de fritura, compostos voláteis, análise sensorial, olfatometria, oleína de palma, microextração em fase sólida.

INTRODUÇÃO

Durante a fritura por imersão, o óleo é exposto continuamente a elevadas temperaturas na presença de ar e água. Neste processo, ocorrem reações tais como tais como hidrólise e oxidação, além das alterações relacionadas à decomposição térmica do óleo. À medida em que as reações ocorrem no óleo, a qualidade nutricional, funcional e sensorial é prejudicada, chegando a um ponto em que não é mais possível preparar alimentos de qualidade e o óleo tem de ser descartado (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; PAUL; MITTAL, 1997; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998). Conforme o óleo se degrada, o sabor dos alimentos fritos diminui proporcionalmente (PREVOT et al., 1988).

Por conta disso, a análise sensorial é muitas vezes o método mais utilizado em diferentes países para se determinar o descarte do óleo de fritura (MELTON et al., 1994).

A oleína de palma é ideal para frituras, pois possui elevada resistência à oxidação, não possui odores indesejáveis, está isenta de *trans*, sua composição em ácidos graxos é favorável à fritura e é um produto disponível no mercado mundial, dada a sua elevada produtividade (BASIRON, 2005; MATTHÄUS, 2007).

A determinação de compostos polares é uma medida internacionalmente aceita para determinar o fim da vida útil do óleo de fritura. Em regras gerais, considera-se um óleo adequado à fritura, quando a sua acidez foi inferior a 2,5%, o teor de compostos polares não ultrapassar 25%, a temperatura utilizada na fritura for inferior a 180°C e o óleo for organolepticamente aceitável (PAUL; MITTAL, 1997; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998).

No entanto, o acúmulo de respostas sensoriais, combinado a informações analíticas, com o auxílio de tratamentos estatísticos convenientes fornece uma descrição mais precisa dos componentes que realmente afetam os odores de fritura que são percebidos (PREVOT et al., 1988).

A cromatografia em fase gasosa-olfatométrica (CGO) consiste na avaliação sensorial de compostos voláteis presentes em efluentes cromatográficos, quando estes deixam a coluna. Seu uso na avaliação de odores tem como objetivos: i) prever os compostos ativos de odor nos extratos aromáticos; ii) determinar qualitativamente um único composto de odor; e, iii) quantificar a significância individual de determinado composto de odor no sistema aromático (DA SILVA; LUNDAHL; MCDANIEL, 1994).

O método de análise de odores através de CGO desenvolvido pela Universidade Estadual de Oregon, denominado OSME, é uma técnica de sólida fundamentação psicofísica, baseada na técnica sensorial tempo-intensidade (DA SILVA, 1999; MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999). O aromagrama gerado como se fosse um cromatograma obtido pelo detector por ionização em chama (DIC) é de fácil interpretação e pode ser denominado osmegrama. Os resultados fornecidos são comparáveis a uma ampla gama de outros estudos psicofísicos, sendo possível estimar a potência e a qualidade de odores presentes em extratos aromáticos (DA SILVA; LUNDAHL; MCDANIEL, 1994).

Em OSME, quando os voláteis cromatográficos deixam a coluna, são misturados com ar sintético previamente filtrado em carvão ativado, umidificado e levados até as narinas do julgador.

O julgador avalia os efluentes que deixam a coluna e registra, em uma escala acoplada a um computador, tanto a intensidade como o tempo de duração de cada estímulo olfativo. Simultaneamente, o julgador descreve para o experimentador a qualidade do odor percebido. A escala pode ser linear ou híbrida, sendo ancorada nos extremos esquerdo e direito em termos de intensidade como “nenhum” e “muito”, respectivamente.

Após cada análise, um “software” integra os dados coletados produzindo um aromagrama, onde picos mais altos e/ou com maior área, indicam compostos de maior significância odorífera no isolado (DA SILVA; SAMPAIO; BERTOLINI, 2004).

A técnica de CGO já foi empregada na avaliação de méis de eucalipto e laranja (BASTOS et al., 2002), queijos azuis (QIAN, NELSON, BLOOMER, 2002), jenipapo (ALVES, 2004), suco de laranja pronto para beber (ALMEIDA, 2006), vinhos secos (SANTOS, 2006) e, na área de óleos e gorduras, para a caracterização de azeites de oliva (MORALES; LUNA; APARICIO, 2005; LUNA; MORALES; APARICIO, 2006). Não existem relatos de estudos, aplicando CGO em óleos de fritura.

Para a extração dos compostos voláteis, foi desenvolvida entre 1989 e 1992 a técnica de microextração em fase sólida (SPME) para análises rápidas de voláteis e semi-voláteis de poluentes ambientais de água (BRUNTON; CRONIN; MONAHAN, 2001). É uma técnica eficiente e ecologicamente correta, por não envolver o uso de solventes orgânicos, é rápida, pouco custosa e fácil de usar (PAWLISZYN, 2000; BRUNTON; CRONIN; MONAHAN, 2001; DOLESCHALL et al., 2002).

Esta técnica foi reportada como uma excelente alternativa ao método de análise de “headspace” estático ou dinâmico, a fim de avaliar a qualidade de óleos vegetais pela análise de seus compostos voláteis (STEENSON; LEE; MIN, 2002; VICHI et al., 2003; GUILLEN; GOICOECHEA, 2008), apresentando boa correlação com os métodos clássicos (DOLESCHALL et al., 2002).

Mostrou-se facilmente aplicável na análise de óleos vegetais e suficientemente sensível para detectar as alterações na qualidade de óleos refinados, mesmo nos casos em que as propriedades organolépticas são ainda satisfatórias (DOLESCHALL et al., 2001). Aliado à cromatografia em fase gasosa, em espectrômetro de massas, gera acesso a informações detalhadas sobre os compostos voláteis formados (DOLESCHALL et al., 2002).

O presente estudo teve por finalidade identificar os compostos voláteis do óleo de fritura de frango empanado, através de CGO, utilizando microextração em fase sólida.

MATERIAL E MÉTODOS

A análise sensorial por OSME foi realizada no óleo de descarte, após 17 dias de fritura de frango “in natura” temperado, empanado e congelado (Braslo, Brasil) em oleína de palma (Agropalma, Brasil), em fritadeira elétrica FryMaster® (doadada pelo McDonald’s, Brasil), de 28 L de capacidade de óleo, com dimensões de 34,5cm x 51cm. A fritura se deu intermitentemente a 182°C durante 4,5 minutos. A fritadeira foi mantida ligada a 182°C por 8 horas diárias. Durante este período, foram realizadas 3 bateladas de fritura de aproximadamente 400 g de alimentos, em intervalos regulares de tempo.

Amostras de oleína de palma sem uso e após a fritura foram avaliadas por métodos analíticos para comprovar a condenação do óleo usado de fritura. Foram realizadas análises de:

- **Cor Lovibond:** método Cc 13e-92 (AOCS, 2004), utilizando Lovibond Tintometer Modelo E e cubetas de 5 ¼”, 1” ou 0,5”, em quadruplicata.

- **Ácidos graxos livres:** método Ca 5a-40 (AOCS, 2004) utilizando titulador *TitroLine easy* (SCHOTT, Alemanha) ajustado para finalizar a titulação em pH = 8,8, segundo o método descrito por Osawa, Gonçalves e Ragazzi (2006), em duplicata, utilizando 1,5 g de amostra para os óleos sem uso em fritura e 1,0 g de amostra para os óleos usados.

- **Dienos conjugados:** método Ti 1a-64 (AOCS, 2004), em duplicata.

- **Compostos polares:** segundo metodologia desenvolvida por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000), em duplicata.

- **Composição em Ácidos Graxos:** esterificação segundo o método de Hartman e Lago (1973), modificado por Maia (1992). Os ésteres metílicos obtidos da esterificação foram injetados no Cromatógrafo de Fase Gasosa Agilent 6850 Series GC System, utilizando coluna capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil – metilpolisiloxano), de dimensões 60 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de fase estacionária. Temperaturas empregadas: detector a 280 °C, injetor a 250 °C, forno a 195 °C por 20 minutos, 195-215 °C (5 °C/min) e 215 °C por 16 minutos. O fluxo de hélio de 1,00 mL/min, razão Split de 1:50 e velocidade linear de 24 cm/segundo. Volume injetado de 1,0 µL (injetor automático).

- **Estabilidade oxidativa:** método Cd 12b-92 (AOCS, 2004), em duplicata, utilizando o *Oxidative Stability Instrument* (OSI) (Omnion Archer – Daniels Midland Company) e 5 g de amostra, temperatura de 130°C e fluxo de ar de 10 L/h.

Extração dos voláteis

Os voláteis do óleo de fritura foram extraídos por microextração em fase sólida (SPME), segundo Doleschall e colaboradores (2003). Optou-se pelo uso da fibra SPME de 2 cm de fase estacionária de divinilbenzeno, carboxen e polidimetilsiloxano

(DVB/CAR/PDMS) de 50/30 μm (57348-U, Supelco), acoplada ao suporte manual (57330-U, Supelco), por esta fibra ter sido mais efetiva no estudo dos voláteis de óleos vegetais (DOLESCHALL et al., 2003) e pelo fato desta fornecer as mais altas recuperações da maioria dos analitos investigados (BICCHI; DRIGO; RUBIOLO, 2000).

Cinco gramas de amostra foram acondicionadas em frasco de vidro de 22 mL (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2004), com magneto para agitação e lacradas com septo de teflon/silicone de 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura (ST/OT 200, Optimiza) e lacre equivalente de alumínio. Optou-se por frasco de menor volume do que o frasco de 30 mL utilizado por Doleschall e colaboradores (2003), a fim de reduzir o volume do “headspace”, que deve ser mantido pequeno para concentração dos voláteis e para minimizar a perda de sensibilidade do método (GÓRECKI; YU; PAWLISZYN, 1999).

A fibra foi posicionada a aproximadamente 1 cm acima do nível do óleo. A captura dos voláteis se deu, sob agitação, a 80°C por 45 minutos (DOLESCHALL et al., 2003), recorrendo-se a banho de água, aquecido em chapa de aquecimento.

Imediatamente após extraídos, os voláteis capturados pela fibra SPME foram injetados manualmente no cromatógrafo em fase gasosa para a separação cromatográfica, através da dessorção térmica.

Separação cromatográfica

- **CG/DIC**

Utilizou-se cromatógrafo a gás modelo GC 3600, série 001005, Varian, acoplado a detector por ionização em chama. As condições empregadas na separação cromatográfica foram baseadas nos estudos de Doleschall e colaboradores (2003), com algumas adaptações. A coluna cromatográfica utilizada foi a L&M5 (5% fenil + 95% metilpolisiloxano) com dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,30 μm , temperatura do forno de 35°C por 3 min, seguido de isoterma de 35 a 280°C na taxa de 5°C/min e 280°C por 4 min, temperatura do injetor de 250°C, no modo *splitless*, dessorção por 5 minutos, temperatura do detector de 300°C, H₂ como gás de arraste a 1,5 mL/min.

- **CG/MS**

Utilizou-se cromatógrafo a gás, acoplado com detector de massas (CG/EM), modelo QP-5000, fabricado pela Shimadzu. A coluna cromatográfica utilizada foi a capilar HP-5MS (5% difenil + 95% dimetilpolisiloxano) com dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, temperatura do forno de 35°C por 3 min, seguido de isoterma de 35 a 280°C na taxa de 5°C/min e 280°C por 10 min, temperatura do injetor de 250°C no modo *splitless*, utilizando He como gás de arraste a 1,0 mL/min. O tempo de dessorção foi de 5 minutos. As condições do detector foram: espectrômetro de massa do tipo quadrupolo linear, com fonte de ionização por impacto de eletros de 70 eV e varredura a 0,5 s/scan realizada na faixa de massa de 40 a 600 daltons e linha de transferência de 300°C. Foram realizadas 2 corridas cromatográficas.

Análise sensorial (OSME)

Para a avaliação sensorial dos efluentes cromatográficos, o cromatógrafo foi modificado de DIC para outra base de detecção sem chama, utilizando as mesmas condições cromatográficas usadas para CG/DIC. O “sniffer”, tubo de vidro para que os compostos voláteis chegassem às narinas dos julgadores por meio de ar sintético umidificado, possuía dimensões de 60 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro e era composto por Sylon CT (Supelco). A liberação dos efluentes gasosos para a avaliação dos julgadores, após umidificação, aquecimento a 28°C e filtragem do ar em carvão ativado, se deu continuamente a uma taxa de 4 L/min.

Os valores de tempo e intensidade foram registrados e armazenados no “software” denominado “Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade” (SCDTI), desenvolvido pela Unicamp (DA SILVA; SAMPAIO; BERTOLINI, 2004). Ao mesmo tempo, os julgadores definiram verbalmente descritores da qualidade do composto para que o pesquisador envolvido na análise registrasse a percepção.

Foram selecionados 4 julgadores para compor a equipe sensorial, entre 13 candidatos que inicialmente se propuseram a participar da pesquisa, dos quais 5 eram homens e 8 mulheres, entre 17 e 42 anos, estudantes e estagiários da Universidade Estadual

de Campinas, de acordo com a disponibilidade, interesse em participar da pesquisa, sensibilidade na detecção dos odores dos compostos voláteis no efluente cromatográfico, repetibilidade dos julgamentos e familiaridade com a técnica. O treinamento foi feito com as referências elencadas na Tabela 1.

Tabela 1. Referências utilizadas no treinamento dos participantes da equipe sensorial.

Referências	Descrição
Acetona	Reagente de grau analítico (P.A.), disponível no Laboratório Central Instrumental (DEPAN/Unicamp)
Arroz frito	Arroz tipo 1, frito em óleo de canola refinado
Azeite	Azeite português importado adquirido comercialmente
Azeitona	Azeitona em conserva adquirida comercialmente
Banana à milanesa	Banana recoberta com ovo batido e farinha de rosca e frita em óleo vegetal refinado, adquirida em restaurante de comida a quilo
Borracha	Borracha escolar verde adquirida comercialmente
Broto de feijão	Broto de feijão “in natura” adquirido comercialmente
Caramelo	2 colheres (sopa) de açúcar refinado derretido no fogão, adicionado de 1 colher (sopa) de água
Carne assada	Corte do dianteiro de carne bovina, assada a 150°C por 10 minutos
Carne cozida	Corte do dianteiro de carne bovina, cozida por 10 minutos em água
Cebola frita	Cebola picada em quadrados, frita em óleo de canola refinado quente
Detergente	Detergente neutro adquirido comercialmente
Esmalte	Esmalte para unhas adquirido comercialmente
Éter etílico	Reagente de grau analítico (P.A.), disponível no Laboratório de Óleos e Gorduras (DTA/Unicamp)
Gordura vegetal	Gordura vegetal de soja, contendo 8% de palmiste, disponível no Laboratório de Óleos e Gorduras (DTA/Unicamp)
Hexano	Reagente de grau analítico (P.A.), disponível no Laboratório de Óleos e Gorduras (DTA/Unicamp)
Molho de tomate	Molho de tomate sabor tradicional, adquirido comercialmente
Óleo aquecido	Oleína de palma refinada aquecida a 110°C durante 24 h
Óleo de amêndoa	Óleo de amêndoa, adquirido comercialmente
Óleo de milho	Óleo de milho refinado, adquirido comercialmente
Óleo de soja	Óleo de soja refinado, adquirido comercialmente
Óleo oxidado	5 g de Oleína de palma refinada aquecida a 110°C, com fluxo de ar a 10 L/h, após atingido estado oxidativo na determinação do tempo de indução (OSI)
Óleo ranço	Oleína de palma refinada aquecida a 130°C durante 24 h
Óleo usado	Óleo de soja utilizado na fritura de bolinho de bacalhau e pastel
Papel de presente	Papel de presente, adquirido comercialmente

Referências	Descrição
Papel sulfite	Papel de sulfite, adquirido comercialmente
Papelão	Papelão, adquirido comercialmente
Parafina	Vela, adquirida comercialmente
Pimenta	Pimenta calabresa desidratada, adquirida comercialmente
Pimentão	Pimentão “in natura”, adquirido comercialmente
Sabão de coco	Sabão de coco em pedra, adquirido comercialmente
Salsa desidratada	Salsa desidratada, adquirida comercialmente
Sebo	Gordura animal, disponível no Laboratório de Óleos e Gorduras (DTA/Unicamp)
Tinta	Tinta para pintura de parede, adquirida comercialmente
Vagem	Vagem crua “in natura”, adquirida comercialmente
Verniz	Verniz para pintura de madeira, adquirido comercialmente
Vinagre	Vinagre de maçã, adquirido comercialmente

Cada um dos 4 julgadores selecionados e treinados avaliaram a amostra em quadruplicata, sendo que cada sessão teve duração de 30 minutos. Como a corrida cromatográfica foi composta de 56 minutos, o julgador avaliou os 30 minutos iniciais ou os 30 minutos finais em cada sessão, para não haver fadiga física durante os testes. A escala de intensidade utilizada foi a não-estruturada de 10 cm, cujos extremos foram 0 = nenhum e 10 = forte.

Todos os participantes da Análise Sensorial foram previamente orientados sobre a pesquisa e assinaram o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE, vide Apêndices 1 e 2), com a possibilidade de retirá-lo a qualquer momento, sem penalidades, advertências ou quaisquer outras formas de constrangimento.

Este projeto (CAAE 0402.0.146.000-07) foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da Unicamp, através do parecer nº 531/2007, homologado na IX Reunião Ordinária do CEP/FCM, em 25 de setembro de 2007 (vide Anexo).

Os picos considerados com poder odorífero foram percebidos por pelo menos dois julgadores.

Identificação dos picos

Os compostos considerados de importância odorífera pelos julgadores, através de OSME, foram tentativamente identificados, utilizando as bases de dados de espectros de

massas do sistema CG/EM dotado de colunas NIST105, NIST21 e WILEY 139, apenas, ou em conjunto com a comparação com o índice de Kovats da literatura (LEFFINGWELL; ALFORD, 2005; PINO et al., 2005; FLAVOURNET, 2008; NIST, 2008), para o mesmo tipo de coluna ou colunas similares em condições próximas ao do experimento.

O índice de Kovats foi calculado segundo Ettre (1964) e, como referência, utilizou-se uma mistura preparada de padrões de alcanos (C7 a C30, Sigma Aldrich) em acetona. Foram injetados 2 µL da mistura dos padrões nas condições cromatográficas utilizadas para as separações dos voláteis do óleo de descarte de fritura, exceto que se adotou o modo *split* 1:75.

Para que o composto fosse considerado tentativamente identificado, a similaridade mínima adotada entre os espectros do composto avaliado e da biblioteca foi de 80%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do óleo de fritura

A oleína de palma usada na fritura de frango empanado, utilizada no experimento para a determinação de odores dos compostos voláteis, apresentou composição característica de um óleo usado, de acordo com os índices analíticos adotados neste experimento. Possuía $22,9 \pm 0,2\%$ de compostos polares totais e $2,35 \pm 0,01\%$ de acidez expresso em ácido palmítico, enquanto que o óleo fresco apresentou $7,0 \pm 0,0\%$ de compostos polares totais e $0,06 \pm 0,00\%$ de acidez expresso em ácido palmítico.

A recomendação internacional é que a acidez do óleo de fritura não ultrapasse 2,5%, o teor de compostos polares totais seja inferior a 25%, a temperatura de fritura seja inferior a 180°C e os óleos sejam organolepticamente aceitáveis (PAUL; MITTAL, 1997; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998). Ou seja, pode-se considerar que o óleo de fritura estava prestes a ser condenado pelos métodos analíticos e foi condenado pela perda de qualidade sensorial dos alimentos fritos e pelas suas características sensoriais indesejáveis de cor e aroma e aparecimento de fumaça do óleo. Embora informalmente, funcionários e alunos do Laboratório de Óleos e Gorduras/Unicamp, onde foram realizadas

as frituras, provavam os alimentos fritos e notaram alterações de sabor e aroma nos dias finais do ciclo de fritura.

O tempo de indução a 130°C da oleína de palma foi reduzido de $11,8 \pm 0,1$ h para $4,8 \pm 0,1$ h após a fritura, isto é, com a fritura, o óleo se tornou menos resistente à oxidação (AOCS, 2004). A fritura também propiciou o aumento de dienos conjugados, de $0,15 \pm 0,00\%$ para $0,62 \pm 0,01\%$ e o aumento de cor Lovibond, de $2,5 \pm 0,2$ R e 9 ± 5 Y (cubeta de 5 ¼”) para $9,2 \pm 1,6$ R e 37 ± 23 Y (cubeta de 0,5”), concordando com os estudos de Lima e Gonçalves (1994). Com a fritura, ocorre a conjugação das duplas ligações, que levam à absorção de maiores quantidades de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo. No caso da medida de cor Lovibond, a cor marrom pode ser interpretada como o aumento da cor vermelha.

Quanto à composição em ácidos graxos, houve as alterações foram mínimas. Houve pequeno acréscimo de ácido graxo linoléico de 10,6% para 8,8%.

Além disso, notou-se a formação de fumaça no óleo usado.

Análise sensorial

Foram detectados pela equipe sensorial 135 compostos odoríferos no óleo de descarte de fritura (Figura 1), dentre os 301 compostos detectados pelo DIC (Figura 2) e os 208 e 169 compostos detectados pelo EM na corrida 1 e 2. Os compostos tentativamente identificados estão relacionados na Tabela 2 e ilustrados na Figura 1, utilizando a mesma codificação dos picos desta tabela. Os picos A a Q não foram sensorialmente importantes.

Comparando as Figuras 1 e 2, é possível avaliar que os analistas sensoriais foram mais sensíveis na detecção dos compostos voláteis do óleo de fritura do que o cromatógrafo à gás, principalmente nos tempos de retenção acima de 30 minutos, onde o detector DIC (Figura 2) e o detector EM acusou menor número de menor intensidade dos compostos voláteis. Isto indica que no óleo de fritura, existem em maior número compostos de mais elevada volatilidade do que compostos menos voláteis. E que o fator humano foi mais sensível na detecção dos odores do óleo de fritura do que os métodos analíticos empregados, pois perceberam-se odores em compostos que estavam presentes na amostra em quantidade desprezíveis.

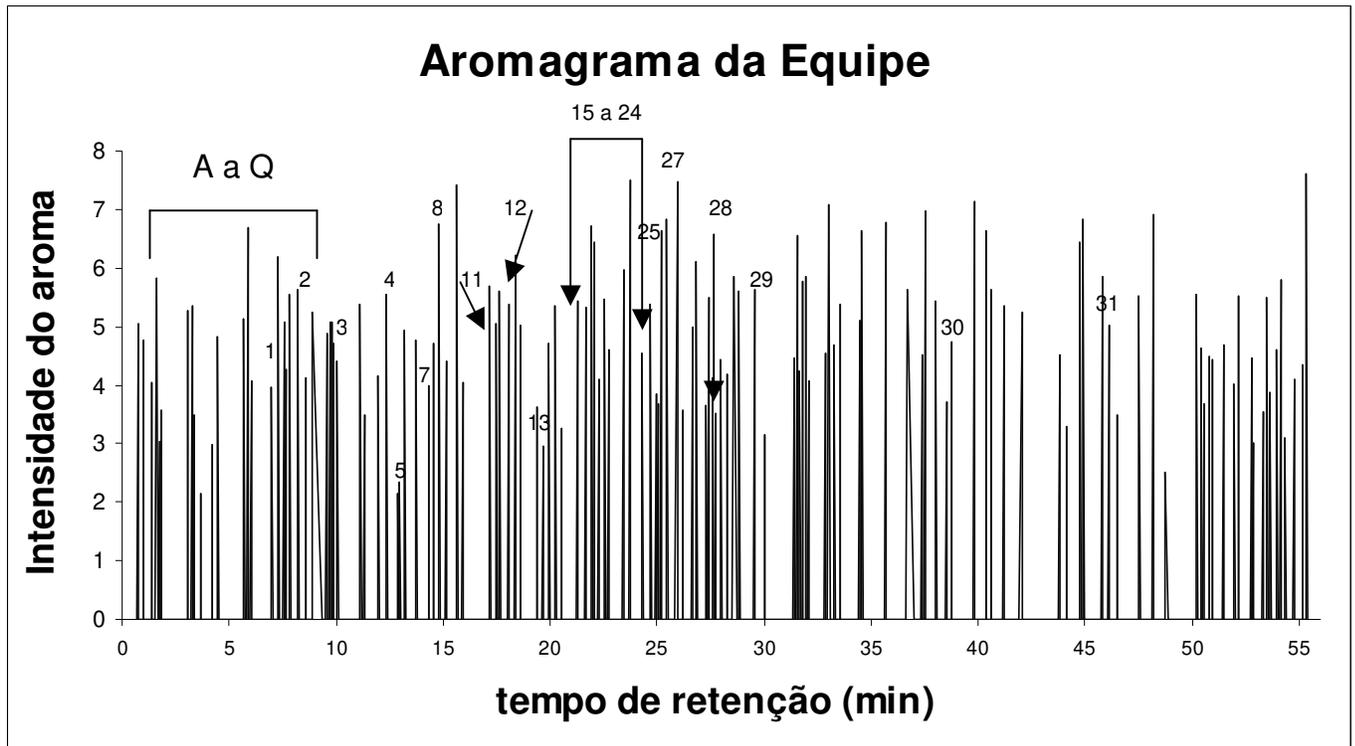


Figura 1. Aromagrama da equipe sensorial e identificação dos picos, de acordo com a numeração da Tabela 2.

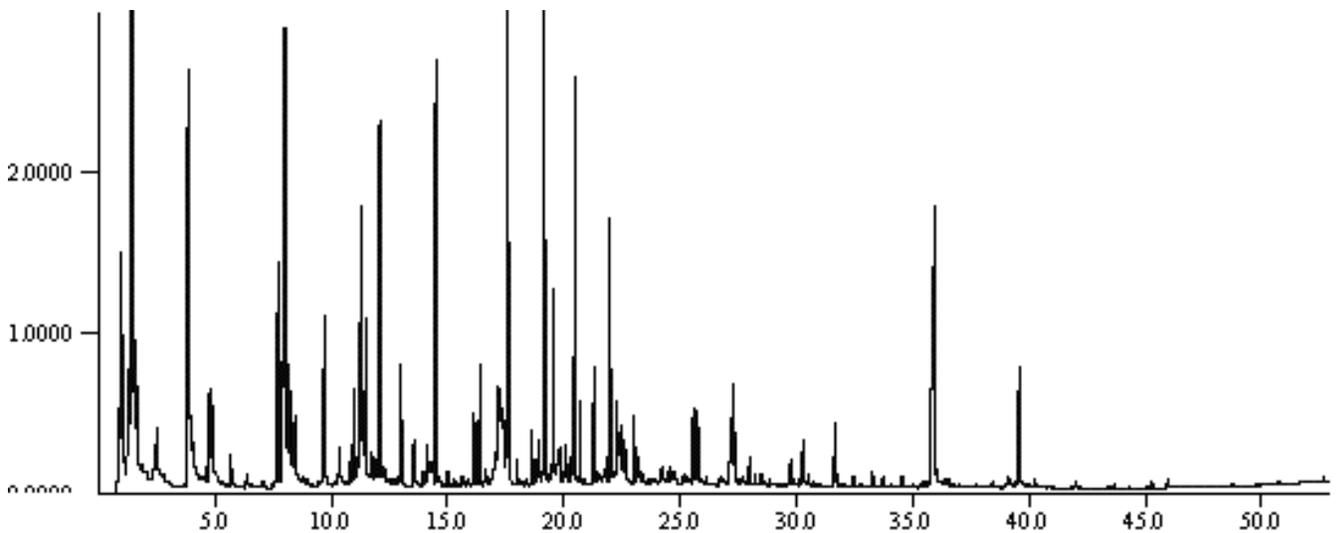


Figura 2. Cromatograma representativo da separação cromatográfica dos compostos voláteis do óleo de fritura em CG/DIC. O eixo x representa o tempo, em

minutos, da corrida cromatográfica e o eixo y, intensidade do pico, em escala própria do cromatógrafo.

No total, foram identificados 31 compostos, sendo que 11 apareceram nas duas corridas cromatográficas utilizando o detector de massas. Para apenas dois compostos destes não houve concordância de identificação nas duas corridas. Observa-se que na corrida 1, foram encontrados o 3-undecino e o 1-dodeceno. Já na corrida 2, nos mesmos tempos de retenção, foram encontrados, respectivamente, o 3-dodecino e o tetra-metil-silano (Tabelas 2 e 3). Possivelmente, a competição entre os compostos desta matriz complexa foi responsável pela dessorção de compostos diferentes nas 2 corridas. A elevada concentração de um composto interferente competitivo pode deslocar o analito alvo da superfície do sorvente (PAWLISZYN, 2000). Tal fenômeno foi verificado por Contini e Esti (2006) ao avaliar o efeito de 44 compostos na extração SPME dos compostos voláteis de azeite de oliva extra-virgem.

Em relação ao azeite de oliva, o óleo de fritura é mais complexo, em termos de composição, por apresentar maior quantidade de produtos de oxidação de lipídios. Além dos compostos naturalmente presentes, ocorrem uma série de reações de hidrólise, oxidação e polimerização durante a fritura, formando um grande número de compostos de degradação (STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; PAUL; MITTAL, 1997; DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ, 1998). Além disso, devem-se considerar outras reações, como a caramelização e a reação de Maillard, ocorridas durante a fritura e resultantes da interação entre o óleo de fritura e o alimento (LIMA; GONÇALVES, 1994; PAUL; MITTAL, 1997). Foi relatado que um óleo de fritura possui mais de 400 diferentes compostos, entre os quais 220 são compostos voláteis (PAUL; MITTAL, 1997).

Sabe-se que a reprodutibilidade entre fibras é geralmente muito boa para fibras originárias do mesmo lote e os polímeros de recobrimento porosos da fibra tem boa performance para matrizes limpas ou matrizes de composição constante, quando a concentração do analito de interesse é baixa (GÓRECKI; YU; PAWLISZYN, 1999). No caso deste experimento, foram utilizadas fibras de mesmo lote, já que a amostra de óleo de fritura é bastante complexa. A falta de repetibilidade na identificação dos dois compostos pode estar relacionada à competição entre eles. Existe o efeito da competição por espaço na

fibra e um grau de interferência mútua entre as substâncias de uma mistura. Isto implica na redução da quantidade de cada composto na fibra no equilíbrio, mesmo que a concentração na fase gasosa permaneça a mesma (GÓRECKI; YU; PAWLISZYN, 1999; NIEDZIELLA; RUDKIN; COOKE, 2000; PAWLISZYN, 2000).

A natureza do material de cobertura da fibra condiciona a efetividade da amostragem por SPME do “headspace” e a fibra deve ser escolhida em função das análises a serem realizadas. As fibras mais efetivas para o aprisionamento de voláteis de vários tipos de alimentos utilizando SPME do “headspace” geralmente são aquelas que constituem de dois componentes de revestimento: um líquido (polidimetilsiloxano) para compostos menos polares, e um sólido para compostos mais polares (divinilbenzeno, carboxen ou ambos) (BICHI; DRIGO; RUBIOLO, 2000). No entanto, são desvantajosas quando a matriz contém composto fortemente adsorvido e sua concentração no “headspace” é muito maior que os componentes de interesse. Isto porque ele pode saturar a fibra, deixando espaços insuficientes para a retenção dos compostos de interesse ou podem atuar deslocando-os (GÓRECKI; YU; PAWLISZYN, 1999; BRUNTON; CRONIN; MONAHAN, 2001). No caso, desconhece-se a concentração dos compostos no “headspace” e este fenômeno pode ter ocorrido.

A fibra DVB/CAR/PDMS adotada no experimento pode ser considerada adequada, pois permitiu a extração de uma ampla gama de compostos de diferentes volatilidades e pesos moleculares. A cobertura de Carboxen é bastante sensível e seletiva para os compostos de cadeias curtas de maior volatilidade, incluindo aldeídos de cadeias curtas, enquanto o revestimento de divinilbenzeno permite a extração de compostos de pesos moleculares mais elevados e, portanto, de menor volatilidade (DOLESCHALL et al., 2003). A fibra DVB/CAR/PMS, além da CAR/PMS, foi considerada bastante apropriada para a determinação dos voláteis de azeite de oliva, dada a sua repetibilidade e a sua intensidade de resposta (VICHI et al., 2003; GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2004). No caso do óleo de girassol usado na fritura de batatas, esta fibra foi a mais apropriada (DOLESCHALL et al., 2003).

Nas condições empregadas na extração (80°C / 45min), a agitação não apresentaria diferenças consideráveis na quantidade de compostos extraídos em relação ao sistema sem agitação (DOLESCHALL et al., 2003), fato que não ocorreu neste estudo. Houve diferença

na quantidade de compostos detectados nas duas corridas. Entretanto, o tempo de equilíbrio pode ser reduzido significativamente para a concentração do mesmo analito, se a taxa de agitação é aumentada (SEMENOV; KOZIEL; PAWLISZYN, 2000).

Foi relatado que entre 1 e 30 minutos, o tempo de extração influencia de maneira significativa a quantidade de compostos extraídos e que não houve alterações após 30 minutos de extração, sem agitação (DOLESCHALL; KEMÉNY, 2004). Isto é, no tempo de 45 minutos de extração adotado no estudo, o equilíbrio já tinha sido atingido há cerca de 10 minutos ou mais, uma vez que a amostra permaneceu sob agitação durante a extração. Segundo Pawliszyn (2000), a microextração em fase sólida é considerada completa quando a concentração do analito atinge uma distribuição de equilíbrio entre a matriz da amostra e a cobertura da fibra. Na prática, uma vez atingido o equilíbrio, a quantidade de analito extraída é constante, dentro dos limites do erro experimental, e independe do aumento no tempo de extração (DOLESCHALL; KEMÉNY, 2004). Mesmo assim, 45 minutos foi adotado, para se ter uma margem de segurança.

Portanto, o tempo requerido para que o equilíbrio do sistema fosse estabelecido, sob agitação, foi provavelmente inferior a 30 minutos, uma vez que houve agitação da amostra durante a extração. E nesse tempo excessivo de extração, segundo estudos de Pawliszyn (2000), pode ter havido a dessorção dos compostos mais voláteis no próprio procedimento de extração dos voláteis. Isso porque a temperatura utilizada foi relativamente elevada.

Apenas para ilustrar, a fibra CAR/PDMS está perto da saturação a 100°C e a coleta de voláteis por um período de excesso de 30 minutos resultou num ligeiro aumento das áreas dos picos dos voláteis. No entanto, em relação à temperatura de extração de 60°C, ocorreu um aumento dos compostos de baixa volatilidade de 22 vezes. Em relação à temperatura de 90°C, ocorreu uma redução de 2,5 vezes no número de compostos de média volatilidade (BRUNTON; CRONIN; MONAHAN, 2001).

A opção pela temperatura de 80°C se deu pela constatação experimental de que o aumento da temperatura acarreta no aumento da quantidade de voláteis extraídos (BRUNTON; CRONIN; MONAHAN, 2001; STEENSON; LEE, MIN, 2002; DOLESCHALL; KEMÉNY, 2004). Foram testadas outras temperaturas de extração: 35°C / 30 min, baseado nos estudos com azeites de oliva de García-González e colaboradores (2004) e 60°C / 30 min. Nestas condições, a quantidade de compostos voláteis foram

significativamente inferiores. A recomendação feita por especialistas é de que, se a taxa de extração é de maior importância, deve-se utilizar a mais elevada temperatura que proporcione sensibilidade satisfatória (PAWLISZYN, 2000).

Ao mesmo tempo que pode ter havido dessorção dos compostos de maior volatilidade a elevada temperatura de extração, pode ter ocorrido a perda da capacidade de extração da fibra. Após uma seqüência de medidas, particularmente a elevadas concentrações, a capacidade da fibra reduz ligeiramente (NIEDZIELLA; RUDKIN; COOKE, 2000), o que ocorreu no trabalho. O aquecimento repetido da fibra durante o dia de trabalho causa perda temporária da capacidade de absorção/adsorção, que é reversível e pode persistir por um intervalo mais longo (NIEDZIELLA; RUDKIN; COOKE, 2000). Isso explica a pequena quantidade de compostos voláteis identificados neste estudo e o fato da primeira corrida cromatográfica em CG/EM ter detectado 208 compostos, enquanto que na segunda corrida, apenas 168 compostos foram detectados nas mesmas condições analíticas.

Tabela 2. Picos tentativamente identificados pelo Índice de Kovats e comparação de espectros.

Pico	Composto	Similaridade ¹ (%)	Índice de Kovats				Descrição de odores pelos julgadores
			Detector de massas	Literatura	Olfatometria	Detector de ionização de chamas	
1	Etilbenzeno	90	821	868 ²	825	821	carne cozida, óleo de oliva
2	Heptanal	90	903	903 ³	907	906	oxidado, hexano
3	Trans-2-heptenal	93 e 92	962	957 ³	963	956	óleo usado, óleo de milho, papelão
4	4-Hidroxi, 3-metil, 2- butanona	82	1038	-	1039	1041	carne assada, papel de presente, óleo de amêndoa
5	l-Threitol	81	1059	-	1059	1056	arroz frito, carne assada
6	Trans-2-octenal	89 e 92	1064	1062 ³	1065	1058	azeite, doce
7	Ácido heptanóico	93	1098	1097 ⁴	1098	1098	azeite, acetona, vagem
8	Nonanal	92 e 95	1110	1104 ³	1114	1108	oxidado, óleo usado
9	<u>3-Undecino OU 3- Dodecino*</u>	88 e 88	1126	-	1126	1121	papelão, sabão de coco

Pico	Composto	Similaridade ¹ (%)	Índice de Kovats				Descrição de odores pelos julgadores
			Detector de massas	Literatura	Olfatometria	Detector de ionização de chamas	
10	3-hexadeciloxicarbonil, 5-(2-hidroxietil)-4-íon metilimidazolium	86	1144	-	1144	1145	Doce
11	Ácido octanóico	88 e 89	1201	1175 ⁵	1202	1201	broto de feijão / vagem crua, papelão, carne assada
12	Decanal	90 e 92	1208	1209 ³	1209	1206	azeite, óleo usado, papel
13	Trans-2-Decenal	89 e 88	1270	1265 ⁵	1270	1271	graxa / óleo de máquina, plástico, sebo
14	Trans, trans - 2,4- Decadienal	89 e 89	1296	1284 ³	1298	1298	Doce
15	Tetrametilsilano	86 e 88	1334	-	1337	1337	óleo ranço, detergente
16	2-Nitro-hexano	83	1351	-	1353	1352	gordura oxidada, esmalte
17	Tricloro-docosil-silano	90	1355	-	1361	1357	banana à milanesa, caramelo
18	Trans-2-undecenal	92 e 91	1369	1366 ³	1366	1363	óleo oxidado, tinta, borracha
19	Ácido decanóico (Cáprico)	84	1373	1373 ³	1374	1373	óleo oxidado, velho / coisa guardada
20	1-Nonino	87	1382	-	1383	1381	azeitona, coisa velha, pimentão
21	Cis-4-trideceno	87	1389	-	1390	1390	cebola frita, éter etílico, óleo de oliva
22	Dodecanal (Laurealdeído)	91	1411	1412 ⁵	1419	1411	óleo oxidado (2), oxidado
23	trans, trans-2,4- dodecadial	87	1422	-	1430	1420	carne assada, esmalte
24	3-Heptadecanona	85	1454	-	1454	1456	éter, óleo ranço
25	1-Trideceno	91	1485	-	1487	1485	detergente, oxidado, papel de presente
26	2-metil-heptadeceno	93	1501	-	1498	1503	-
27	Trans-2-Decen-1-ol	88	1513	-	1530	1515	oxidado, salsa desidratada
28	1-Undecino	88 e 88	1626	-	1624	1627	éter etílico, verniz (2) / tinta

Pico	Composto	Similaridade ¹ (%)	Índice de Kovats				Descrição de odores pelos julgadores
			Detector de massas	Literatura	Olfatometria	Detector de ionização de chamas	
29	<u>1-Dodeceno OU Tetra- metil-silano*</u>	92 e 88	1680	-	1680	1678	papelão, broto de feijão, oxidado
30	Ácido hexadecenóico (palmitoléico)	88 e 88	1964	1977 ⁵	1959	1972	hexano, papelão
31	Di-iso-octil-ftalato	83	2555	-	2553	2543	óleo de oliva, cebola frita, oxidado

*Identificação não consensual nas duas corridas cromatográficas, utilizando o detector de massas.

¹SI = similaridade entre os espectros, em %.

²Pino et al. (2005).

³Flavournet (2008).

⁴Leffingwell e Alford (2005).

⁵NIST (2008).

A Tabela 3 fornece as informações de cada composto identificado: intensidade máxima do pico (I Máx.), área do pico e tempos inicial, final e máximo de percepção do odor. É possível observar que compostos com percentual de área relativamente baixos, com valores da ordem de 0,10 e 0,30%, puderam ser percebidos pelos julgadores.

A citar, 4-hidroxi, 3-metil, 2-butanona; 3-hexadeciloxicarbonil, 5-(2-hidroxi-1H-imidazol-5-íon metilimidazolium; nonanal; 1-threitol; trans, trans-2,4-dodecadienal; etilbenzeno; cis-4-trideceno; 1-dodeceno ou tetra-metil-silano; di-iso-octil-ftalato; 3-heptadecanona e trans, trans-2,4-decadienal. Destes, etilbenzeno; nonanal; trans, trans-2,4-decadienal e 1-dodeceno foram reportados na literatura como presentes em óleos aquecidos, oxidados ou óleos de fritura (LABUZA, 1971; FRANKEL, 1980; SNYDER; FRANKEL; SELKE, 1985; MELTON et al., 1994; PERKINS, 1996; TAKEOKA; PERRINO; BUTTERY, 1996; MORALES; RIOS; APARICIO, 1997; BELITZ; GROSCH, 1999; KESZLER; KRISKA; NÉMETH, 2000; MIN; BOFF, 2002; PANGLIOLI et al., 2002; WARNER, 2004; MIRANDA et al., 2008).

No entanto, as menores áreas dos compostos nem sempre estão relacionadas à menor importância odorífera (Tabela 3). Por exemplo, o 4-hidroxi, 3-metil, 2-butanona, que representou apenas 0,1% da área, é um composto de longa duração de odor (cerca de 6 segundos), com intensidade de $5,5 \pm 1,5$ e área no aromagrama de $28,3 \pm 22,5$. Em contrapartida, o decanal correspondeu a 27,38% da área, recebeu nota de intensidade de odor de $5,6 \pm 3,2$, com tempo inicial de percepção do odor relativamente curto (cerca de 2 segundos) e, portanto, área de $8,2 \pm 3,7$ no aromagrama.

No caso do ácido palmítico, sua área de pico é relativamente elevada, com 24,77%, a duração de percepção do aroma foi de aproximadamente 3 segundos, sua intensidade de odor pode ser considerada relativamente elevada, com nota sensorial de $6,8 \pm 2,2$ e sua área no aromagrama, de $25,9 \pm 24,2$, foi significativa. O 1-threitol, por sua vez, apresentou percentual de área baixo, a menor intensidade de odor dentre os compostos identificados, de $2,3 \pm 2,3$, tempo de duração de aproximadamente 3 segundos e pequena área no aromagrama, de $2,9 \pm 2,8$.

Tabela 3. Intensidade máxima do pico (I Máx.), área do pico (Área), % área do pico (%Área), tempo máximo (Tempo Máx.), tempo inicial e tempo final de percepção dos compostos.

Composto	I Máx.	Área ¹	%Área ²	Tempo Máx. (min)	Tempo Máx. (s)	Tempo Inicial (s)	Tempo Final (s)
Etilbenzeno	$4,0 \pm 0,4$	$4,3 \pm 1,9$	0,25	7,01	420 ± 2	419 ± 3	421 ± 2
Heptanal	$5,6 \pm 0,5$	$23,0 \pm 21,3$	5,51	8,19	491 ± 0	490 ± 0	495 ± 5
Trans-2-heptenal	$4,7 \pm 3,8$	$17,7 \pm 26,6$	6,36	9,89	593 ± 0	591 ± 3	594 ± 0
4-Hidroxi, 3-metil, 2-butanona	$5,5 \pm 1,5$	$28,3 \pm 22,5$	0,10	12,34	740 ± 3	739 ± 2	745 ± 5
l-Threitol	$2,3 \pm 2,3$	$2,9 \pm 2,8$	0,17	12,98	779 ± 1	778 ± 1	780 ± 2
Trans-2-octenal	$4,9 \pm 2,6$	$7,7 \pm 5,7$	4,16	13,20	792 ± 2	791 ± 2	794 ± 4
Ácido heptanóico	$4,0 \pm 2,4$	$11,2 \pm 15,7$	2,40	14,34	860 ± 1	859 ± 0	862 ± 3
Nonanal	$4,7 \pm 0,6$	$5,7 \pm 3,5$	0,16	14,54	872 ± 1	871 ± 1	873 ± 1
3-Undecino OU 3-Dodecino	$4,4 \pm 4,2$	$4,1 \pm 4,9$	0,36	15,14	908 ± 1	908 ± 0	909 ± 1
3-Hexadeciloxicarbonil, 5-(2-hidroxi-etil)-4-íon metilimidazolium	$7,4 \pm 1,0$	$20,2 \pm 18,4$	0,16	15,66	939 ± 2	937 ± 0	940 ± 2
Ácido octanóico	$5,0 \pm 1,7$	$30,4 \pm 37,9$	1,11	17,45	1047 ± 4	1046 ± 4	1051 ± 5
Decanal	$5,6 \pm 3,2$	$8,2 \pm 3,7$	27,38	17,64	1059 ± 2	1058 ± 2	1060 ± 4
Trans-2-Decenal	$3,6 \pm 2,0$	$3,0 \pm 1,5$	0,32	19,37	1162 ± 0	1161 ± 0	1162 ± 0
Trans, trans - 2,4-Decadienal	$5,6 \pm 0,8$	$12,9 \pm 12,6$	0,30	20,23	1214 ± 1	1213 ± 1	1216 ± 3
Tetrametilsilano	$5,4 \pm 2,0$	$5,2 \pm 1,0$	3,93	21,26	1276 ± 1	1275 ± 1	1276 ± 2
2-Nitro-hexano	$5,3 \pm 0,5$	$22,5 \pm 21,0$	0,61	21,68	1301 ± 4	1297 ± 0	1303 ± 5
Tricloro-docosil-silano	$6,7 \pm 3,5$	$24,4 \pm 33,6$	1,06	21,91	1315 ± 4	1314 ± 4	1317 ± 7
Trans-2-undecenal	$6,4 \pm 1,3$	$5,7 \pm 2,3$	7,54	22,05	1323 ± 2	1322 ± 2	1324 ± 2
Ácido decanóico (Cáprico)	$4,1 \pm 2,5$	$13,0 \pm 16,8$	2,73	22,27	1336 ± 2	1335 ± 1	1338 ± 4
1-Nonino	$5,5 \pm 2,1$	$26,6 \pm 39,2$	2,93	22,53	1352 ± 5	1351 ± 5	1355 ± 7

Composto	I Máx.	Área ¹	%Área ²	Tempo Máx. (min)	Tempo Máx. (s)	Tempo Inicial (s)	Tempo Final (s)
Cis-4-trideceno	4,6 ± 1,1	4,5 ± 1,0	0,26	22,72	1363 ± 2	1363 ± 2	1364 ± 2
Dodecanal (Laurealdeído)	6,0 ± 0,9	19,1 ± 22,9	0,55	23,45	1407 ± 1	1404 ± 4	1408 ± 1
trans, trans-2,4-dodecadial	7,5 ± 0,8	20,0 ± 20,6	0,22	23,71	1423 ± 4	1420 ± 1	1423 ± 4
3-Heptadecanona	4,5 ± 1,5	5,2 ± 2,4	0,30	24,32	1459 ± 2	1458 ± 2	1460 ± 2
1-Trideceno	6,6 ± 2,0	20,0 ± 21,3	0,67	25,17	1510 ± 1	1508 ± 0	1511 ± 3
2-Metil-heptadeceno	6,8 ± 1,5	27,9 ± 19,6	2,13	25,44	1527 ± 2	1525 ± 2	1530 ± 2
Trans-2-Decen-1-ol	7,5 ± 0,6	38,6 ± 40,1	2,59	25,94	1557 ± 3	1551 ± 9	1557 ± 4
1-Undecino	3,5 ± 1,6	3,5 ± 1,3	0,38	27,73	1664 ± 2	1663 ± 2	1664 ± 2
1-Dodeceno OU Tetra-metil-silano	5,6 ± 2,4	14,4 ± 18,2	0,29	29,55	1773 ± 3	1770 ± 1	1773 ± 4
Ácido hexadecenóico (palmitoléico)	6,8 ± 2,2	25,9 ± 24,2	24,77	35,67	2140 ± 2	2139 ± 2	2142 ± 2
Di-iso-octil-ftalato	5,0 ± 1,4	20,8 ± 30,4	0,30	46,09	2765 ± 4	2762 ± 2	2766 ± 3

¹OSME

²DIC

A Tabela 4 compara a ocorrência dos compostos identificados neste estudo com outros estudos da literatura, onde os óleos diversos óleos vegetais sofreram oxidação lipídica, decorrente de aquecimento, fluxo de ar induzido, presença de luz ou a ação combinada de ar, umidade e temperatura relacionada à fritura.

Os compostos encontrados na oleína de palma utilizada na fritura de frango empanado que já foram reportados na literatura foram: etil benzeno; heptanal; nonanal; decanal; dodecanal; 2-decanal; 2-undecenal; 1-trideceno; 2,4-decadial; ácido hexadecenóico (palmitoléico); ácido octanóico e ácido decanóico (cáprico) (LABUZA, 1971; FRANKEL, 1980; SNYDER; FRANKEL; SELKE, 1985; MELTON et al., 1994; PERKINS, 1996; TAKEOKA; PERRINO; BUTTERY, 1996; MORALES; RIOS; APARICIO, 1997; BELITZ; GROSCH, 1999; KESZLER; KRISKA; NÉMETH, 2000; MIN; BOFF, 2002; PANGLIOLI et al., 2002; WARNER, 2004; MIRANDA et al., 2008).

Tabela 4. Compostos relatados na literatura, decorrentes da oxidação lipídica.

Composto	Snyder et al. (1985) ¹	Melton et al. (1994) ²	Takeoka et al. (1996) ³	Morales et a. (1997) ⁴	Keszler et al. (2000) ⁵	Panglioli et al. (2002) ⁶	Miranda et al. (2008) ⁷
Ácido decanóico (Cáprico)					x		
Ácido heptanóico			x				
Ácido hexadecenóico (Palmítico)			x				
Ácido octanóico			x		x		
Decanal		x	x			x	
Di-iso-octil-ftalato							
Dodecanal (Laurealdeído)			x				
1-Dodeceno			(3-dodeceno)	x			
3-Dodeceno							
Etilbenzeno			x	x			
3-Heptadecanona							
Heptanal	x		x			x	x
3-Hexadeciloxicarbonil, 5-(2-hidroxietyl)-4-íon metilimidazolium							
4-Hidroxi, 3-metil, 2-butanona							
2-metil-heptadeceno							
Nonanal	x	x	x			x	x
2-Nitro-hexano							
1-Nonino							
Tetra-metil-silano							
1-Thretol							
Trans, trans - 2,4-Decadienal	x	x	x		x	x	x
trans, trans-2,4-dodecadienal							
Trans-2-Decen-1-ol							
Trans-2-Decenal	x	x					
Trans-2-heptenal							
Trans-2-octenal							
Trans-2-undecenal		x					
Tricloro-docosil-silano							
1-Trideceno				x			
Cis-4-trideceno			(6-trideceno)				
1-Undecino							
3-Undecino							

¹azeite de oliva aquecido a 60°C por 8 dias.

²compostos voláteis extraídos de batata “chips” frita em *blends* de óleo de canola e de algodão.

³óleos de fritura de produtos cárneos diversos em óleo de soja e algodão.

⁴azeite de oliva aquecido a 100°C/55h, sob fluxo de oxigênio de 22 L/h.

⁵óleo de girassol oxidado sob fluxo de oxigênio a temperatura ambiente durante 3 dias.

⁶batata frita em *blend* de oleína de palma e óleo de girassol (40:60), estocada por 6 semanas.

⁷óleo de soja aquecido de 20 a 160°C, na taxa de 10°C/min, e mantido a 160°C por 10 min.

No caso do 4-trideceno e do 1-dodeceno, os seus respectivos isômeros posicionais foram reportados em outros estudos. São eles, 6-trideceno e 3-dodeceno, detectados em

óleo de fritura de produtos cárneos diversos em óleo de algodão e de soja (TAKEOKA; PERRINO; BUTTERY, 1996).

Os ácidos graxos heptanóico, octanóico, decanóico (cáprico) e hexadecenóico (palmítico), com áreas de pico no aromagrama significantes (Tabela 3), podem ser provenientes das reações hidrolíticas, ocorridas a elevadas temperaturas e na presença da água do alimento. Além de ácidos graxos livres, são formados na hidrólise monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol (PAUL; MITTAL, 1997).

Acredita-se que 3-hexadeciloxicarbonil, 5-(2-hidroxi-1H-imidazol-4-íon metilimidazolium), o tricloro-docosil-silano, o tetra-metil-silano e o etilbenzeno possam ser compostos formados com a degradação térmica da fibra (NIEDZIELLA; RUDKIN; COOKE, 2000), composta de divinilbenzeno, carboxen e polidimetilsiloxano.

Os demais compostos não foram reportados na literatura. Eles podem ter sido formados da interação do óleo de fritura com o alimento e seus diversos componentes (especiarias, farinha de trigo, sal, etc.), através de reação de Maillard e outros mecanismos que não podem ser previstos aqui. Podem, ainda, ser decorrentes da formação de artefatos na fibra, com a contaminação pela cola de adesão da fibra ao compartimento metálico e por partículas metálicas do compartimento SPME, situadas na superfície da fibra (HABERHAUER-TROYER et al., 2000) e de sua desintegração térmica e abrasão, com o uso prolongado (NIEDZIELLA; RUDKIN; COOKE, 2000).

Dos compostos identificados neste estudo, é possível prever o mecanismo de formação de alguns deles no óleo de fritura. O heptanal, nonanal, decanal, 2-decenal e 2-undecenal são aldeídos formados a partir da decomposição dos hidroperóxidos do oleato. Já o 2,4-decadienal, é formado a partir da decomposição dos hidroperóxidos do metil-linoleato, assim como o n-hexanal (LABUZA, 1971; FRANKEL, 1980; BELITZ; GROSCH, 1999; MIN; BOFF, 2002; WARNER, 2004).

Por outro lado, pôde-se observar a presença de outros compostos (Figura 1), que não se mostraram de importância odorífera, comparativamente aos demais. São eles: 2-ácido butinóico (A), 2-metil-butanona (B), acetona (C), 2-metil-1-propanol (D), 1-metil-hexil-hidroperóxido (E), ácido acético (F), 1,4-butanodiol (G), 3-metil-butanal (H), pentanal (I), 4-pentenal (J), 1-pentanol (K), tolueno (L), hexanal (M), 2-hexenal (N), 5-metil-2-hexanona (O) e 3,4-dimetil-2-hexanol (P) e heptanal (Q), provenientes da oxidação lipídica.

O hexanal e o pentanal, foi reportado como parâmetro de avaliação de qualidade de batata “chips” (JEON; BASSET, 1984). Embora seja conhecido pelo seu baixo impacto no odor, mesmo se presente em concentrações da ordem de centenas de mg/kg, a concentração de hexanal é muito utilizada para avaliar o estado da oxidação lipídica (GRIMM et al., 2000). O pentano, encontrado provavelmente em concentrações traços neste experimento, é o composto de degradação do 13-hidroperóxido-9,11-ácido octadecadienóico, composto intermediário da oxidação do ácido linoléico (FRANKEL, 1980). Ele foi relatado na literatura como proveniente da deterioração térmica do óleo de soja e de algodão, mantidos a 60°C na presença de ar e luz (EVANS et al., 1969), do óleo de girassol oxidado a temperatura ambiente, sob fluxo de oxigênio durante 3 dias (KESZLER; KRISKA; NÉMETH, 2000), do óleo de canola, milho, algodão, azeite de oliva, óleo de amendoim, de açafrão, de soja e de girassol, aquecidos a 60°C durante 8 dias (SNYDER; FRANKEL; SELKE, 1985), dos compostos voláteis do óleo extraído de batata frita em óleo de soja, com 14 dias de vida útil (MIN; SCHWEIZER, 1983).

O hexanal foi encontrado em azeite de oliva aquecido a 100°C/55h (MORALES; RIOS; APARICIO, 1997) e em óleo de fritura de produtos cárneos diversos em óleo de algodão e de soja (TAKEOKA; PERRINO; BUTTERY, 1996), em óleo oxidado de girassol, submetido a fluxo de oxigênio durante 3 dias a temperatura ambiente (KESZLER; KRISKA; NÉMETH, 2000), nos compostos voláteis de batata “chips” estocada a 23°C por 4 semanas (MELTON et al., 1994). O 2-hexenal foi encontrado em óleo de soja aquecido (MIRANDA et al., 2008).

O pentano e outros compostos como acroleína, 2-octenal, 2,3-nonadienal e 2,4-octadienal possivelmente estavam presentes nos cromatógrafos em concentrações muito baixas, a ponto de serem detectados instrumentalmente, mas foram perceptíveis pelos julgadores. Eles podem ter sido adsorvidos na fibra pela competição com outros compostos (GÓRECKI; YU; PAWLISZYN, 1999; NIEDZIELLA et al., 2000), e desorvidos durante a extração dos voláteis (PAWLISZYN, 2000), dada a sua elevada volatilidade, em relação aos demais compostos de cadeia longa, fenômenos mencionados anteriormente.

Embora não se tenha conseguido identificar os 135 compostos voláteis percebidos pelos julgadores, devido às limitações da técnica, conseguiu-se identificar maior número de compostos voláteis do que no trabalho anterior sobre óleos de fritura (DOLESCHALL et

al., 2003). Os autores identificaram apenas 9 compostos: hexanal, trans-2-hexenal, α -pineno, trans-2-heptenal, 1-octen-3-ol, 2-pentil-furano, trans-2-octenal, trans-2-nonenal e trans, trans-2,3-decadienal.

Um dos motivos pode ter sido a consideração, nem sempre precisa, de que os compostos mais importantes são os que apresentam maior área relativa na separação cromatográfica, utilizando detector DIC ou EM. Em relação ao poder odorífero, foi constatado que isso nem sempre é verdadeiro, na medida que compostos de pequenas áreas relativas podem contribuir com elevado poder odorífero (Tabela 3). Com relação ao presente trabalho, a identificação dos compostos voláteis partiu da detecção daqueles que apresentaram importância odorífera por julgadores treinados.

CONCLUSÕES

A partir da análise de OSME, com a extração dos voláteis por SPME e identificação por CG/EM, foi possível confirmar a presença de compostos conhecidos presentes no óleo de fritura usado. Por exemplo, o pentanal, o 1-pentanol, o hexanal, o 2-hexenal, o heptanal, o nonanal, o dodecanal, o 2-decenal e o 2,4-decadienal. Outros compostos, tais como o 2-metil heptadeceno, o 1-nonino, o trans-2-decenol e o trans-2-octenal, foram reportados pela primeira vez como componentes do efluente cromatográfico dos compostos voláteis de óleo de fritura de importância odorífera.

Apesar das limitações da técnica de extração e separação dos compostos voláteis, foi possível perceber a complexidade do óleo de fritura em termos de compostos voláteis, sendo o ser humano muito mais sensível do que as técnicas analíticas empregadas. Quanto à separação cromatográfica por CG/DIC e CG/EM, compostos de pequenas áreas ou até mesmo compostos presentes em quantidades traços podem trazer grande contribuição no odor de óleos de fritura.

AGRADECIMENTOS

À Agropalma pela oleína de palma. À Braslo pelas amostras de alimentos. Ao McDonald's pela fritadeira. À Central Analítica, pelas análises de CG/EM. Ao CNPq pela

bolsa-pesquisa de doutorado (Processo: 140387/2005-6). E principalmente a todos os participantes da Análise Sensorial.

REFERÊNCIAS

ALVES, G. L. **Compostos voláteis importantes para o aroma de jenipapo (*Genipa americana* L.) e murici (*Byrsonima crassifolia* L. RICH)**. 2004. 136 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2004.

BASIRON, Y. Palm oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. v. 2. New Jersey: John Wiley, chap. 8, 2005.

BASTOS, D. H. M.; FRANCO, M. R. B.; DA SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N. S.; MARQUES, M. O. M. Composição de voláteis e perfil de aroma e sabor de méis de eucalipto e laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 122-129, 2002.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. Berlim: Springer, 1999. cap. 3, p. 152-235.

BICHI, C.; DRIGO, S.; RUBIOLO, P. Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants. **Journal of Chromatography A**, v. 892, p. 469-485, 2000.

BRUNTON, N. P.; CRONIN, D. A.; MONAHAN, F. J. The effects of temperature and pressure on the performance of carboxen/PDMS fibres during solid phase microextraction (SPME) of headspace volatiles from cooked and raw turkey breast. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 16, p. 294-302, 2001.

CONTINI, M.; ESTI, M. Effect of the matrix volatile composition in the headspace solid-phase microextraction analysis of extra virgin olive oil. **Food Chemistry**, v. 94, p. 143-150, 2006.

DA SILVA, M. A. A. P. Avaliação de atributos sensoriais por técnicas tempo-intensidade. In: ALMEIDA, T. C. A.; HOUGH, G.; DAMÁSIO, M. H.; DA SILVA, M. A. A. P. (org.). **Avanços em análise sensorial**. São Paulo: Varela, 1999. p. 49-61.

DA SILVA, M. A. A. P.; LUNDHAL, D. S.; MCDANIEL, M. R. The capability and psychophysics of Osme, a new CG-Olfatometry technique. In: MAARSE, H.; HEIJ, V. (org.). **Trends in flavor research**. Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 1, p. 191-210.

DA SILVA, M. A. A. P.; SAMPAIO, K. de L.; BERTOLINI, A. C. CG-olfatometria (CGO): uma revisão. In: FRANCO, M. R. B. (org.). **Aroma e sabor de alimentos: temas atuais**. São Paulo: Varela, 2004. cap. 2, p. 29-46.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 331-335, 1998.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

DOLESCHALL, F.; KEMÉNY, Z. Optimization of HS-SPME to monitor volatile substances from seed oils HS-SPME. **ÉVFOLYAM**, v. 53, n. 6, p. 225-228, 2004.

DOLESCHALL, F.; KEMÉNY, Z.; RECSEG, K.; KÖVÁRI, K. A new analytical method do monitor lipid peroxidation during bleaching. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 14-18, 2002.

DOLESCHALL, F.; KEMÉNY, Z.; RECSEG, K.; KÖVÁRI, K. Monitoring lipid degradation products by solid-phase microextraction. **Journal of Microcolumn Separations**, v. 13, n. 6, p. 215-220, 2001.

DOLESCHALL, F.; RECSEG, K.; KEMÉNY, Z.; KOVÁRI, K. Comparison of differently coated SPME fibres applied for monitoring volatile substances in vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 7, p. 333-338, 2003.

ETTRE, L.S. The Kováts retention index system. **Analytical Chemistry**, v.36, p.31-41, 1964.

EVANS, C. D., LIST, G. R.; HOFFMANN, R. L.; MOSER, H. A. Edible oil quality as measured by thermal release of pentane. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. v. 46, p. 501-504, 1969.

FLAVORNET. **Kovats RI**. Disponível em: <<http://www.flavornet.org//flavornet.html>>. Acesso em: 01 dez. 2008.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19, p. 1-22, 1980.

GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; BARIE, N.; RAPP, M.; APARICIÓ, R. Analysis of virgin olive oil volatiles by a novel electronic nose base on a miniaturized SAW sensor array coupled with SPME enhanced headspace enrichment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 7475-7479, 2004.

GÓRECKI, T.; YU, X.; PAWLISZYN, J. Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres. **Analyst**, v. 124, p. 643-649, 1999.

- GRIMM, C. C.; LLOYD, S. W.; BATISTA, R.; ZIMBA, P. V. Using microwave distillation-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for analyzing fish tissue. **Journal of Chromatographic Science**, v. 38, p. 289-296, 2000.
- GUILLEN, M. D.; GOICOEA, E. Formation of oxygenated α,β -unsaturated aldehydes and other toxic compounds in sunflower oil oxidation at room temperature in closed receptacles. **Food Chemistry**, v. 111, p. 157-164, 2008.
- HABERHAUER-TROYER, C.; CRNOJA, M.; ROSENBERG, E.; GRASSERBAUER, M. Surface characterization of commercial fibers for solid-phase microextraction and related problems in their applications. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 366, p. 329-331, 2000.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Further observations concerning effects of unsaponifiable constituents on the properties of coffee seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 50, n.2, p.99-100, 1973.
- JEON, I. J.; BASSETTE, R. Analysis of n-pentanal and n-hexanal as indices of potato chip shelf-life. **Journal of Food Quality**, v. 7, p. 97-105, 1984.
- KESZLER, A.; KRISKA, T.; NÉMETH, A. Mechanism of volatile compound production during storage of sunflower oil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 5981-5985, 2000.
- LABUZA, T. P. Kinetics of lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Technology**, p. 355-405, 1971.
- LEFFINGWELL, J.C.; ALFORD, E.D. Volatile constituents of perique tobacco. **Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 899-915, 2005.
- LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.
- LUNA, G.; MORALES, M. T.; APARICIO, R. Characterisation of 39 varietal virgin olive oils by their volatile compositions. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 243-252, 2006.
- MAIA, E. L. **Otimização de metodologia para caracterização de constituintes lipídicos e determinação da composição em ácidos graxos e aminoácidos de peixes de água doce**. Campinas, 1992, p. 238-240. Dissertação (Doutor em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp.
- MATTHÄUS, B. Use of palm oil for frying in comparison with other high-stability oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 400-409, 2007.
- MELTON, S. L.; JAFAR, S.; SYKES, D.; TRIGIANO, M. K. Review of stability measurement for frying oils and fried food flavor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, n. 12, p. 1301-1308, 1994.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. (Org). **Sensory evaluation techniques**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 1999. 387 p.

MIN, D. B.; BOFF, J. M. Lipid oxidation of edible oil. In: AKOH, C.; MIN, D. B. (ed.). **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 2002. cap. 11, p. 335-363.

MIN, D. B.; SCHWEIZER, D. Q. Lipid oxidation in potato chips. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 9, 1983.

MIRANDA, A. L. de; RIBEIRO, M. C.; MOREIRA, R. F. A.; MARIA, C. A. B. de. Volatile profile of heated soybean oil treated with quercetin and chlorogenic acid. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 949-952, 2008.

MORALES, M. T.; LUNA, G.; APARICIO, R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. **Food Chemistry**, v. 91, n. 2, p. 293-301, 2005.

MORALES, M. T.; RIOS, J. J.; APARICIO, R. Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 2666-2673, 1997.

NIEDZIELLA, S.; RUDKIN, S.; COOKE, M. Evidence for selectivity of absorption of volatile organic compounds by a polydimethylsiloxane solid-phase microextraction fibre. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 457-464, 2000.

NIST. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em:
<<http://webbook.nist.gov/chemistry>>. Acesso em: 01 dez. 2008.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PANGLIOLI, P.; MELTON, S. L.; COLLINS, J. L.; PENFIELD, M. P.; SAXTON, A. M. Flavor and storage stability of potato chips fried in cottonseed and sunflower oils and palm olein/sunflower oil blends. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 67, n. 1, p. 97-103, 2002.

PAUL, S. P.; 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.

PAWLISZYN, J. Theory of solid-phase microextraction. **Journal of Chromatographic Science**, v. 38, p. 270-278, 2000.

PERKINS, E. G. Volatile odor and flavor components formed in deep frying. In: PERKINS, E. G.; ERICKSON, M. D. (Ed.). **Deep frying: chemistry, nutrition, and practical applications**. Champaign: AOCS Press, 1996. cap. 3, p. 43-48.

PINO, J. A.; MESA, J.; MUNOZ, Y.; MARTI, M. P.; MARBOT, R. Volatile components from mango (*Mangifera indica* L.) cultivars. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 53, p. 2213-2223, 2005.

PREVOT, A.; DESBORDES, S.; MORIN, O.; MORDRET, F. Volatiles and sensory effects from frying oils. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. D. (org.). **Frying of food: principles, chances, new approaches**. Chichester: Ellis Horwood, 1988. cap. 11, p. 155-165.

QIAN, M.; NELSON, C.; BLOOMER, S. Evaluation of fat-derived aroma compounds in Blue cheese by dynamic headspace GC/olfactometry-MS. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 663-667, 2002.

SANTOS, B. A. C. dos. **Compostos volateis e qualidade dos vinhos secos jovens varietal cabernet sauvignon produzidos em diferentes regiões do Brasil**. 2006. 155 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SEMENOV, S. N.; KOZIEL, J. A.; PAWLISZYN, J. Kinetics of solid-phase extraction and solid-phase microextraction in thin adsorbent layer with saturation sorption isotherm. **Journal of Chromatography A**, v. 873, p. 39-51, 2000.

SNYDER, J. M.; FRANKEL, E. N.; SELKE, E. Capillary gas chromatographic analyses of headspace volatiles from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 12, p. 1675-1679, 1985.

STEENSON, D. E.; LEE, J. H.; MIN, D. B. Solid phase microextraction of volatile soybean oil and corn oil compounds. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 71-76, 2002.

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

TAKEOKA, F.; PERRINO, C.; BUTTERY, R. Volatile constituents of used frying oils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 654-660, 1996.

VICHI, S.; CASTELLOTE, A. I.; PIZZALE, L.; CONTE, L. S.; BUXADERAS, S.; LÓPEZ-TAMAMES, E. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 983, p. 19-33, 2003.

WARNER, K. Chemical and physical reactions in oil during frying. In: In: GUPTA, M. K.; WARNER, K.; WHITE, P. J. (Org.). **Frying technology and practices**. Champaign: AOCS Press, 2004. cap. 2, p. 16-28.

4 CONCLUSÕES GERAIS

Foi constatado neste estudo que não houve repetibilidade no processo de fritura, mesmo tendo o controle sob algumas condições operacionais, de forma que o descarte do óleo não pôde ser baseado no número de dias em que ele foi utilizado.

A oleína de palma e o óleo de algodão se apresentaram como boas opções de meio de frituras. Suas vantagens são o baixo teor de ácido linolênico e relativamente elevado teor de ácido oléico, quantidades mínimas de isômeros *trans* e elevada estabilidade oxidativa. Todos os ensaios realizados com empanados levaram à etapa de oxidação, menor que as obtidas com a termoxidação e a adição de água a material inerte.

No entanto, a oleína de palma, comparada ao óleo de algodão, apresentou quantidades mínimas de produtos polimerizados e foi possível sua utilização até o 17º dia de fritura, período superior aos 4 dias de uso do óleo de algodão, fritando o mesmo tipo de alimento na mesma fritadeira, adotando o mesmo delineamento experimental e mesma temperatura de fritura.

Quanto aos testes rápidos, o Viscofrit apresentou resultados satisfatórios, com 78,8% de acerto, 9,3% de falsos positivos e 11,9% de falsos negativos. Os resultados do Teste 265 correlacionaram-se com os resultados do método convencional, quando adotado fator de correção de 0,9. O percentual de falsos positivos foi de 13,6% para este teste rápido, enquanto que o percentual de falsos negativos foi de 1,7%. O Fri-check não apresentou reprodução de resultados de correlação em relação ao estudo anterior e necessita de estudos quanto à ação dos interferentes.

Em relação à análise dos compostos voláteis do óleo de fritura, o perfil humano se mostrou muito mais sensível do que as técnicas analíticas na detecção dos odores. A alta complexidade do óleo de fritura não permitiu uma extração eficiente dos voláteis. Mesmo assim, foi possível identificar 23% dos compostos odoríferos detectados pela equipe treinada. Os provadores detectaram compostos não reportados anteriormente na literatura e é a primeira vez que se aplica a olfatométrica na análise de óleos de frituras.

Da pesquisa de campo realizada com os estabelecimentos comerciais de Campinas/SP, pode-se afirmar que ainda há desconhecimento geral sobre frituras e não são adotados critérios objetivos confiáveis para avaliar a qualidade do óleo usado em frituras.

ANEXO: FOLHA DE APROVAÇÃO DO PROJETO PELO COMITÊ ÉTICA



CEP, 25/09/07.
(Grupo III)

PARECER CEP: Nº 531/2007 (Este nº deve ser citado nas correspondências referente a este projeto)
CAAE: 0402.0.146.000-07

I - IDENTIFICAÇÃO:

PROJETO: “FRITURAS E ESTADO DA ARTE PARA ÓLEO DE ALGODÃO E OLEÍNA DE PALMA EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS CÁRNEOS EMPANADOS”.

PESQUISADOR RESPONSÁVEL: Cibele Cristina Osawa

INSTITUIÇÃO: Faculdade de Engenharia de Alimentos / UNICAMP

APRESENTAÇÃO AO CEP: 07/08/2007

APRESENTAR RELATÓRIO EM: 25/09/08 (O formulário encontra-se no *site* acima)

II - OBJETIVOS

Estudar a fritura descontínua de alimentos cárneos empanados em óleo de algodão e oleína de palma, que apresentam baixo teor de ácido linolênico e estão livres de isômeros trans.

III - SUMÁRIO

O serviço de “fast food” tem atendido uma grande demanda de pessoas que acabam se alimentando fora de casa em função da brevidade de horário para esta finalidade. Em consequência disto uma série de produtos fritos são disponibilizados nas mesas de restaurantes comerciais, em função da praticidade e pelo alto volume necessário. A proteína é uma das buscas por energia e alimentação saudável e no contexto a escolha destes produtos acaba tendo uma grande aceitabilidade. O estudo proposto engloba a avaliação de frituras realizadas por dois tipos de óleos vegetais sem qualquer concentração de isômeros trans e atendendo à concentração máxima de ácido linolênico de 2% para frituras. As grandes empresas que elaboram frituras já utilizam há quase uma década o produtos oleína de palma pela sua alta estabilidade e performance. Os produtos fritos a serem selecionados envolvem produtos cárneos empanados. A avaliação do óleo utilizado e sua vida útil serão padronizadas em função de se estabelecer frituras descontínuas, semelhantes ao uso caseiro. A termoxidação e a formação de subprodutos será monitorada ao longo da fritura por diferentes parâmetros: Cor Lovibond (AOCS Cc 13e-92), utilizando Lovibond Tintometer Modelo E e cubetas de 5 1/4" e várias repetições; ácidos graxos livres (AOCS Ca 5^a-40), em duplicata, utilizando 0,5 g de amostra e titulador ajustado para finalizar a titulação em pH = 8,8, segundo Osawa, Gonçalves e Ragazzi (2006); dienos conjugados (AOCS Ti 1^a-64), em duplicata; compostos polares, segundo metodologia desenvolvida por Márquez-Ruiz et al. (1996), em duplicata; compostos poliméricos (ACOS Cd 22-91); composição em ácidos graxos (AOCS Ce 1-62), em duplicata e esterificação segundo Hartman e Lago (1973); compostos voláteis por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa (CG/MS): condições experimentais a serem definidas; estabilidade oxidativa (AOCS Cd 12b-92), em duplicata, utilizando o Oxidative Stability Instrument (OSI) (Omnion Archer - Daniels Midland Company) e 5 g de amostra e fluxo de ar de 10l/h; índice de

refração (AOCS Cc 7-25), em duplicata; índice de iodo calculado (AOCS Cd 1c-85), em duplicata; Kits: testes com fri-Check®, Texto 265 e Visco frit, de acordo com as instruções dos respectivos fornecedores. O suporte teórico desta pesquisa tem objetivo futuro de dar subsídios a instituições fiscalizadoras sobre condições de descarte em óleos de fritura. Kits disponíveis no comércio mundial são correlacionados com valores de polares totais, através de tratamentos estatísticos apropriados de Regressão Linear pelo método dos Mínimos Quadrados, ANOVA e Teste de Turkey, utilizando os softwares Minitab for Windows versão 12.1 e SAS for Windows versão 8.2. A Análise sensorial dos produtos fritos será conduzida através de Cromatografia Gasosa-Olfatométrica, contando com a participação de 5 julgadores treinados, selecionados pela disponibilidade em participar da pesquisa, familiarização com a técnica, habilidade em discriminar amostras e ausência de significância para repetições. Os resultados gerados por esta técnica permitirão identificar e quantificar os principais componentes de odor presente nos óleos submetidos à fritura descontínua de produtos cárneos.

IV - COMENTÁRIOS DOS RELATORES

O projeto atende a Resolução CNS 196/96 e suas complementares. O Termo de Consentimento Livre e Esclarecido esta adequado

Recomendamos que as despesas de transporte/alimentação dos sujeitos sejam de incumbência do pesquisador e acrescentar o título do projeto na folha de rosto.

V - PARECER DO CEP

O Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, após acatar os pareceres dos membros-relatores previamente designados para o presente caso e atendendo todos os dispositivos das Resoluções 196/96 e complementares, resolve aprovar sem restrições o Protocolo de Pesquisa, bem como ter aprovado o Termo do Consentimento Livre e Esclarecido, assim como todos os anexos incluídos na Pesquisa supracitada.

O conteúdo e as conclusões aqui apresentados são de responsabilidade exclusiva do CEP/FCM/UNICAMP e não representam a opinião da Universidade Estadual de Campinas nem a comprometem.

VI - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

O sujeito da pesquisa tem a liberdade de recusar-se a participar ou de retirar seu consentimento em qualquer fase da pesquisa, sem penalização alguma e sem prejuízo ao seu cuidado (Res. CNS 196/96 – Item IV.1.f) e deve receber uma cópia do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, na íntegra, por ele assinado (Item IV.2.d).

Pesquisador deve desenvolver a pesquisa conforme delineada no protocolo aprovado e descontinuar o estudo somente após análise das razões da descontinuidade pelo CEP que o aprovou (Res. CNS Item III.1.z), exceto quando perceber risco ou dano não previsto ao sujeito participante ou quando constatar a superioridade do regime oferecido a um dos grupos de pesquisa (Item V.3.).

O CEP deve ser informado de todos os efeitos adversos ou fatos relevantes que alterem o curso normal do estudo (Res. CNS Item V.4.). É papel do pesquisador assegurar medidas



imediatas adequadas frente a evento adverso grave ocorrido (mesmo que tenha sido em outro centro) e enviar notificação ao CEP e à Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA – junto com seu posicionamento.

Eventuais modificações ou emendas ao protocolo devem ser apresentadas ao CEP de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas. Em caso de projeto do Grupo I ou II apresentados anteriormente à ANVISA, o pesquisador ou patrocinador deve enviá-las também à mesma junto com o parecer aprovatório do CEP, para serem juntadas ao protocolo inicial (Res. 251/97, Item III.2.e)

Relatórios parciais e final devem ser apresentados ao CEP, de acordo com os prazos estabelecidos na Resolução CNS-MS 196/96.

VII - DATA DA REUNIÃO

Homologado na IX Reunião Ordinária do CEP/FCM, em 25 de setembro de 2007.


Profa. Dra. Carmen Silvia Bertuzzo
PRESIDENTE DO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA
FCM / UNICAMP

APÊNDICE 1 - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)

ESCLARECIMENTO SOBRE OS TESTES SENSORIAIS DE ÓLEOS DE FRITURA

Você está sendo convidado(a) para participar como voluntário(a) em uma pesquisa científica. Após ser esclarecido(a) sobre as informações a seguir, assine as duas vias deste documento, caso aceite colaborar nas análises sensoriais. Uma das vias é sua e a outra é da pesquisadora responsável. Caso você se recuse a participar, não haverá penalidades, advertências ou quaisquer outras formas de constrangimentos. Se houver dúvida quanto a aspectos éticos do projeto, você pode contactar o Comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP (CEP) através do telefone: (19) 3251-8936 ou e-mail: cep@fcm.unicamp.br ou comparecer pessoalmente ao CEP, que se situa na Faculdade de Ciências Médicas da Unicamp.

INFORMAÇÕES SOBRE A PESQUISA:

Título do Projeto: “Frituras e estado da arte para óleo de algodão e oleína de palma em produtos alimentícios cárneos empanados”

Pesquisadora Responsável: Cibele Cristina Osawa (doutoranda)

Telefone para contato: (19) 3521-3401/ 3251-3222/ 3289-1186 / cel. (19) 9740-2351

Pesquisadoras participantes:

- Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (orientadora)
Telefone para contato: (19) 3289-1186 / 3521-3402.
- Profa. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva (co-orientadora)
Telefone para contato: (19) 3521-4074

Descrição da pesquisa:

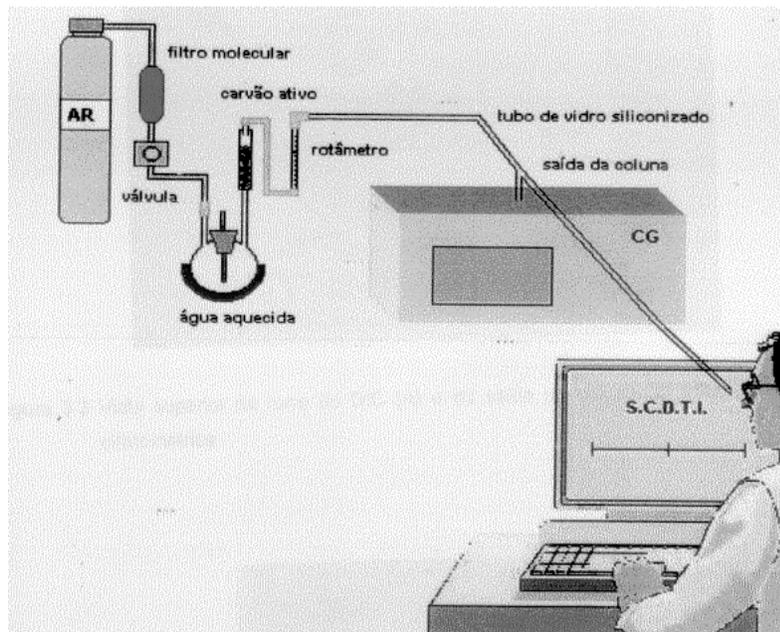
Você será solicitado a realizar testes sensoriais que descrevem amostras de óleos de fritura quanto ao odor. Esses testes não apresentam desconfortos ou riscos de qualquer

natureza. Caso consiga discriminar amostras e repetir os resultados, você será treinado e fará parte de uma equipe sensorial para a avaliação de óleos de fritura. Em caso negativo, sua participação se encerrará nas sessões iniciais.

Procedimento do teste que você participará:

Para a realização dos testes sensoriais de óleo de fritura, você necessitará avaliar os odores (compostos voláteis) que caracterizam as amostras e indicar a intensidade deles em uma escala de 10 cm (0 = nenhum, 10 = forte), por meio de um programa computacional específico. Assim, um equipamento de separação de compostos, denominado Cromatógrafo a Gás, vai separando os compostos voláteis presentes nas amostras, e colocando-os em um tubo coletor, que irá conduzi-los às suas narinas. Assim que você notar os odores, referentes a esses compostos voláteis, você deverá descrever o cheiro dos compostos voláteis para que a pesquisadora: caju, maçã, floral, cítrico, terra molhada, etc. Ao mesmo tempo, usando o mouse do computador, você deverá marcar na escala de 10 cm alocada na tela de um monitor computador, a intensidade do odor (0 = fraco, 10 = forte). Não há riscos previstos da inalação das amostras. Para que não causem fadiga olfativa, os compostos voláteis são misturados com ar filtrado e úmido, antes de serem conduzidos pelo tubo coletor ao seu nariz.

A Figura abaixo, mostra como a análise descrita ocorre.



Benefícios decorrentes da participação na pesquisa:

Sua participação como voluntário(a) auxiliará um projeto de pesquisa que visa levantar informações sobre os odores presentes em óleos de fritura. Indiretamente, você estará colaborando com dados para a regulamentação do descarte de óleos de fritura e na melhoria da qualidade de produto fritos comercializados no Brasil.

Período de participação:

O período de participação no projeto de pesquisa será inicialmente de 1 mês, podendo se estender a no máximo 6 meses. Neste período você será solicitado a comparecer entre 1 a 3 vezes por semana, no laboratório de Análise Sensorial do DEPAN na UNICAMP para as análises. A avaliação de cada amostra terá duração aproximada de 30 minutos. Num mesmo dia, poderão ser avaliadas uma amostra, com repetições. Seu nome será mantido em sigilo pelas pesquisadoras desse projeto.

Seu termo de consentimento poderá ser retirado a qualquer momento, ou seja, você poderá se retirar da pesquisa a qualquer momento, sem que isto leve à qualquer penalidade ou constrangimento.

Nome e Assinatura da pesquisadora:

APÊNDICE 2: Consentimento Esclarecido de Participação em Testes Sensoriais de Óleos de Fritura

Eu, _____, portador dos documentos de RG / CPF / n.º de prontuário / n.º de matrícula _____, abaixo assinado, após ler os esclarecimentos acima, concordo em participar do estudo: “Frituras e estado da arte para óleo de algodão e oleína de palma em produtos alimentícios cárneos empanados”, como sujeito. Fui devidamente informado e esclarecido pela pesquisadora _____ sobre a pesquisa, os procedimentos envolvidos, os riscos e benefícios decorrentes de minha participação. Foi-me garantido que posso retirar meu consentimento a qualquer momento, deixando de participar da pesquisa, sem que isto leve à qualquer penalidade ou interrupção do meu acompanhamento / assistência / tratamento.

Local e data: _____

Nome e Assinatura do sujeito ou responsável:

Presenciamos a solicitação de consentimento, esclarecimentos sobre a pesquisa e aceitação do sujeito em participar

Testemunhas (não ligadas à equipe de pesquisadoras):

1) Nome: _____

Assinatura: _____

2) Nome: _____

Assinatura: _____

CIBELE CRISTINA OSAWA

Curriculum vitae

julho, 2009

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Cibele Cristina Osawa

Local e data de nascimento: Santo André, São Paulo, 25/04/1978

Nacionalidade: brasileira

Sexo: feminino

Email: cibelesosawa@yahoo.com.br

2 FORMAÇÃO ESCOLAR E ACADÊMICA

2.1 EDUCAÇÃO SUPERIOR – PÓS GRADUAÇÃO

2005 Doutorado em Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

2003–05 Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

2002–03 Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

2.2 EDUCAÇÃO SUPERIOR – GRADUAÇÃO

1997-2001 Bacharel em Engenharia de Alimentos, Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

2.3 CURSOS DE EXTENSÃO

- 2009 “Curso Básico de Propriedade Intelectual para Gestores de Tecnologia”, Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e Agência de Inovação da Unicamp (Inova), Campinas, mar.
- 2007 “Boas Práticas na Manipulação de Alimentos”, Faculdade de Engenharia de Alimentos/Unicamp, Campinas, ago.
- 2007 Curso de Redação Avançada em Ciência e Tecnologia “Leitura e Escrita da Divulgação Científica”, módulo “Ciência, divulgação e linguagem”, curso à distância, maio a jul.
- 2007 Curso de Redação Avançada em Ciência e Tecnologia “Leitura e Escrita da Divulgação Científica”, módulo “Estilo, construção e versatilidade”, curso à distância, jan. a mar.
- 2006 “Oficina de Redação Unicamp 2006”, COMVEST/UNICAMP, Campinas, maio.
- 2006 “Produção de chocolates e derivados”, XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Florianópolis, out..
- 2003 “Desinibição para Falar em Público”, SENAC, Campinas, mar.
- 2003 “Prevenção e Combate a Incêndio”, FEA/UNICAMP, Campinas, nov.
- 2002 “Princípios de Processamento de Embutidos Cárneos”, CTC/ITAL, Campinas, abr.
- 2002 “Segurança e Saúde no Trabalho nas Micro e Pequenas Empresas”, Fundacentro, São Paulo, set.
- 2001 “Meio Ambiente e Cidadania”, IQ/Unicamp, Campinas, out.
- 2001 “Química dos Vinhos”, IQ/Unicamp, Campinas, out.
- 2000 “Brasil Pack Trends 2005 - Embalagem, Distribuição e Consumo”, CETEA/ITAL, Campinas, jun.
- 2000 “Curso 5S - A Ferramenta Japonesa Contra o Desperdício”, IQ/Unicamp, Campinas, ago.
- 2000 “Curso de Extensão de Qualidade”, FEA/Unicamp, Campinas, jun.

- 2000 “Curso sobre Desidratação de Frutas e Hortaliças”, Fruthotec/ITAL, Campinas, maio.
- 2000 “Métodos de Análise Microbiológica de Alimentos”, Microbiologia/ITAL, Campinas, ago./set.
- 2000 “Produtos *Diet e Light*”, Cereal Chocotec/ITAL, Campinas, jun.
- 2000 “Tecnologia de Fabricação de Produtos Drageados”, Cereal Chocotec/ITAL, Campinas, ago.
- 1998 “Curso de Extensão sobre Nutrição” – 17ª Semana de Engenharia de Alimentos, FEA/Unicamp, Campinas, jul.

2.4 ESTÁGIOS

- 2002-02 Estágio supervisionado, “*Laboratório de Certificação da Qualidade da Carne e Derivados*” do Centro de Tecnologia de Carnes/ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos), Campinas, jan. a maio.
- 2001-01 Estágio supervisionado, Sorvetes Slept Ind. e Com. Ltda (Doces Abelha Ltda), São Caetano do Sul, jul. a ago.
- 2000-01 Estágio supervisionado, Cereal Chocotec/ITAL, Campinas, mar. 2000 a fev. 2001.
- 1999-99 Estágio supervisionado, Fruthotec/ITAL, Campinas, mar. a jun.

2.5 BOLSAS DE ESTUDO

- 2005-2009 CNPq, Doutorado em Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- 2003-2005 Capes, Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

3 CONHECIMENTO DE LÍNGUAS ESTRANGEIRAS

Inglês – nível avançado

Espanhol – nível avançado

4 CONHECIMENTO DE INFORMÁTICA

Microsoft Word (editor de texto) – nível avançado

Excel (planilha de cálculo) – nível avançado

Power Point (apresentação de trabalhos) – nível avançado

Internet (usuário) – nível avançado

Autocad (desenho técnico) – nível intermediário

5 ATIVIDADES DOCENTES

5.1 CARGOS OCUPADOS

2007-07 Apoio à Docência Parcial sob supervisão (PED C), disciplina “TA 826 – Processos Tecnológicos IV”, Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

2006-06 Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Docência Plena – (PED, nível I), disciplina “TA 041 – Legislação e Segurança Industrial”, Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

5.2 PALESTRAS PROFERIDAS

2007 OSAWA, C. C. Riscos Ocupacionais. Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 8 maio.

2006 OSAWA, C. C. O que os(as) nutricionistas precisam saber sobre óleos e gorduras comestíveis para informar os pacientes: princípios básicos de legislação e rotulagem de alimentos; oxidação lipídica; armazenamento e tecnologia de fabricação. Enutri – Grupo de Estudos em Nutrição, The Royal Palm Plaza, Campinas, 6 jul.

- 2005 OSAWA, C. C. Monitoramento de óleo de fritura através de *kit* alternativo ao teste de p-anisidina. Simpósio Internacional Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras, Centro de Convenções CentroSul, Florianópolis, 22 set.
- 2005 OSAWA, C. C. O nadador de competição e relatos de sintomas, lesões e doenças relacionadas ao ambiente aquático: uma abordagem ocupacional. In: Conferência Latino-Americana de Saúde no Trabalho, Centro Fercomércio de Eventos, São Paulo, 10 out.

5.3 ORIENTAÇÕES DE PROJETOS

- 2009-09 AZAMBUJA, N. C. DE (Colaboradora); TITAN, C. (Gerente de Projetos). **Revisão bibliográfica de bala de coco para melhoria da vida-de-prateleira.** Projeto do GEPEA - Consultoria em Alimentos, Campinas.
- 2009-09 BLASI, L. (Colaboradora); SHINZATO, R. E. (Gerente de Projetos). **Revisão bibliográfica de brigadeiro.** Projeto do GEPEA - Consultoria em Alimentos, Campinas.
- 2008-09 MITIYUE, P. H. (Colaboradora); ARNOSTI, T. A. (Gerente de Projetos). **Revisão bibliográfica de pão de mel e trufas.** Projeto do GEPEA - Consultoria em Alimentos, Campinas.
- 2007-07 LIMA, D.B. (Colaboradora); GRILLO, S. L. M (Gerente de Projetos). **Análises em trufas.** Projeto do GEPEA - Consultoria em Alimentos, Campinas.
- 2007-07 LIMA, D.B. (Colaboradora); GRILLO, S. L. M (Gerente de Projetos). **Estudo de vida de prateleira em trufas.** Projeto do GEPEA - Consultoria em Alimentos, Campinas.

6 OUTRAS ATIVIDADES

6.1 REVISÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS

- 2007-07 Journal of Food Biochemistry.
- 2008-08 Cadernos Saúde Coletiva.
- 2008-08 Journal of the American Oil Chemists' Society.
- 2009-09 Journal of the Science of Food and Agriculture.

7 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- 2008 “IV Simpósio Ácidos Graxos e Saúde”. São Paulo: USP, 03 set.
- 2008 “III Simpósio Internacional: Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras”. Campinas: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 13 e 14 nov.
- 2008 “Workshop Tendências na Reformulação de Produtos Cárneos com Apelos para saudabilidade e Segurança”. Campinas: FEA/Unicamp, 03 dez.
- 2007 “Biocombustível no Brasil”, Fórum Permanente de Agronegócios. Campinas: CGU/CORI, 26 abr.
- 2007 “II Ciclo de Palestras sobre Segurança e Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratório”. Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos – DCA/FEA/UNICAMP, 20 a 22 mar.
- 2007 “XI Congresso Brasileiro de Nutrologia”. São Paulo: Associação Brasileira de Nutrologia, 12 a 14 set.
- 2007 “XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras”. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 12 a 14 nov.
- 2007 “LC/MS: A Nova Fronteira Analítica, Conceitos e Aplicações”. Campinas: Agilent Technologies Brasil, 30 mar.
- 2007 “III Simpósio sobre Ácidos Graxos e Saúde”. São Paulo: Universidade Cruzeiro do Sul, 23 e 24 mar.
- 2007 “3º Workshop PED (Programa de Estágio Docente)”. Campinas: Unicamp, 11 set.
- 2006 “1º Congresso de Extensão Universitária da UNICAMP”. Campinas: Pró-Reitoria de Extensão e Assuntos Comunitários da Unicamp, 05 a 07 dez.
- 2006 “XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos”. Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 8 a 11 out.
- 2006 “Educação Nutricional: Pesquisas e Intervenções”, Fórum Permanente de Agronegócios. Campinas: CGU/CORI, 26 out.

- 2006 V Semana de Pedagogia - “A Pedagogia e A(tua)ção”. Campinas: Centro Acadêmico de Pedagogia (CAP), gestão CAPagú – FE/Unicamp, 23 a 27 out.
- 2006 3º Seminário Nacional “O professor e a Leitura do Jornal”. Campinas: Grupo ALLE da Faculdade de Educação / Unicamp, 18 a 20 jul.
- 2006 “II Seminário sobre Contaminantes em Alimentos”. Campinas: Química/ITAL, 26 jun.
- 2005 “Conferência Latino-Americana de Saúde No Trabalho”. São Paulo: Associação Nacional de Medicina do Trabalho, 10 a 12 out.
- 2005 “5º Congresso Brasileiro de Atividade Física e Saúde”. Florianópolis: NuPAF / CDS / UFSC, 17 a 19 nov.
- 2005 “6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos: Ciência de Alimentos abrindo caminhos para o desenvolvimento científico, tecnológico e industrial”. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, 07 a 10 nov.
- 2005 “II Simpósio Internacional Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras”. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 22 e 23 set.
- 2003 “IV Encontro de Conscientização de Segurança em Laboratório”. Campinas: FEA/UNICAMP, 15 abr.
- 2003 “5º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos: desenvolvimento científico e tecnológico e a inovação na indústria de alimentos”. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, 03 a 06 nov.
- 2003 Simpósio Internacional “Tendências e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras”. Campinas: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras, 29 e 30 set.
- 2002 “Gestão de Excelência da Qualidade, Meio Ambiente e Sistemas Integrados”. São José dos Campos: Isonet (Treinamento Profissional e Assessoria Ltda.), 26 abr.
- 2001 “4º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos: alimentos para o século 21 - desafios e tendências para a América Latina”. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, 12 a 15 nov.
- 2000 “Brasil Segurança Alimentar: Aspectos Toxicológicos e de Legislação nos Estados Unidos da América do Norte”. Campinas: FEA/Unicamp, 16 ago.

- 2000 “Seminário Inovação Tecnológica e Competitividade na Indústria de Chocolates, Balas e Confeitos”. Campinas: Cereal Chocotec/ITAL, 22 nov.
- 2000 Seminário: "Propriedades Termofísicas Aplicadas na Garantia da Qualidade dos Alimentos". Campinas: Cereal Chocotec/ITAL, 04 e 05 abr.

7.1 ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

- 2001 Membro da Comissão Organizadora do “4º SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS: alimentos para o século 21 - desafios e tendências para a América Latina” – FEA/Unicamp.

8 TÍTULOS

- 2007 Diploma de Español como Lengua Extranjera: Nivel Superior (D.E.L.E. Superior), Ministerio de Educación y Ciencia, Instituto Cervantes, Madrid, 15 oct.
- 2004 First Certificate in English (FCE): English for speakers of other languages. University of Cambridge, UK, jun.
- 2003 TOEFL-ITP: 560 pontos. Educational Testing Service (ETS), 12 dec.
- 2003 Diploma Básico de Español (D.E.L.E. Básico, correspondiente al actual D.E.L.E. Intermedio), Ministerio de Educación y Ciencia, Instituto Cervantes, Madrid, 21 feb.
- 1998 Certificate of Achievement English Course, Richard Hugh Fisk Foundation, 9 dec.

9 FILIAÇÃO A ASSOCIAÇÕES DE CLASSE

- 2002 Conselho Regional de Engenharia, Arquitetura e Agronomia, São Paulo, 23 fev.

10 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

10.1 TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO, DISSERTAÇÕES E TESES

- 2009 **Estudo analítico e olfatométrico de óleo de algodão e oleína de palma utilizados em fritura de produtos cárneos.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. 202p.
- 2005 **Testes rápidos (*kits*) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. 403p.
- 2003 **Incidência de sintomas, doenças profissionais e doenças do trabalho em nadadores de competição da cidade de Campinas/SP.** Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho) – Universidade Estadual de Campinas. 76p.

10.2 ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS

- 2009 OSAWA, C. C.; FONTES, L. C. B.; MIRANDA, E. H. W.; CHANG, Y. K.; STEEL, C. J. Avaliação físico-química de bolo de chocolate com coberturas comestíveis à base de gelatina, ácido esteárico, amido modificado ou cera de carnaúba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 92-99.
- 2008 OSAWA, C. C.; FERRARI, C. C.; SIQUEIRA, P. B.; BRITO, C. A. K.; SANVIDO, G. B.; BOTELHO, A. P.; ALVES, L. R.; CARDOSO, C. F.; MOAIS, V. H. F.; MELO, L. L. M. M.; RIBEIRO, A. P. B.; BOLINI, H. M. A. Avaliação do perfil sensorial de chá light sabor pêssego. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28 (supl.), p. 102-108.
- 2008 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Evaluation of the quality of pet foods using fast techniques and official methods. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28 (supl.), p. 223-230.
- 2007 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. The use of fast methodologies (*kits*) in evaluating deep-frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 893-897 (DOI: 10.1007/s11746-007-1124-7).

- 2007 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Correlation between free fatty acids of vegetable oils evaluated by rapid tests and by the official method. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 6, p. 523-528 (DOI:10.1016/j.jfca.2007.02.002).
- 2007 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Determination of hydroperoxides in oils and fats using kits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 9, p. 1659–1666. Disponível em: <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jissue/114275747> (DOI: 10.1002/jsfa.2870).
- 2006 OSAWA, C. C. Trabalho “porco, perigoso e pesado” dos *dekasseguis* e incidência de doenças psíquicas. **Revista Physis**, v. 16, n. 1, p. 129-137. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0103-73312006000100010&lng=en&nrm=isso (DOI: 10.1590/s0103-73312006000100010).
- 2006 OSAWA, C. C.; ANDRIES JÚNIOR, O. Aspectos de saúde da equipe de natação da UNICAMP. **Revista Motriz**, v. 12, n. 2, p. 149-158. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/ib/efisica/motriz/revista.htm>.
- 2006 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Evaluación de ácidos grasos libres presentes en aceites vegetales a través de kits rápidos y técnica potenciométrica de detección. **Aceites y Grasas**, v. 1, n. 62, p. 158-163.
- 2006 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidación lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. **Aceites y Grasas**, v. 2, n. 63, p. 330-338.
- 2006 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Emprego do Fri-Check[®] na avaliação da qualidade de óleos/gorduras de fritura. **Revista Higiene Alimentar**, v. 20, n. 145, p. 73-79.
- 2006 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0100-40422006000300031&lng=en&nrm=isso (DOI: 10.1590/s0100-40422006000300031).
- 2005 OSAWA, C. C.; FELICIO, P. E. DE; GONÇALVES, L. A. G. Teste de TBA aplicado a carnes e derivados: métodos tradicionais, modificados e alternativos. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 655-663. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0100-

40422005000400019&lng=en&nrm=isso> (DOI: 10.1590/s0100-40422005000400019).

- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Nova ferramenta destinada ao monitoramento e à inspeção do descarte “in situ” de óleos e gorduras de fritura. **Revista Brasileira de Vigilância Sanitária**, v. 1, n. 2, p. 102-107. Disponível em: www.fsp.usp.br.
- 2003 OSAWA, C. C.; ANDRIES JÚNIOR, O. Incidência de sintomas, doenças profissionais e doenças do trabalho em nadadores de competição da cidade de Campinas, São Paulo. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 28, n. 107/108, p. 59-71. Disponível em: http://www.fundacentro.gov.br/rbso/rbso_home.asp?SD=RBSO&M=97/0.

10.3 RESUMOS DE DISSERTAÇÕES PUBLICADOS EM REVISTAS

- 2005 OSAWA, C. C. Testes rápidos (*kits*) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS. **Revista Analytica**, n. 16, p. 68-69.
- 2004 OSAWA, C. C. Incidência de sintomas, doenças profissionais e doenças do trabalho em nadadores de competição da cidade de Campinas/SP. **Revista Motriz**, v. 10, n. 3, p. 194.

10.4 ARTIGOS APROVADOS PARA PUBLICAÇÃO EM REVISTAS

- 2009 MIRANDA, E. H. W.; FONTES, L. C. B.; OSAWA, C. C.; STEEL, C. J. CHANG, Y. K.. A influência de coberturas comestíveis na aceitação sensorial e intenção de compra de bolos de chocolate. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Aprovado para publicação em: 3 jan. (doc. 11.4.2).

10.5 TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS (COMPLETOS)

- 2005 OSAWA, C. C. Nadadores de competição e incidência de sintomas, lesões e doenças relacionadas ao ambiente aquático. In: CONFERÊNCIA LATINO-AMERICANA DE SAÚDE NO TRABALHO, 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Nacional de Medicina do Trabalho. 1 CD ROM. Word for Windows. (doc. 11.6.6).
- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Avaliação da qualidade de pet food através de métodos rápidos (kits) e métodos oficiais. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES EM TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS, 2., 2005, Florianópolis. **Resumos...** Florianópolis: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras. 1 CD ROM. Word for Windows. (doc. 11.6.5).
- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Correlation between peroxide values of soybean and olive oils determined by fast methods and the modified AOCS official method. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GRASAS Y ACEITES, 11., 2005, Buenos Aires. **Proceedings....** Buenos Aires: Asociación Argentina de Grasas y Aceites. p. 144-146. (doc. 11.6.4).
- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Monitoramento de óleo de fritura através de *kit* alternativo ao teste de p-anisidina. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES EM TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS, 2., 2005, Florianópolis. **Resumos...** Florianópolis: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras. 1 CD ROM. Word for Windows. (doc. 11.6.3).
- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. New technology used in the peroxide evaluation of refined vegetable oils, lard and hydrogenated fats, compared to the AOCS official method. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GRASAS Y ACEITES, 11., 2005, Buenos Aires. **Proceedings....** Buenos Aires: Asociación Argentina de Grasas y Aceites. p. 141-143. (doc. 11.6.2).
- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S.; JUÁREZ, M. D. Nuevo método de detección de ácidos grasos libres de grasas y aceites, basado en titulación potenciométrica. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GRASAS Y ACEITES, 11., 2005, Buenos Aires. **Proceedings....** Buenos Aires: Asociación Argentina de Grasas y Aceites. p. 137-140. (doc. 11.6.1).

10.6 TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS (RESUMOS EXPANDIDOS)

- 2005 CARDOSO, I. B.; BERTAN, L. C.; OSAWA, C. C.; UCLÉS, J. R. S.; FERREIRA, R. E.; COLLARES, F. P.; STEEL, C. J. Morphology of native and acid modified legume starch granules determined by scanning electron microscopy. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 20., 2005, Águas de Lindóia. **Resumos...** Campinas: Brazilian Journal of Morphological Sciences, suplemento. p. 287-288.
- 2005 UCLÉS, J. R. S.; FERREIRA, R. E.; BERTAN, L. C.; CARDOSO, I. B.; OSAWA, C. C.; STEEL, C. J.; COLLARES, F. P. Scanning electron microscopy of root and tuber native and chemically modified starches. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 20., 2005, Águas de Lindóia. **Resumos...** Campinas: Brazilian Journal of Morphological Sciences, suplemento. p. 289.

10.7 TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS (RESUMOS)

- 2008 MENDES, F. M.; OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. G. Avaliação do descarte de óleos de fritura através de kits rápidos e determinação de isômeros trans, incorporação de óleo e perda de umidade em alimentos fritos. In: CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16, 2008, Campinas. **Resumos...** Campinas: Unicamp. Disponível em: <<http://www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xvicongresso/resumos/043309.pdf>>
- 2006 FONTES, L. C. B.; OSAWA, C. C.; WALTER, E. H. M.; STEEL, C. J.; CHANG, Y. K. Effect of biodegradable edible coatings on physical-chemical properties of chocolate pound cake. In: WORLD GRAINS SUMMIT: FOODS AND BEVERAGES, 2006, San Francisco. **Anais...** San Francisco: Program Book, p. 187.
- 2006 OSAWA, C. C.; FONTES, L. C. B.; MIRANDA, E. H. W.; CHANG, Y. K.; STEEL, C. J. Aceitação Sensorial de Bolo Sabor Chocolate Revestido com Coberturas Comestíveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 20, 2006, Curitiba. **Resumos...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2006 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. % FFA determination in crude, degummed and refined vegetable oils by kits and

- correlation with the “Potentiometric Method”. In: EURO FED LIPID CONGRESS: OILS, FATS AND LIPIDS FOR A HEALTHIER FUTURE. THE NEED FOR INTERDISCIPLINARY APPROACHES, 4, 2006. Madrid. **Anais...** Madrid: University of Madrid. p. 338. Disponível em: <<http://www.eurofedlipid.org/meetings/madrid/index.htm>>.
- 2006 OSAWA, C. C.; KUAYE, A. Y. Uso de recursos pedagógicos não convencionais na formação de engenheiros de alimentos. In: CONGRESSO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA DA UNICAMP. **Anais...** Campinas: Pró-Reitoria de Extensão e Assuntos Comunitários da Unicamp, 2006. p. 69.
- 2006 OSAWA, C. C.; MANHANI, M. R.; GONÇALVES, L. A. G.; POLLONIO, M. A. R. Avaliação da Extensão da Oxidação Lipídica através de Kits de Determinação de Malonaldeído e Alquenais em Lagarto (*M. semitendinosus*) Injetado com Extrato de Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 20, Curitiba. **Resumos...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2006. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2005 ALVES, L. R.; BOTELHO, A. P.; BRITO, C. A. K. DE; CARDOSO, C. F.; FERRARI, C. C.; MELO, L. L. M. M.; MORAIS, V. H. F.; OSAWA, C. C.; RIBEIRO, A. P. B.; SANVIDO, G. B.; SIQUEIRA, P. B.; BOLINI, H. Análise descritiva quantitativa de chá *light* sabor pêssego. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DE ALIMENTOS: CIÊNCIA DE ALIMENTOS ABRINDO CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E INDUSTRIAL, 6., 2005, Campinas. **Resumos...** Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2005 JUÁREZ, M. D.; OSAWA, C. C., SAMMAN, N., GONÇALVES, L. A. G. Evaluación de aceites usados en fritura por métodos rápidos no convencionales. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DE ALIMENTOS: CIÊNCIA DE ALIMENTOS ABRINDO CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E INDUSTRIAL, 6., 2005, Campinas. **Resumos...** Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2005 OSAWA, C. C.; ANDRIES JR., O. Estudo comparativo da incidência de lesões e doenças relacionadas ao meio aquático de dois grupos de nadadores: nadadores de competição x nadadores universitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ATIVIDADE FÍSICA E SAÚDE, 5., 2005, Florianópolis. **Anais...** Londrina: Suplemento da Revista Brasileira de Atividade Física & Saúde, v. 10, n. 1, p. 112.
- 2005 OSAWA, C. C.; BERTAN, L. C.; CARDOSO, I. B.; COLLARES, F. P.; STEEL, C. J. Acid modified starches from conventional and non-conventional

sources: pasting and texture properties. In: 2005 AACC INTERNATIONAL ANNUAL MEETING, 2005, Orlando. **Anais...** Orlando: 2005 AACC International Annual Meeting Program Book. p. 117.

- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G., GRIMALDI, R. Determinação de compostos polares totais presentes em óleos/gorduras de fritura, através de equipamento portátil. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DE ALIMENTOS: CIÊNCIA DE ALIMENTOS ABRINDO CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E INDUSTRIAL, 6., 2005, Campinas. **Resumos...** Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2005 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Correlação do teor de ácidos graxos livres de óleos vegetais e azeites de oliva avaliados por testes rápidos (*kits*) com os resultados obtidos pelo método oficial da AOCS. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DE ALIMENTOS: CIÊNCIA DE ALIMENTOS ABRINDO CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E INDUSTRIAL, 6., 2005, Campinas. **Resumos...** Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2005 SIQUEIRA, P. B.; SANVIDO, G. B.; RIBEIRO, A. P. B.; OSAWA, C. C.; MORAIS, V. H. F.; MELO, L. L. M. M.; FERRARI, C. C.; CARDOSO, C. F.; BRITO, C. A. K. DE; BOTELHO, A. P.; ALVES, L. R.; BOLINI, H. M. A. Testes de aceitação, intensidade de doçura e atitude de compra de chá gelado *light* sabor pêssego. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DE ALIMENTOS: CIÊNCIA DE ALIMENTOS ABRINDO CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO E INDUSTRIAL, 6., Campinas. **Resumos...** Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos, 2005. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2003 CASTILLO, M.; OSAWA, C. C.; RIBEIRO, A. P. B.; COUTINHO, C. DE M. Composição triglicéridica e determinação de tocoferóis presentes no óleo de linhaça (*Linum usitatissimum*). In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DE ALIMENTOS: DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO E A INOVAÇÃO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS, 5., 2003, Campinas. **Resumos...** Campinas: Departamento de Ciência de Alimentos. 1 CD ROM. Word for Windows.
- 2003 OSAWA, C. C.; COUTINHO, C. DE M.; RIBEIRO, A. P. B.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI R. Extração e refino do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum*) e avaliação das características de qualidade e estabilidade oxidativa. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL “TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES EM TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS”, 1., 2003,

Campinas. **Resumos...** Campinas: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras. 1 CD ROM. Word for Windows.

- 2003 OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R.; MELO, L. DE. Resultados preliminares de novos estudos do sistema Diamed F.A.T.S. na determinação do índice de peróxidos (PV) e ácidos graxos livres (AGL) de óleos refinados, óleos degomados e azeites de oliva. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL “TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES EM TECNOLOGIA DE ÓLEOS E GORDURAS”, 1., 2003, Campinas. **Resumos...** Campinas: Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras. 1 CD ROM. Word for Windows.