



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

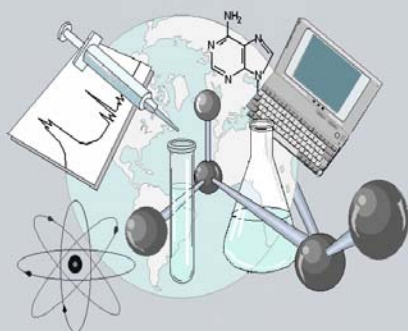
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INSTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE SOJA
SUBMETIDO À FRITURA DE ALIMENTOS
CONGELADOS**

Tese apresentada por
Ailey Aparecida Coelho Tanamati
ao Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

CE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, DEZEMBRO/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Ailey Aparecida Coelho Tanamati**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 15 de dezembro de 2008.

COMISSÃO JULGADORA:

.....
Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer
PRESIDENTE - DQI/UEM

.....
Prof. Dr. Nilson Evelázio de Souza
MEMBRO - DQI/UEM

.....
Prof. Dr. Makoto Matsushita
MEMBRO - DQI/UEM

.....
Prof. Dr. Rodrigo Ramos Catharino
MEMBRO - UNICAMP

.....
Profa. Dra. Elza Iouko Ida
MEMBRO - UEL

T161 Tanamati, Ailey Aparecida Coelho
Instabilidade oxidativa do óleo de soja submetido à fritura de alimentos congelados./
Ailey Aparecida Coelho Tanamati.-- Maringá : UEM, 2008.
102 f.: il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer

Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá. Curso de Pós-Graduação em Química. Maringá, 2008.

1.Cromatografia a gás. 2. Termoxidação-óleo de soja. 3. Óleo de fritura.
I.Visentaine, Jesuí Vergílior II. Universidade Estadual de Maringá. III.Título.

CDD 543.85

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ailey Aparecida Coelho Tanamati

INSTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE SOJA SUBMETIDO

À FRITURA DE ALIMENTOS CONGELADOS

Tese para obtenção do grau de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer

MARINGÁ, 2008

LINHA DE PESQUISA

QUÍMICA DE ALIMENTOS



**“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa alto
para alcançar a sabedoria”.
(Santo Agostinho)**

**“Se te sentares a descansar à beira do caminho,
vira-te de frente para a parte que te falta andar,
de costas para a parte que já andaste.”
(Provérbio chinês)**

**Meu amor e minha vida, aos meus filhos
Gustavo e Gabriel.**

**Meu amor e meu companheirismo,
ao meu esposo Augusto.**

**Meu amor e minha gratidão, ao meu
pai Aldo e minha mãe Ana.**

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar presente em todos os momentos de minha existência.

Ao Departamento de Química, em especial ao Programa de Pós-graduação, pelos conhecimentos adquiridos neste curso.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão, em especial aos professores da Coordenação de Alimentos, pelo apoio.

Ao CNPQ e ANVISA pelo suporte financeiro.

Ao Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer pela orientação, oportunidade de crescimento profissional e confiança depositada.

Ao Prof. Dr. Nilson Evelázio de Souza e Prof^a Dra. Helena Shizuko Nakatani pelas sugestões no trabalho e conhecimentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Makoto Matsushita por sua prestatividade, auxílio no cromatógrafo, sugestões no trabalho e conhecimentos compartilhados.

Ao meu esposo, Augusto pelo presença, apoio e sugestões no trabalho.

À minha família, pelo carinho, incentivo e paciência.

À minha irmã Tânia e meu cunhado Arnaldo, pelo carinho da hospitalidade, convívio, sugestões e ajuda no trabalho.

Ao Prof. Dr. Charles Charles Windson Isidoro Haminiuk pelo auxílio na tradução.

Aos funcionários da UEM: Dirceu, André, Ariovaldo, Airton, Ana, Ivânia, Adriana, Claudemir e Cristina pelos préstimos.

À amiga Maria Cristina pelo carinho e incansável apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação: Adriana, Ivane, Julliana, Rúbia, Sônia, Vanessa, Clayton e Ricardo pela amizade e conhecimento compartilhado.

Aos amigos do laboratório: Paula, Juliana, Marcela, Ana Carolina, Joana, Elton, Deoclécio, João, Jhony, Alberto, Natália e Alexandro pelo convívio e amizade.

E a todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Características Gerais dos Óleos e Gorduras.....	4
2.2. Óleos Vegetais.....	5
2.3. Degradação Térmica dos Óleos Vegetais.....	7
2.3.1. Refino de óleos vegetais	7
2.3.2. Fritura por imersão	8
2.4. Reações de Hidrólise, Oxidação e Polimerização.....	11
2.4.1. Reações de hidrólise	11
2.4.2. Oxidação térmica.....	12
2.4.3. Polimerização	14
2.5. Aspectos Gerais dos Ácidos Graxos <i>Trans</i>	15
2.6. Métodos para avaliar as alterações oxidativas no meio de fritura.....	18
2.6.1. Composição em ácidos graxos.....	19
2.6.1.1. Padronização interna	20
2.6.1.2. Fator resposta.....	21
2.6.1.3. Espectrofotometria no infravermelho	21
2.6.2. Índice de peróxido	22
2.6.3. Espectrofotometria no ultravioleta	23
2.6.4. Índice de acidez.....	24
2.6.5. Compostos polares totais	25

3. OBJETIVOS.....	26
3.1. Objetivo Geral	26
3.2. Objetivos Específicos	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Amostragem.....	28
4.2. Processo de Fritura e Aquecimento	28
4.3. Determinações Analíticas.....	29
4.3.1. Composição centesimal dos produtos	29
4.4. Análise da qualidade do óleo	30
4.4.1. Índice de acidez.....	30
4.4.2. Índice de peróxido	30
4.4.3. Extinção específica por absorção na região do ultravioleta.....	31
4.4.4. Compostos polares totais	32
4.5. Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos	33
4.6. Análise Cromatográfica	34
4.7. Identificação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos	34
4.8. Avaliação da Resposta do Detector de Ionização de Chama	35
4.9. Quantificação	35
4.10. Limite de Quantificação e Detecção.....	36
4.11. Análise dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos por Espectrofotometria no Infravermelho	36
4.12. Análise Estatística	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. Composição Centesimal dos Produtos <i>In Natura</i>	38
5.2. Umidade nos Produtos Fritos.....	40
5.3. Teor de Lipídios Totais nos Produtos Fritos.....	41
5.4. Parâmetros Físico-químicos de Qualidade dos Óleos	43

5.4.1. Óleo submetido a aquecimentos seqüenciais	43
5.4.2. Óleos submetidos às frituras seqüenciais	47
5.5. Análise Cromatográfica	52
5.5.1. Identificação e quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos.....	52
5.5.2. Ácidos graxos no óleo submetido ao aquecimento.....	54
5.5.3. Ácidos graxos nos produtos de origem animal e óleos de fritura .	56
5.5.4. Ácidos graxos nos produtos de origem vegetal e óleos de fritura	66
5.6. Espectrofotometria no Infravermelho	73
5.6.1. Confirmação da presença de ácidos graxos <i>trans</i> na batata	73
5.6.2. Confirmação da presença de ácidos graxos <i>trans</i> no óleo de fritura.....	75
6. CONCLUSÕES.....	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS	93

LISTA DE ABREVIATURAS

AA - ácido araquidônico
AG - ácidos graxos
AGS - ácidos graxos saturados
AGI - ácidos graxos insaturados
AGMI - ácidos graxos monoinsaturados
AGPI - ácidos graxos poliinsaturados
AGT - ácidos graxos *trans*
CC - cromatografia clássica em coluna
CG - cromatografia a gás
CPT - compostos polares totais
DC - dienos conjugados
DHA - ácido docosahexanóico
DIC - detector de ionização de chama
 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ - extinção específica
CEC - comprimento equivalente de cadeia
EMAGs - ésteres metílicos de ácidos graxos
EPA - ácido eicosapentanóico
FCE - correção empírico
FCT - fator de correção teórico
IA - índice de acidez
IP - índice de peróxido
LA - ácido linoléico
LNA – ácido alfa-linolênico
TG - triacilglicerol
TC - trienos conjugados
OSR - óleo de soja refinado
EF - empanado de frango
HB - hambúrguer bovino
HP - hambúrguer de peixe
MP - mandioca palito
BP- batata palito pré-frita

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de um triacilglicerol (R_1 , R_2 , R_3 = são unidades de ácidos graxos, podendo ser iguais ou diferentes) (fonte: Allinger).....	4
Figura 2. Reações físico-químicas no óleo ou gordura durante o processo de fritura (fonte: Akoh e Min, 1997).....	9
Figura 3. Alterações físico-químicas nos óleos e gorduras durante o processo de fritura (fonte: Akoh e Min, 1997).....	10
Figura 4. Reação de hidrólise do triacilglicerol (fonte: Lawson, 1999).....	11
Figura 5. Etapas de iniciação, propagação e terminação da oxidação térmica do ácido linoléico (18:2 n-6) (fonte: Choe e Min, 2007).....	13
Figura 6. Formação de polímero acíclico do ácido oléico (18:1 n-9) durante o processo de fritura (fonte: Choe e Min, 2007).....	15
Figura 7. Estrutura dos isômeros <i>cis</i> (ácido oléico) e <i>trans</i> (ácido elaídico) (fonte: Akoh e Min, 1997).....	16
Figura 8. Equações das reações de oxidação e redução na titulação iodométrica (fonte: Jeffery, Basset, Mendham e Denney, 1992).....	22
Figura 9. Teor de umidade (%) nos produtos empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP), em função do número de frituras.....	40
Figura 10. Teor de lipídios totais (%) nos produtos, empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP), em função do número de frituras.....	42
Figura 11. Correlação entre os compostos polares totais determinados por meio de cromatografia clássica em coluna e analisador Testo 265.....	46
Figura 12. Espectros no infravermelho dos ésteres metílicos dos ácidos graxos: (a) batata in natura; (b) batata após a fritura número 5.....	74
Figura 13. Espectros no infravermelho dos ésteres metílicos dos ácidos graxos: (a) óleo original; (b) óleo após a fritura número 2; (c) óleo após a fritura número 5.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo ..	6
Tabela 2. Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de soja	7
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos no óleo de soja original e submetidos a aquecimentos seqüenciais (branco).....	43
Tabela 4. Valores do comprimento equivalente de cadeia (CEC) calculados a partir do tempo de retenção corrigido de ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo soja refinado, padrão e literatura.	53
Tabela 5. Fator de resposta em relação ao tricosanoato de metila (23:0).	54
Tabela 6. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos em função do número de aquecimentos (branco).....	55
Tabela 7. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nos empanados de frango.	57
Tabela 8. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nos hambúrgueres bovinos.....	58
Tabela 9. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nos hambúrgueres de peixe.....	59
Tabela 10. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos das frituras dos empanados de frango.....	63
Tabela 11. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos das frituras dos hambúrgueres bovino.....	64
Tabela 12. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos das frituras dos hambúrgueres de peixe.....	65
Tabela 13. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nas mandiocas palito.	67
Tabela 14. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos de fritura da mandioca palito.	69
Tabela 15. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nas batatas palito.....	70
Tabela 16. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos de fritura de batata palito pré-frita.	72

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar o estado de degradação do óleo de soja refinado (OSR), utilizado em cinco processos domésticos de fritura, onde foram fritos separadamente, empanados de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP). Foram observadas diferenças significativas ($P < 0,05$) entre os valores da composição centesimal descrita nos rótulos e determinadas experimentalmente para alguns produtos estudados. As reações de hidrólise, nos óleos de fritura, foram acompanhadas pelo aumento do índice de acidez (IA), atingindo 0,51 mg KOH/g. As reações termoxidativas, nos óleos de fritura, foram monitoradas por meio de índice de acidez (IP) com o máximo de 13,81 meq O_2 /kg, determinação da extinção específica ($E_{1cm}^{1\%}$) a 232 nm e 270 nm, alcançando 13,76% e 5,72%, respectivamente. O teor de compostos polares totais (CPT) foi determinado utilizando de cromatografia clássica em coluna (CC) e o instrumento analisador Testo 265, atingindo 11,23 e 22,5%, respectivamente, com correlação desejável entre os dois métodos. Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) foram separados por cromatografia a gás (CG), identificados a partir dos valores do comprimento equivalente da cadeia (CEC), obtidos pelo uso da coluna Carbowax 20M, com isoterma de 200°C e comparação com tempo de retenção de padrões e valores da literatura. A quantificação dos ácidos graxos (AG), dos produtos e dos óleos de fritura, foi realizada utilizando o tricosanoato de metila (23:0), como padrão interno. A verificação da otimização do detector de ionização de chama (DIC) foi avaliada pelos fatores de resposta de ácidos graxos saturados e insaturados. Após análise comparativa, entre o fator de correção experimental (FCE) e o fator de correção teórico (FCT), os resultados indicaram o uso do FCT dos EMAGs para expressão da concentração em massa dos AG, com maior precisão. Apenas na mandioca *in natura* não foi verificada a presença de ácidos graxos *trans* (AGT). A transferência lipídica alterou a composição em AG, provocando acréscimo de AGT nos óleo de fritura e incorporação nos produtos fritos. Dentre os produtos

fritos a maior quantidade de AGT foi encontrada na BP (545,06 mg/100 g). A concentração de AGT nos óleos de fritura variou de 9,25 a 29,00 mg/g de óleo. Ocorreu aumento, dos AGT e a redução de AG essenciais, com diferença significativa ($P < 0,05$), no óleo com o número de aquecimento, mesmo na ausência de qualquer alimento. Foi confirmada, por espectrofotometria no infravermelho, a presença de AGT na BP e seus respectivos óleos de fritura. De maneira geral, os resultados indicaram a transferência de AG entre o óleo de fritura e os alimentos, geração de AGT durante as frituras e alterações negativas dos diversos parâmetros físico-químicos analisados. Desta forma, recomenda-se aos consumidores, evitar a reutilização de óleos vegetais de soja nos processos de fritura.

Palavras-chave: Termoxidação do óleo de soja; Óleo de fritura; Cromatografia a gás.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the degradation state of refined soybean oil (RSO), by the application of five domestic frying processes using (individually): chicken nuggets (CN), bovine hamburger (BH), fish hamburger (FH), cassava sticks (CS), potato sticks (PS). Differences between the values of centesimal composition were observed, identified on label and experimentally determined for some studied products. The hydrolysis reaction on frying oils showed an increase on acidity index (AI), reaching 0.51 mg KOH/g. The thermal-oxidative reactions on frying oils were monitored through peroxide value (PV) with a maximum of 13.81 meq O₂/Kg, determination of specific extinction ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) on 232 nm and 270 nm, reaching 13.76% and 5.72%, respectively. The amount of total polar compounds (TPC) was assayed with a chromatographic column (CC) and the analyzer Testo 265 device, reaching 11.23 and 22.50%, respectively, with satisfactory correlation between the two methods. The methyl esters from fatty acids (FAME) were separated by gas chromatography, identified by the equivalent chain length (ECL), obtained by a Carbowax 20M column, with isotherm of 200°C and comparison with the standard retention time and literature values. The fatty acids (FA) quantification of the products and frying oils was performed using methyl tricosanoate (23:0) as standard. The optimization process of the flame ionization detector (FID) was evaluated by the response factors of the unsaturated and saturated fatty acids. After a comparative analysis between the empiric correction factor (ECF) and theoretical correction factor (TCF), the results indicated the use of FCT of FAME for the expression of FA mass concentration with high precision. Only in fresh cassava, the presence of *trans* fatty acids (TFA) was not verified. The lipid transfer altered the FA composition, causing an increase on TFA on the frying oils and incorporation on the fried products. Among the fried products the highest amount of TFA was found on PS (545.06 mg/100 g). The TFA concentration on frying oils ranged from 9.25 to 29.00 mg/g of oil. An increase on TFA and a decrease on essential FA of the oil was found with the consecutive heating cycles, even in food absence. The presence of TFA on BS and its respective frying oils was confirmed by infrared espectrophotometry.

Thus, the results indicated the FA transference in the frying oils and the foods, the appearance of TFA during the frying process and negative alterations of the physical-chemical parameters analyzed. It is recommended to the consumers to avoid the reuse of vegetable soybean oils on frying processes.

Key words: Termoxidation of soybean oil; Frying oil; Gas chromatography

1. INTRODUÇÃO

A fritura é uma prática utilizada há, aproximadamente, seis séculos pelos chineses, no cozimento dos alimentos. Esta é uma técnica de desidratação de alimentos, que usa óleos ou gorduras como meio de transferência de calor. A fritura por imersão tornou-se popular, sendo uma das técnicas mais empregadas pelas indústrias, lanchonetes, restaurantes e ambientes domésticos no preparo dos alimentos (O' Brien, 1998).

A propagação do uso da fritura por imersão, como método de cocção dos alimentos, deve-se a fatores como: rapidez, simplicidade do processo, conservação dos alimentos, alterações nos hábitos alimentares e, principalmente aceitação dos alimentos fritos. O processo de fritura desenvolve características de odor, sabor, cor e textura que tornam os alimentos mais atraentes para o consumo (Cella, Regitano-D'Arce e Spoto, 2002).

Durante o processo de fritura ocorre, simultaneamente, transferência de calor e massa, entre o alimento e o óleo ou gordura. Algumas condições do processo, qualidade do meio de fritura e características do alimento, influenciam diretamente na quantidade de óleo ou gordura absorvida pelo alimento. Portanto, o meio utilizado como transferência de calor torna-se um ingrediente do produto (Rajkumar, Moreira e Barrufet, 2003).

Uma série de reações complexas, durante o processo de fritura, provoca alterações irreversíveis na estrutura de óleos e gorduras. Estas modificações devem-se principalmente: à umidade do alimento, que provoca reações hidrolíticas da molécula do triacilglicerol (TG); ao oxigênio do ar, que entra em contato com o alimento através da superfície do recipiente, levando às reações de oxidação e, à temperatura, aproximadamente 180°C, que provoca alterações térmicas (Choe e Min, 2007).

O tipo de óleo ou gordura utilizado no processo de fritura influencia, diretamente, no nível de alteração da composição. Óleos vegetais que apresentam grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI) são mais suscetíveis às reações oxidativas do que os óleos e ou gorduras que

possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados (AGS) (Lolos, Oreopoulou e Tzia, 1999).

O nível de alteração da composição de óleos e gorduras de fritura também depende do tempo de fritura, pois quanto mais prolongado o período de utilização maior será a degradação e, da presença da luz e metais que agem como catalisadores das reações de oxidação (Sanibal e Mancini, 2002).

As reações hidrolíticas, da molécula do TG, produzem diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol e ácidos graxos livres. Já as reações termoxidativas levam à formação de peróxidos, hidroperóxidos (isoméricos *cis* e *trans*), dienos e trienos conjugados, alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos, epóxi ácidos, hidroxiácidos, triacilgliceróis dimerizados e polimerizados e substâncias cíclicas (Seppanen e Csallany, 2002). A literatura cita a identificação de mais de 400 compostos diferentes da degradação de óleos e gorduras de fritura (Corsini, Jorge, Miguel e Vicente 2008).

A presença destes produtos de degradação provoca modificações físicas, no meio de fritura, que são visíveis, como escurecimento, aumento da viscosidade, formação de espuma e fumaça. Essas transformações afetam as características sensoriais do óleo em uso e influenciam na aceitabilidade do produto frito. Além disso, estas substâncias alteram as características nutricionais do produto e, a ingestão prolongada e continuada, causa efeitos tóxicos como irritação gastrointestinal, inibição de enzimas, destruição de vitaminas, carcinogênese e doenças cardiovasculares (Dobarganes e Perez-Camino, 1988; Takeoka, Full e Dao, 1997).

Devido à diversidade de compostos produzidos, existe grande variedade de métodos analíticos utilizados na avaliação da qualidade dos óleos e gorduras de fritura (Paul e Mittal, 1996). Mesmo que, alguns pesquisadores recomendem a avaliação dos compostos polares totais (CPT), não há um consenso no meio científico, quanto ao emprego de apenas um método para monitoramento da qualidade de óleos e gorduras de fritura. Já os métodos clássicos, como os índices de acidez (IA) e de peróxidos (IP), mesmo sendo considerados ineficientes, são utilizados para este fim. Dentre as técnicas instrumentais mais empregadas na análise da composição em ácidos graxos (AG) de óleos e gorduras de fritura, encontra-se a cromatografia a gás (CG)

(Kazemi, Wang, Ngadi e Prasher, 2005; Innawong, Mallikarjunan, Irudayaraj e Marcy, 2004; Rosenfeld, 2002).

O Brasil não apresenta legislação específica que regulamente o descarte de óleos e gorduras de fritura. A Associação de Defesa do Consumidor realizou uma mobilização, junto à Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), para a criação de uma norma brasileira sobre utilização e descarte de óleos e gorduras de fritura, com a divulgação de um informe técnico determina que: a quantidade de ácidos graxos livres não seja superior a 0,9%; o teor de compostos polares não seja superior a 25% e, os valores de ácido alfa-linolênico presentes no óleo/gordura não ultrapassem o limite de 2% (ANVISA, 2004).

Tais circunstâncias levaram ao desenvolvimento deste trabalho, o qual teve como objetivo principal avaliar, por meio de análises físico-químicas e instrumentais de cromatografia a gás e espectrofotometria no ultravioleta infravermelho, o nível de degradação do óleo de soja refinado, utilizado em sucessivas frituras domésticas de alimentos congelados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Características Gerais dos Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas, de origem biológica, formados predominantemente por moléculas de triacilgliceróis (TG) (Figura 1), as quais são ésteres constituídos de glicerol e ácidos graxos (AG). As propriedades físico-químicas e biológicas, dos óleos e gorduras, são dependentes da estrutura e distribuição dos AG presentes nas moléculas do TG (Solomons e Fryhle, 2002).

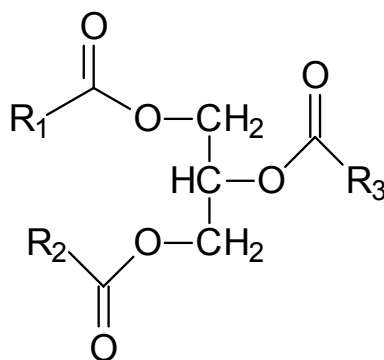


Figura 1. Molécula de um triacilglicerol (R_1 , R_2 , R_3 = são unidades de ácidos graxos, podendo ser iguais ou diferentes) (fonte: Allinger)

A diferença entre óleos e gorduras refere-se ao estado físico destes compostos à temperatura ambiente. O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA, resolução nº 20/77) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (Visentainer e Franco, 2006).

Os AG naturais apresentam, normalmente, números pares de átomos de carbonos e cadeias não-ramificadas, exceção feita aos ácidos graxos bacterianos, como os das bactérias do rúmen, que são ímpares e ramificados. As cadeias de carbono podem ou não apresentar insaturações e, segundo este critério, os AG são classificados em: saturados (AGS), não apresentam insaturações; monoinsaturado (AGMI), quando apresentam uma insaturação e

poliinsaturado (AGPI) quando apresentam duas ou mais insaturações (Fennema, 2000).

As propriedades físico-químicas dos AG são dependentes da estrutura da cadeia carbônica que são formados. Como a dupla ligação impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, ela determina a formação de dois segmentos na cadeia hidrocarbonada, os quais podem situar-se do mesmo lado (configuração *cis*), gerando uma cadeia fortemente dobrada, com ângulo de ligação de 30 graus para cada dupla presente. Já os AGS apresentam estrutura flexível, linear e em estado de menor energia que os ácidos graxos insaturados (AGI). A conformação dos AGS permite maior interação entre as moléculas, com isso apresentam maior ponto de fusão do que os AGI. A presença de insaturações na cadeia carbônica dos AG pode levar a formação de isômeros *cis* ou *trans* (Curi, Pompéia, Miyasaka e Procopio, 2002).

A ocorrência de insaturações *trans*, nos AGI, promove um aumento na linearidade da cadeia carbônica, favorecendo a ocorrência de interações intermoleculares que tornam as suas propriedades físicas semelhantes à dos AGS. Como consequência, há um aumento no ponto de fusão, quando uma insaturação *cis* é convertida em *trans* (Allinger *et al.*, 1976).

As moléculas que apresentam configurações *cis* têm maior energia livre do que a *trans*, devido à tensão estérica presente na estrutura. Entretanto, as duplas ligações presentes nos AG que compõem os lipídios naturais, ocorrem preferencialmente, na forma *cis*. Este comportamento pode ser melhor compreendido ao considerar os AG, como importantes constituintes das membranas celulares (Sommerfeld, 1983).

2.2. Óleos Vegetais

Algumas sementes, polpas de frutos e germes de alguns cereais, são as fontes mais importantes de óleos. A Tabela 1 apresenta os principais vegetais oleaginosos utilizados como fonte de óleos e seu respectivo conteúdo de óleo.

Os óleos vegetais brutos e refinados, apresentam cerca de 5% e 2%, respectivamente de componentes não-glicerídios. Alguns exemplos destes compostos são os fosfatídios, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, tocoferóis,

lactonas e metilcetonas. Aproximadamente 95% ou mais, dos componentes dos óleos, encontram-se sob a forma de TG. Os óleos vegetais são ricos em AGMI e AGPI, ao contrário das gorduras de origem animal, que são ricas em ácidos graxos saturados (Quinteiro e Vianni, 1995).

Tabela 1. Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo

Vegetais oleaginosos	Conteúdo de óleo (%)
Coco	65-68
Palma	45-50
Amendoim	45-50
Canola	40-45
Girassol	35-45
Oliva	15-35
Algodão	18-20
Soja	18-20
Milho	3,1-5,7

Fonte: O'Brien, Farr e Wan, 2000.

As propriedades físicas dos óleos vegetais variam, mesmo que apresentem composição semelhante em AG. As alterações ocorrem devido às diferenças na proporção dos AG e, conseqüentemente, da estrutura do TG. A variação nas quantidades de AG, na mesma espécie vegetal, depende de fatores como: condições climáticas do cultivo, tipo de solo, estação do ano, maturidade, saúde e variações genéticas da planta e ainda, condições microbiológicas das sementes (O'Brien, 1998).

O consumo mundial do óleo de soja, no ano de 2006, foi de 29%, perdendo apenas para o óleo de palma, 31%. O terceiro colocado, com 8% do consumo, ficou o óleo de girassol. Aproximadamente, 30% do óleo bruto nacional são utilizados pela indústria de alimentos, para obtenção de produtos como maioneses e gorduras e, o restante torna-se óleo refinado. No Brasil, praticamente 90% dos óleos vegetais consumidos nos lares brasileiros são de óleo de soja (ABIOVE, 2008).

O óleo de soja é obtido de sementes de *Glycine max* (L.), através de processos tecnológicos adequados e, passando pelo processo de refino, para o consumo humano. O óleo de soja refinado deve apresentar, dentre outros, cor,

sabor e odor característicos, índice de acidez 0,3 g de ácido oléico /100 g, índice de peróxido 10 meq O₂/kg e, composição em ácidos graxos conforme a Tabela 2 (ANVISA, 1999).

Tabela 2. Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de soja

Ácido graxo	Nomenclatura usual	Porcentagem
14:0	Ácido mirístico	0,1 - 0,5
16:0	Ácido palmítico	7,0 - 14,0
16:1n-7	Ácido palmitoléico	0,1 - 0,5
18:0	Ácido esteárico	1,4 - 5,5
18:1n-9	Ácido oléico	19,0 - 30,0
18:2n-6	Ácido linoléico	44,0 - 62,0
18:3n-3	Ácido alfa-linolênico	4,0 - 11,0
20:0	Ácido araquídico	0,3 - 1,0
C 22:0	Ácido behênico	0,3 - 0,5

Fonte: (ANVISA, 1999)

Além de exercer outras funções biológicas, o óleo de soja é fonte de ácidos graxos essenciais, linoléico (18:2n-6, LA) e alfa-linolênico (18:3n-3, LNA). A partir destes ácidos são sintetizados os ácidos: araquidônico (20:4n-6, AA), eicosapentanoico (20:5n-3, EPA) e docosahexanoico (22:6n-3, DHA), que dão origem aos eicosanóides (prostaglandinas, leucotrienos e tromboxanos), compostos que desencadeiam ampla faixa de respostas fisiológicas (Youdim, Martin e Joseph, 2000).

2.3. Degradação Térmica dos Óleos Vegetais

Nesta revisão, serão abordadas as degradações térmicas dos óleos vegetais através do processo de refino e de fritura por imersão.

2.3.1. Refino de óleos vegetais

A grande maioria dos óleos vegetais destinados ao consumo humano é submetida ao processo de refino. Este procedimento tem objetivos de melhorar aparência, odor e sabor através da remoção do óleo bruto de substâncias como: ácidos graxos livres, fosfolipídios, proteínas, carboidratos, clorofilas,

xantofilas, carotenóides, sais inorgânicos, metais, produtos de oxidação e outros componentes (Fennema, 2000).

As etapas de refino compreendem a degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. O aquecimento aplicado nas etapas que antecedem a desodorização, geralmente, emprega temperaturas entre 60 e 110°C. Entretanto, na etapa de desodorização que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis, como resíduos de solvente e substâncias de baixa massa molecular, a temperatura varia de 180 a 270°C (Moretto e Fett, 1998). O emprego de temperaturas elevadas, nesta última etapa, leva à formação de ácidos graxos *trans* (AGT) nos óleos vegetais refinados (Karabulut, Kayahan e Yaprak, 2003; Tasan e Demirci, 2003).

2.3.2. Fritura por imersão

A fritura por imersão é um método muito antigo e popular de preparo de alimentos. É uma técnica muito empregada pelas indústrias, estabelecimentos comerciais e ambientes domésticos, no preparo de alimentos. O processo de fritura por imersão consiste em mergulhar o alimento em banho de óleo ou gordura quente que está contido num recipiente (Lawson, 1994).

As principais características desta técnica de preparo dos alimentos são: a alta temperatura e a rápida transferência de calor. O tempo do processo depende, principalmente, da temperatura do meio de fritura e do tipo de alimento. O contato direto, entre o meio de fritura e o alimento, faz com que este processo seja mais eficiente que o cozimento por ar quente em fornos e mais rápido que o cozimento em água. Outro fato relevante é que, a fritura desenvolve características de odor, sabor, cor e textura que tornam os alimentos mais atraentes para o consumo humano (Ngadi, Li e Oluka, 2007).

Existem dois tipos de fritura por imersão: contínua e descontínua. A fritura contínua é utilizada, principalmente, pelo mercado industrial de grande porte. O fritador contínuo deve ser constantemente alimentado com óleo novo, de forma a manter a temperatura entre 180°C e 190°C. A fritura descontínua é caracterizada por ciclos de aquecimento e resfriamento do óleo. É utilizada em

ambientes domésticos, lanchonetes, restaurantes, pastelarias e empresas de pequeno porte (Sanibal e Mancini-Filho, 2002).

Apesar das vantagens, em se preparar os alimentos através da fritura, esse processo provoca uma série de reações complexas no meio de fritura, como a formação de substâncias que modificam as qualidades funcionais e nutricionais dos alimentos fritos (Jorge, Soares, Lunardi e Malacrida, 2005).

Na Figura 2, estão demonstrados os agentes que, alimento e meio de fritura, ficam expostos durante o processo de cozimento. As reações de degradação ocorrem, principalmente, devido à ação de três agentes: a umidade, a presença de oxigênio e a temperatura. Esses agentes levam às reações de hidrólise, oxidação e polimerização de óleos e gordura de fritura. Parte dos constituintes do alimento, principalmente, água, lipídios, carboidratos e proteínas são transferidos para o meio de fritura (Akoh e Min, 1997).

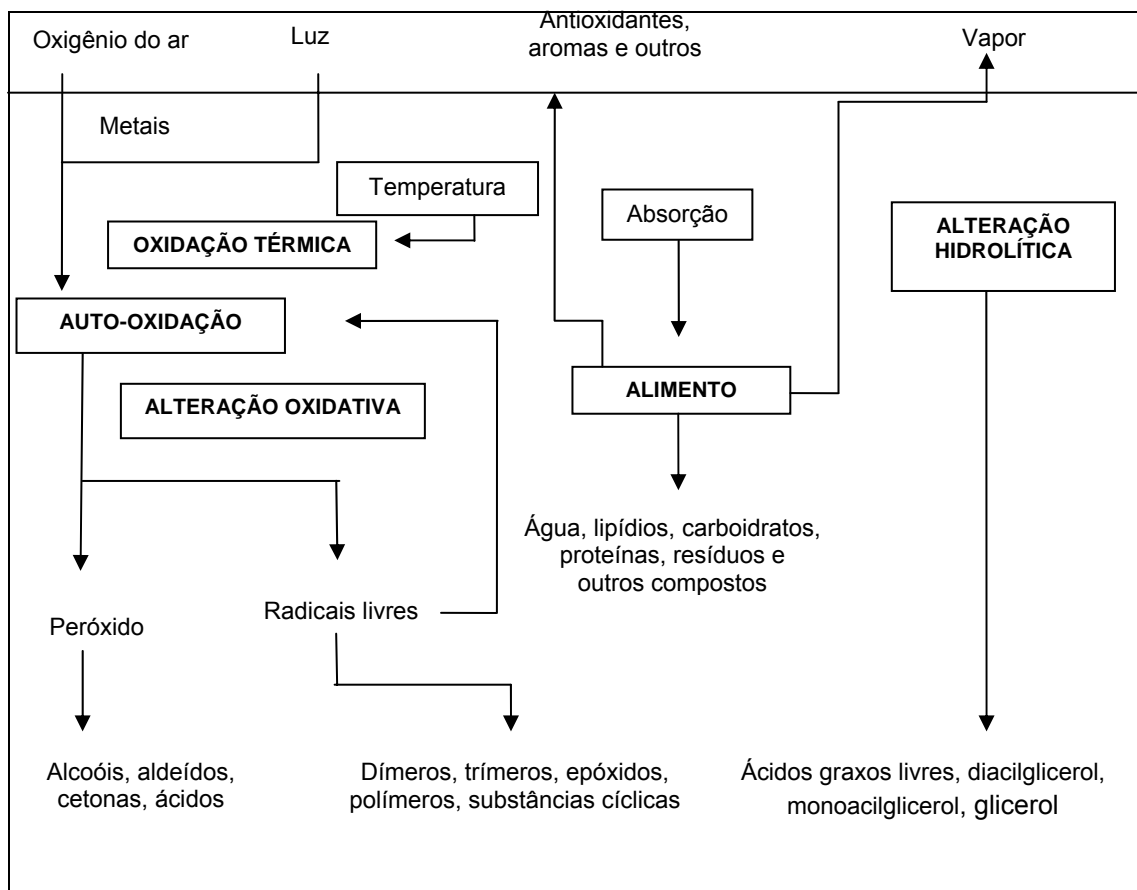


Figura 2. Reações físico-químicas no óleo ou gordura durante o processo de fritura (fonte: Akoh e Min, 1997).

A perda de água, pelo alimento, leva à mudança em sua estrutura como a formação de capilares. Por isso, durante o processo, o alimento absorve parte do óleo ou gordura de fritura. Devido ao aquecimento, a água é evaporada. Este fato é favorável, pois o vapor d'água dificulta o contato entre o oxigênio e a superfície do meio de fritura. O aquecimento provoca ainda, a degradação de compostos, como antioxidantes e aromas. O nível destas alterações depende das condições do processo (Akoh e Min, 1997).

A Figura 3 mostra que as principais alterações físicas nos óleos e gorduras de fritura incluem: escurecimento, aumento na viscosidade e formação de espuma e a diminuição do ponto de fumaça. Quanto às alterações químicas, destacam-se: diminuição dos AGPI, formação de ácidos graxos livres, compostos polares, polímeros, compostos voláteis e peróxidos, os quais são instáveis à temperatura do processo (Fennema, 2000).

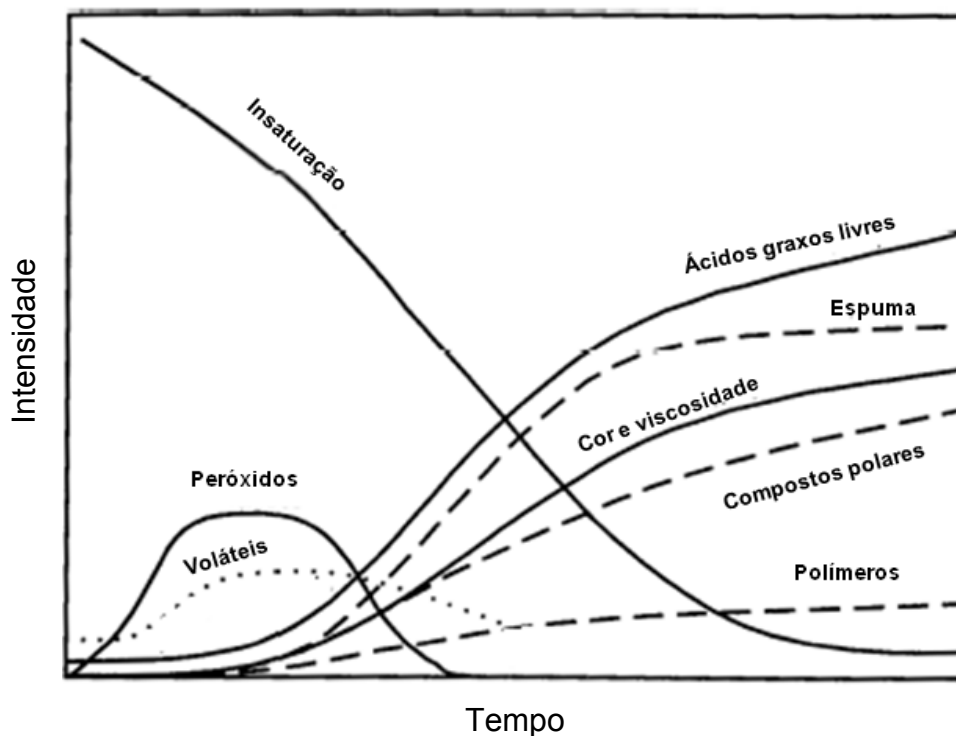


Figura 3. Alterações físico-químicas nos óleos e gorduras durante o processo de fritura (fonte: Akoh e Min, 1997).

2.4. Reações de Hidrólise, Oxidação e Polimerização

2.4.1. Reações de hidrólise

Quando o alimento é frito em óleo quente, a água forma vapor que, por sua vez, evapora devido ao aquecimento e agitação do meio de fritura. A evaporação da água vai diminuindo com o desenvolvimento do processo. A água é um agente nucleofílico fraco que ataca a ligação éster do triacilglicerol, formando diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol e ácidos graxos livres, dando origem à rancidez hidrolítica (Choe e Min, 2007). A Figura 4 representa a hidrólise total do TG, catalisada pelo calor e com formação de ácidos graxos livres.

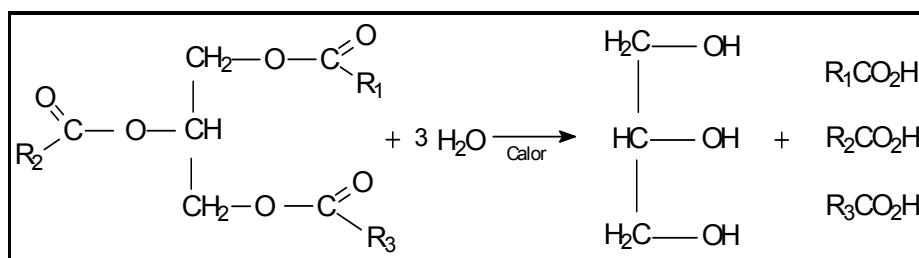


Figura 4. Reação de hidrólise do triacilglicerol (fonte: Lawson, 1999)

A quantidade de ácidos graxos livres, no meio de fritura, aumenta com: quantidade de água liberada pelo alimento; temperatura do processo; o número de fritura (s); quantidade de partículas queimadas oriundas do alimento que está sendo frito. Entretanto, a reposição do meio de fritura diminui a velocidade de formação dos ácidos graxos livres (Lawson, 1994).

O tipo de AG que constitui a molécula do TG, influencia diretamente a reação de hidrólise. Os ácidos graxos insaturados e de menor cadeia carbônica são mais solúveis em água e, conseqüentemente, mais suscetíveis às reações de hidrólise do que os ácidos graxos saturados e os de cadeia carbônica maiores (Nawar, 1969).

Durante o processo, além da água, outros componentes do alimento podem ser arrastados para o meio de fritura. Os componentes transferidos, que apresentam caráter ácido ou básico, catalisam a reação de hidrólise do TG (Bobbio e Bobbio, 1992). A presença dos produtos da reação, monoacilglicerol (is), diacilglicerol (is), glicerol, e ácidos graxos livres, no meio de fritura, também acelera a hidrólise do TG (Frega, Mozzon e Lecker, 1999).

A reação de hidrólise do TG também pode ocorrer em sistemas biológicos, pela ação das enzimas lípases e fosfolípases A_1 e A_2 . Com isso, a rancidez hidrolítica pode se desenvolver durante o armazenamento inadequado, nas operações de processamento e no produto final que apresente lipídios em sua composição. Por isso, a quantidade de ácidos graxos livres é utilizada como parâmetro de controle de qualidade, durante o processamento e estocagem, de óleos e gorduras (Araújo, 2001).

O desenvolvimento das reações hidrolíticas, no meio de fritura, altera propriedades, como a qualidade sensorial, valor nutricional, funcionalidade e toxidez, diminuindo a qualidade do alimento frito (Ans, Mattos e Jorge, 1999).

2.4.2. Oxidação térmica

O mecanismo químico da oxidação térmica em óleos e gorduras é, essencialmente, o mesmo que na autooxidação. No entanto, a oxidação térmica ocorre com maior velocidade do que a autooxidação. A reação de oxidação envolve as etapas de iniciação, propagação e terminação, como demonstradas na Figura 5.

A reação direta entre o ácido graxo insaturado e o oxigênio, em sua forma mais estável, tripleto (3O_2), é endotérmica e improvável. Entretanto, alguma forma de ativação do oxigênio, como radicais, radiação, luz UV, aquecimento etc., podem dar origem a forma mais reativa, o oxigênio singleto (1O_2). Este espécie reativa do oxigênio é altamente eletrofílica, a qual reage prontamente com substâncias que apresentam alta densidade de elétrons, como ocorre ao longo da cadeia nos ácidos graxos insaturados. Por isso, quanto maior o grau de insaturação do ácido graxo, mais suscetível às reações de oxidação (Fennema, 2000).

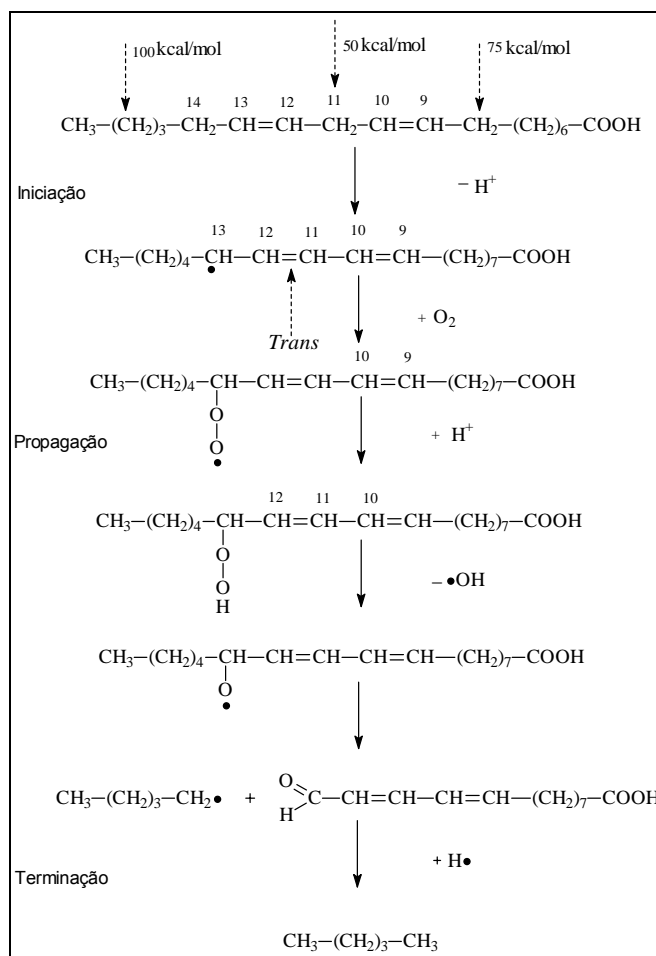


Figura 5. Etapas de iniciação, propagação e terminação da oxidação térmica do ácido linoléico (18:2 n-6) (fonte: Choe e Min, 2007).

Na etapa de iniciação ou indução, o ácido graxo insaturado perde hidrogênio (H^+) em um átomo de carbono adjacente em uma dupla ligação. O rompimento da ligação carbono-hidrogênio ocorrerá onde envolve menor energia, carbono 11 (50 kcal/mol), outro carbono 8, também encontra-se na posição α , em relação à dupla ligação, mas são necessários cerca de 75 kcal/mol, para o rompimento da ligação carbono-hidrogênio. Já o rompimento do mesmo tipo de ligação, em carbonos saturados, seria necessário, cerca de 100 kcal/mol.

O rompimento da ligação, carbono-hidrogênio, forma um radical instável, no carbono 11. Com isso, a estabilização por ressonância, acompanhada de mudança da dupla ligação, origina isômeros com ligações *trans*.

Uma vez que um radical livre foi formado, a reação se propaga rapidamente, pois este reage com oxigênio para criar um radical peróxil (ROO•). Este radical remove outro átomo de hidrogênio, de outra molécula de ácido graxo, criando desta forma, uma reação em cadeia que pode ser repetida centenas de vezes. É, portanto, um processo autocatalítico e autoxidativo.

A energia da ligação oxigênio-oxigênio, no hidroperóxido R-O-O-R, é relativamente fraca cerca de, 44 kcal/mol. Os hidroperóxidos são instáveis, durante o processo de fritura e se decompõem em oxi-radicais, cisão homolítica, ou hidróxi-radicais, cisão heterolítica.

A etapa de terminação ocorre quando os radicais livres formados se ligam formando compostos estáveis. Os produtos finais são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres e hidrocarbonetos, além de produtos resultantes de dimerização e polimerização (Hamilton *et al.*, 1997). Nesta etapa, todo material é degradado irreversivelmente, levando à decomposição total do produto e gerando odor rançoso, proveniente das moléculas voláteis formadas (Silva, Borges e Ferreira, 1999).

Durante o processo de fritura, muitos compostos formados pela oxidação de óleos ou gorduras, evaporam, sofrem decomposição ou reagem com componentes dos alimentos (Sebedio, Prevost e Grandgirard, 1987).

O intervalo de temperatura do óleo ou gordura, durante o processo de fritura deve ser entre 163-191°C. A Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004) indica a utilização de uma temperatura de 180°C. Além da temperatura e do grau de insaturação dos ácidos graxos, outros fatores podem favorecer a reação de oxidação do meio de fritura, como: presença de metais, ausência de antioxidantes e área superficial entre o meio de fritura e oxigênio.

2.4.3. Polimerização

A última etapa da reação de oxidação de óleos e gorduras leva à polimerização. A maior parte dos produtos de decomposição, do meio de fritura, é formada de compostos polares não voláteis, dímeros do triacilglicerol

e polímeros e, em menor quantidade, compostos cíclicos (Reda e Carneiro, 2007).

A Figura 6 mostra a formação de dímeros, trímeros e polímeros acíclicos, a partir de radicais, durante o aquecimento do ácido oléico, em fritura por imersão. Os polímeros resultantes promovem aumento na viscosidade do óleo, podendo resultar na formação de compostos cíclicos. Monômeros cíclicos são nutricionalmente indesejáveis, pois podem ser absorvidos pelo organismo juntamente com os ácidos graxos e assimilados pelos sistemas digestivos (Moretto e Fett, 1998; Lin *et al.*, 1997).

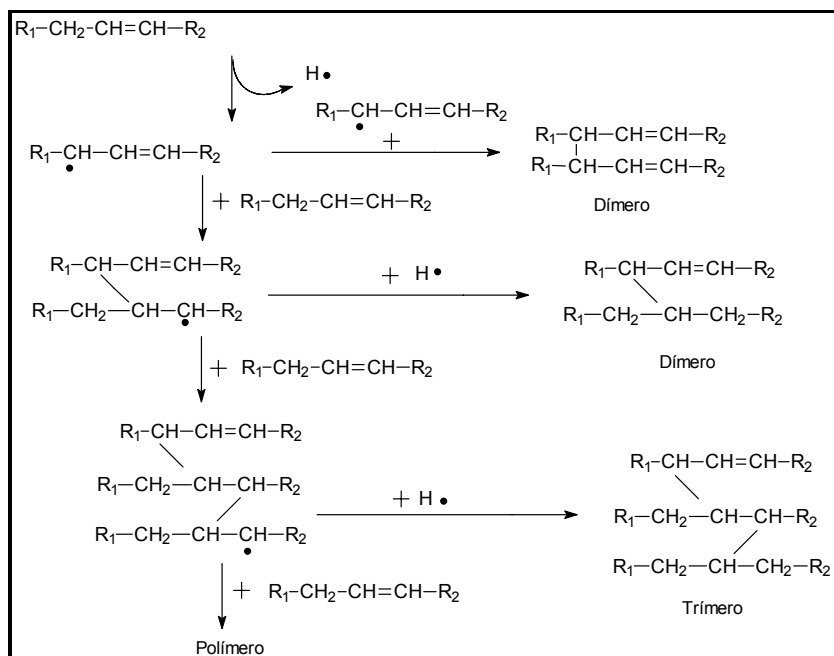


Figura 6. Formação de polímero acíclico do ácido oléico (18:1 n-9) durante o processo de fritura (fonte: Choe e Min, 2007).

2.5. Aspectos Gerais dos Ácidos Graxos *Trans*

Devido à presença de duplas ligações, a molécula do ácido graxo insaturado pode apresentar isomeria geométrica *cis* ou *trans*. Nos isômeros *cis*, os substituintes acila da dupla ligação encontram-se do mesmo lado, enquanto que nos isômeros *trans*, encontra-se em lados opostos (Figura 7), (Allinger, *et al.*, 1976).

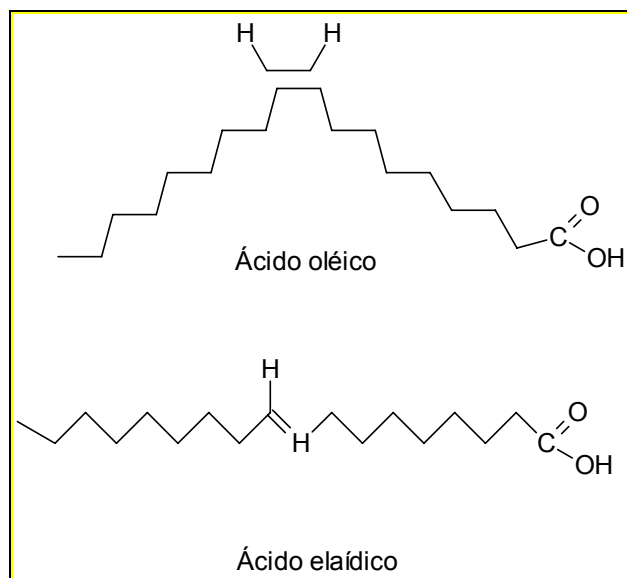


Figura 7. Estrutura dos isômeros *cis* (ácido oléico) e *trans* (ácido elaídico) (fonte: Akoh e Min, 1997).

Os ácidos graxos *trans* (AGT) ocorrem naturalmente e em pequena quantidade em algumas espécies vegetais (Sommerfeld, 1983) e em produtos derivados da carne e leite de animais ruminantes (LeDoux, Rouzeau, Bas e Sauvant, 2002). A origem dos AGT, em produtos de origem animal, deve-se a um processo natural de biohidrogenação em animais ruminantes, por meio de sistemas enzimáticos da flora microbiana (Azevedo e Gonçalves, 1999). Dentre estes ácidos, encontra-se o CLA (ácido linoléico conjugado), termo utilizado para designar um grupo de ácidos octadecadienóicos que são isômeros conjugados posicionais e geométricos do ácido linoléico. É atribuída a este grupo de ácidos uma série de benefícios à saúde humana, como propriedades antitrombóticas e anticarcinogênicas, prevenção da arteriosclerose e efeitos imunoestimulatórios (Sebedio, Gnaedig e Chardigny, 1999).

O consumo de AGT em quantidades consideráveis na dieta humana teve início com o processo de hidrogenação dos óleos vegetais. De acordo com Martin, Matshushita e Souza (2004), os alimentos que mais contribuem para ingestão elevada de AGT são os óleos vegetais, parcialmente hidrogenados e, produtos manufaturados que apresentem estas gorduras em

sua composição ou elaboração, como margarinas, cremes vegetais, biscoitos, pães, massas, batatas fritas, entre outros alimentos.

Segundo estudo realizado por Ascherio *et al.* (1999), o consumo humano de AGT oriundo de gordura vegetal hidrogenada era 74%. Conforme Larqué, Zamora e Gil (2001), este valor aumentou para cerca de 80% a 90%.

O processo de hidrogenação baseia-se na reação dos AGI de um óleo vegetal ou marinho, com hidrogênio, na presença de um catalisador de hidrogenação que geralmente é o níquel finamente dividido. Este processo diminui a quantidade de ácidos graxos insaturados nos óleos e aumenta seu ponto de fusão, o que está associado à maior estabilidade oxidativa e funcionalidade das frações semi-sólidas produzidas (O' Brien, 1998).

No decorrer do processo da hidrogenação, um átomo de hidrogênio pode entrar em qualquer lado da dupla ligação e formar um sítio de radical livre, possivelmente ligado ao catalisador. Este sítio de radical livre é muito instável e, se o catalisador estiver parcialmente coberto por hidrogênio, pode ocorrer a eliminação de um hidrogênio do carbono vizinho, regenerando a dupla ligação ou levando à formação de um isômero posicional. Como a formação de um sítio de radical livre possibilita a livre rotação, a dupla ligação a ser formada pode apresentar a configuração *cis* (naturalmente presente nos óleos vegetais) ou *trans*, sendo predominante a forma *trans* devido à maior estabilidade termodinâmica (Allen e Kiess, 1955; Allen e Kiess, 1956; Allen, 1981).

Outras fontes de AGT são os óleos vegetais refinados que apresentam níveis razoavelmente pequenos (1,0-1,5%) de isômeros *trans*. No entanto, a reutilização, principalmente no preparo de alimentos fritos, pode alterar significativamente a contribuição na ingestão destes ácidos (Sanibal e Mancini-Filho, 2004; Winter *et al.*, 2006).

A ingestão de AGT, de fontes não naturais, apresenta efeitos antinutricionais que podem afetar o metabolismo humano. Dentre as implicações à saúde humana, associadas ao consumo dos isômeros *trans*, estão as doenças cardiovasculares (DCV), diminuição do crescimento e desenvolvimento da criança e interferências no período gestacional (Chiara, Silva, Jorge e Brasil, 2002).

Mensink e Katan (1990) observaram que o consumo elevado de AGT afeta o perfil das lipoproteínas, aumentando os níveis da lipoproteína de baixa densidade (low density lipoprotein, LDL-c) de maneira semelhante aos ácidos graxos saturados e, ainda, diminuem os níveis da lipoproteína de alta densidade (high density lipoprotein, HDL-c), alterando a razão LDL-c/HDL-c.

Sabareense e Mancini-Filho (2003) observaram incorporação de AGT no fígado e coração de animais alimentados com dietas ricas nestes ácidos. Outros estudos mostraram que os AGT competem com os ácidos graxos da série n-6 e n-3, nas reações de dessaturação e alongação, para formação dos ácidos graxos de cadeia longa, eicosatetraenóico (20:4n-6, AA), eicosapentaenóico (20:5n-3, EPA) e docosahexaenóico (22:6n-3, DHA) (Elias e Innis, 2001). Este fato está associado à alteração nas funções das membranas e às vias de síntese dos eicosanóides, alterando assim o balanço existente entre prostaglandinas e tromboxanos, o que pode favorecer a agregação plaquetária, contribuindo para o desenvolvimento de aterosclerose (Hu, Manson e Willett, 2001; Vermunt, *et al.*, 2001).

Segundo Sabareense e Mancini-Filho (2003), os efeitos dos ácidos graxos *trans* na saúde humana ainda não foram completamente esclarecidos. Entretanto, pesquisas recentes demonstraram que a substituição de AGT por ácidos graxos insaturados (AGI) e ácidos graxos saturados (AGS) diminuíram os riscos de DCV (Mozaffarian *et al.*, 2007).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda consumo máximo de ácidos graxos *trans* (AGT), não superior a 1% das calorias diárias ingeridas, o que equivale ao consumo diário de aproximadamente dois gramas de AGT (WHO, 2003).

2.6. Métodos para avaliar as alterações oxidativas no meio de fritura

As mudanças físicas, químicas e sensoriais provocadas pela oxidação de óleos e gorduras podem ser monitoradas através da avaliação da oxidação lipídica, as quais provocam alterações primárias e secundárias. De modo geral, as modificações primárias podem ser detectadas pela perda dos AGI, ganho de massa por incorporação de oxigênio ou formação de hidroperóxidos, dienos e

trienos conjugados. Modificações secundárias podem ser monitoradas pela detecção da presença de compostos carbonil, malonaldeído e outros aldeídos, hidrocarbonetos e produtos fluorescentes formados (Almeida-Dória e Regitano-D'Arce, 2000). Os métodos sensoriais são considerados como padrão ótimo para avaliar a qualidade de óleos e gorduras, porém são dispendiosos e demorados como análise de rotina (Nogala-Kalucka, Korczak, Wagner e Elmafda, 2004). É comum utilizar uma combinação de métodos para avaliar os produtos primários e secundários das reações oxidativas em óleos e gorduras.

A seguir são apresentados os métodos utilizados, para avaliação das alterações oxidativas do óleo de soja, no desenvolvimento deste trabalho.

2.6.1. Composição em ácidos graxos

A cromatografia a gás (CG) é a técnica mais utilizada para a análise da composição em ácidos graxos (AG) dos lipídios e, conseqüentemente, para verificação da alteração do nível de oxidação dos AGI. Alguns fatores limitam o uso da técnica para este fim, já que ela requer a extração dos lipídios totais (LT) da amostra e, a subsequente conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs). Dependendo ainda das características da amostra, pode ser necessária a separação das classes lipídicas. Outra limitação é a composição em AG da amostra, uma vez que a oxidação ocorre nos AGI. Por isso, a quantificação de AGI é um bom indicador das alterações oxidativas, principalmente, em óleos vegetais (Akoh e Min, 1997).

Os EMAGs podem ser obtidos através da esterificação ácida ou básica. O método deve ser escolhido considerando, principalmente as características da amostra a ser analisada (Milinsk *et al.*, 2007). Os métodos de esterificação básica não convertem AG livres em EMAGs, devido à reação de saponificação. Por isso, a sua aplicação se torna limitada no caso de óleos com elevado índice de acidez (Gutnikov, 1995; Bannon *et al.*, 1982).

Como os óleos e gorduras que são submetidos a sucessivos processos de fritura podem apresentar elevado índice de acidez (Cella, Regitano-D'Arce e Spoto, 2002), o método utilizado neste trabalho, para obtenção dos EMAGs, foi o de catálise ácida (Joseph e Ackman, 1992). A técnica emprega o reagente

BF₃ (trifluoreto de boro) em metanol a concentração de 12% m/v, para o processo de transesterificação. Dentre outras características, este reagente é extremamente reativo e a presença de metanol pode ser excelente para promover metilação de lipídios (Morrison e Smith, 1964).

A utilização da técnica de CG, na separação dos EMAG, baseada no tempo de retenção para identificação destes compostos, não é considerada conclusiva. No entanto, a combinação de vários parâmetros de retenção pode proporcionar maior confiabilidade na identificação. A literatura indica a adição de padrão (*spiking*), utilização de padrão secundário, métodos gráficos, uso de colunas com diferentes polaridades e índices sistemáticos de retenção. O índice de retenção de Kovats é um método auxiliar de identificação que se baseia no comprimento equivalente da cadeia (CEC), em inglês denominado *Equivalent Chain Length* (ECL). Apesar de não ser conclusivo, é um método muito utilizado, simples, de fácil aplicação e baixo custo (Visentainer e Franco, 2006).

2.6.1.1. Padronização interna

De acordo com Visentainer e Franco (2006), a padronização interna é um dos melhores métodos para a quantificação de AG, pois fornece resultados confiáveis que são facilmente interpretados. Através do uso do fator de correção é possível expressar a quantidade de ácidos graxos da amostra, em gramas, e não em percentagem de ésteres metílicos.

Trata-se de um método simples e eficiente que consiste na adição de um elemento de referência (padrão interno) em todas as soluções de análise. Este método pode ser utilizado em CG para compensar alguns erros como os de injeções e variações instrumentais (fluxo de gás, temperatura da coluna etc.), melhorando a qualidade dos resultados. A compensação dos erros é possível desde que o analito e padrão interno sejam similarmente afetados pelas alterações nas condições experimentais.

A escolha do padrão interno deve ser feita utilizando, dentre outros, os seguintes requisitos: não fazer parte da composição da amostra; apresentar alto grau de pureza; apresentar boa estabilidade; eluir separadamente e

próximo aos componentes da amostra; apresentar resposta do detector similar aos componentes da amostra (Soares, 2001).

2.6.1.2. Fator resposta

O uso do fator de correção ou conversão permite a obtenção de resultados analíticos quantitativos mais exatos. Neste sentido, a verificação da otimização do equipamento é também uma forma de assegurar que erros oriundos destes parâmetros foram eliminados. O uso de padrões de ácidos graxos saturados é uma maneira de verificar a otimização do instrumento, uma vez que os ácidos saturados apresentam menor grau de instabilidade em relação aos poliinsaturados (Visentainer e Franco, 2006).

Alguns pesquisadores recomendam a utilização do fator de correção teórico, nas determinações quantitativas de ácidos graxos poliinsaturados (Joseph e Ackman, 1992; Shanta e Ackman, 1990). A recomendação do fator teórico é baseada na instabilidade oxidativa dos insaturados (Bannon, Craske e Hilliker, 1986).

2.6.1.3. Espectrofotometria no infravermelho

A espectrofotometria no infravermelho (IV) é normalmente utilizada na elucidação de estruturas químicas. No que se trata da análise de ácidos graxos, esta técnica é empregada na identificação e quantificação de AGT, a qual se baseia na absorção característica das ligações *trans* em 967 cm^{-1} . Este método é de rápida execução, entretanto não fornece informações sobre as proporções dos diferentes isômeros, os números de insaturações, as suas posições e o comprimento da cadeia carbônica. Os principais problemas operacionais estão relacionadas com a necessidade de dissolução quantitativa da amostra em dissulfeto de carbono, solvente muito tóxico e volátil e o uso de celas de cloreto de sódio, as quais são altamente higroscópicas (Ulbert e Haider, 1992). Existe ainda, a necessidade da preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos, os triacilgliceróis absorvem em 970 cm^{-1} (LeDoux, Rouzeau, Bas e Sauvart, 2002). Esta determinação apresenta algumas limitações como,

menor precisão nos resultados, quando a quantificação é utilizada para amostras com teores abaixo de 15% de isômeros *trans* (Ulberth e Haider, 1992).

2.6.2. Índice de peróxido

A determinação da quantidade dos hidroperóxidos, geralmente, é realizada pelo método iodométrico. Este método é baseado na redução do grupo hidroperóxido (ROOH) com o íon iodeto (I⁻). A quantidade de iodo (I₂) liberada é proporcional à concentração de peróxido presente. O I₂ liberado é determinado por titulação pelo uso de solução padrão de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) e amido como indicador. As equações representadas na Figura 8 mostram as reações químicas envolvidas na determinação do índice de peróxido (IP) (Jeffery, Basset, Mendham e Denney, 1992).

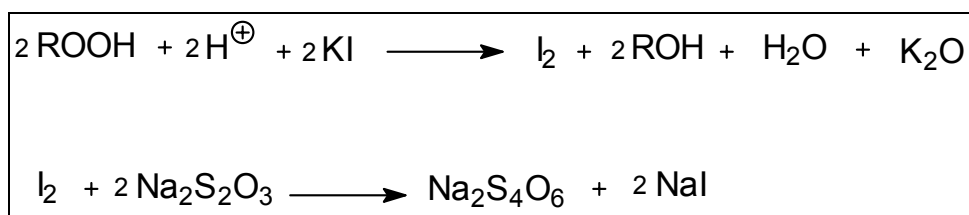


Figura 8: Equações das reações de oxidação e redução na titulação iodométrica (fonte: Jeffery, Basset, Mendham e Denney, 1992)

As principais fontes de erro do método são a absorção de iodo, pelas instaurações dos ácidos graxos, e a liberação de iodo do iodeto de potássio, pela presença de oxigênio na solução a ser titulada. Além disso, os produtos medidos são muito instáveis e o método é muito sensível à temperatura ambiente. Não é indicado o uso deste método onde é baixa a concentração dos peróxidos, isso devido à dificuldade de determinação do ponto final da titulação (Jeffery, Basset, Mendham e Denney, 1992).

Entre as vantagens em utilizar tal técnica estão a rapidez, a simplicidade e o baixo custo dos equipamentos utilizados. Dependendo das condições do

procedimento e tipo do óleo, o IP é razoavelmente exato, resultando em um coeficiente de variação menor que 1% (Jeffery, Basset, Mendham e Denney, 1992).

O nível de oxidação do óleo de soja refinado é considerado baixo quando o IP está entre 1,0 e 5,0 meq O₂/kg de óleo, de nível moderado com um IP entre 5,0 e 10,0 meq O₂/kg de óleo e, com alta oxidação com um IP maior que 10,0 meq O₂/kg de óleo (O'Brien, 1998). A determinação da quantidade dos peróxidos é geralmente limitada para os estágios iniciais da oxidação lipídica, como já mencionado no item 2.4.2.

2.6.3. Espectrofotometria no ultravioleta

Quando os AGI, constituintes dos óleos e gorduras, são oxidados, há a formação de hidroperóxidos e as duplas ligações se tornam conjugadas. O mecanismo envolve a subtração do hidrogênio alicíclico, seguida pela migração da dupla ligação, resultando em dienos conjugados (DC), os quais demonstram uma absorção intensa a 232 nm. Da mesma forma, os trienos conjugados (TC), demonstram uma absorção a 268 nm e 270 nm. O aumento da absorção na região do ultravioleta é proporcional à absorção de oxigênio e formação de hidroperóxidos durante os estágios iniciais de oxidação (Kulås e Ackman, 2001).

O índice de peróxidos é uma medida direta dos peróxidos, enquanto que, os produtos de oxidação, como estruturas conjugadas de dienos, p.ex. os compostos hidroxilados de ácidos graxos, contribuem para o valor de extinção específica a 232 nm. Já a absorbância a 270 nm mede os produtos secundários de oxidação, como cetodienos conjugados e dienais (Kulås; Ackman, 2001).

As medidas do IP e de DC são indicadores bem estabelecidos para a determinação de produtos de oxidação primária em óleos e gorduras. O método de determinação espectrofotométrica dos DC é mais rápido, simples e requer menor quantidade de amostra do que o método do IP. Entretanto, o método pode sofrer interferência pela presença de compostos como os carotenóides, constituintes naturais dos óleos vegetais e, que absorvem na

região de 234-236 nm. E ainda, como o valor obtido dos DC depende da composição em AG da amostra, o método espectrofotométrico não pode ser usado para comparação direta do estado oxidativo de diferentes espécies de óleos e gorduras (Akoh e Min, 1997).

Segundo Faria, Espinoza-Atencia (1994), a medida da percentagem de ácidos dienóicos conjugados é um método alternativo para monitorar estudos sobre a oxidação de óleos. Wanasundara, Shahidi e Jablonski (1995), encontraram ótima correlação entre esses dois métodos citados anteriormente, no óleo de soja ($R = 0,989$) e no óleo de canola ($R = 0,997$), quando submetidos à estocagem a 65°C , no escuro.

Quinteiro e Vianni (1995), estudando as características e estabilidades oxidativas de óleo de soja bruto degomado, refinado e reclarificado, concluíram que a combinação do índice de peróxido com extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) a 232 nm, no monitoramento da estabilidade, proporciona informações mais precisas sobre o desenvolvimento do mecanismo autoxidativo do que cada um isoladamente.

2.6.4. Índice de acidez

A medida de acidez é uma variável que está intimamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura. É uma medida da extensão da hidrólise do TG e formação dos ácidos graxos livres. Segundo a Portaria nº 482 da ANVISA (1999), o teor de acidez é uma das características de qualidade dos diversos óleos e gorduras e, entre outros parâmetros, servindo para a classificação dos azeites de oliva.

O índice de acidez pode ser definido como a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres ($\text{R} - \text{COOH}$) em 1 grama da amostra (AOCS, 1998). A reação e os fatores que favorecem formação dos ácidos graxos livres (AGL), em óleos e gorduras, foram descritos no item 2.4.1.

2.6.5. Compostos polares totais

A quantificação dos compostos polares totais (CPT) tem sido considerada, há aproximadamente três décadas, como o parâmetro mais útil na avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura. A determinação dos CPT, pelo uso da cromatografia clássica em coluna (CC), tornou-se o método padrão aprovado (IUPAC, 1987), sendo reconhecido mundialmente como método mais confiável (Gertz, 2001). O objetivo da determinação dos CPT é separar a amostra de óleo, com base em sua diferente polaridade, utilizando cromatografia de adsorção, em duas frações. A fração não polar contém, basicamente, TG não alterados e, na fração polar, se encontram os compostos de degradação ou compostos polares (Cuesta e Sánchez-Muñiz, 1998).

Alguns países como Estados Unidos, Canadá, Japão e muitos países europeus adotam como limites valores entre 24 a 27% de compostos polares totais, servindo como parâmetro para descarte de óleos e gorduras de fritura (Paul e Mittal, 1997).

Estudos com óleos aquecidos por longos períodos, sob temperaturas elevadas, demonstraram que os produtos resultantes do aquecimento contêm mais de 50% de CPT, que são os produtos de degradação dos CPT. Óleos com alto teor de CPT provocaram severas irritações do trato gastrointestinal, diarreia, redução no crescimento, alterações no sistema imunológico e, em alguns casos morte de animais em laboratório (Lin, *et al.*, 1997)

O uso do método oficial na determinação de CPT apresenta algumas limitações, como a demanda de pessoal treinado, além de ser extremamente trabalhoso e moroso. Algumas pesquisas foram realizadas na tentativa de encontrar técnicas analíticas mais rápidas, na determinação de CPT de óleos e gorduras de fritura (Gil, Cho e Yoon, 2004).

O uso de testes rápidos tem objetivo fornecer um resultado imediato para monitoramento da qualidade e do ponto de descarte de óleos e gorduras de fritura (Sánchez-Gimeno *et al.*, 2008). Dentre os testes rápidos, encontra-se o instrumento analisador Testo 265, o qual determina a quantidade de CPT baseado na constante dielétrica do meio e permite medida entre 40 a 210°C.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Investigar, através de métodos volumétricos e instrumentais, o nível de degradação do óleo soja refinado submetido a sucessivos processos domésticos de fritura de produtos congelados e quantificar, por cromatografia a gás, a composição em ácidos graxos nos óleos e nos produtos *in natura* e fritos.

3.2. Objetivos Específicos

Determinar o teor de umidade, cinzas, lipídios totais e proteína bruta dos produtos.

Realizar, separadamente, os processos de fritura em ambiente doméstico, dos produtos congelados de origem animal (empanado de frango, hambúrguer bovino e hambúrguer de peixe) e vegetal (mandioca palito e batata palito).

Determinar os índices de acidez (IA), peróxidos (IP) e extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) a 232 nm e 270 nm, no óleo original e submetido a consecutivos processos de fritura.

Determinar o teor dos compostos polares totais (CPT) cromatografia clássica em coluna (CC) e através do instrumento Analisador de Qualidade do Óleo Testo 265, no óleo original e nos óleos submetidos a consecutivos processos de fritura e ainda, avaliar a correlação entre os métodos.

Efetuar a quantificação, por cromatografia a gás (CG), dos ácidos graxos predominantes, expressando a concentração em mg/g, pelo método de adição de padrão interno, no óleo original, nos óleos submetidos à consecutivos processos de fritura e nos lipídios extraídos dos produtos *in natura* e fritos, utilizando os fatores de correção do detector de ionização de chama (DIC).

Avaliar o DIC do cromatógrafo a gás CP 3380 (Varian, Estados Unidos), utilizando os fatores de resposta empírico e comparar com os fatores de

correção teórico, proporcionando maior precisão nos resultados da composição em ácidos graxos.

Monitorar a formação de ácidos graxos *trans* nos óleos submetidos a consecutivos processos de fritura, bem como a transferência para os produtos fritos.

Verificar, por espectrofotometria no infravermelho, a presença dos ácidos graxos *trans* nos óleos de fritura e produtos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem

O óleo escolhido para a realização dos processos domésticos de fritura foi o óleo de soja refinado (OSR). Foram adquiridos, em estabelecimento comercial local, 18 frascos de OSR de 900 mL cada, acondicionados em embalagem de politereftalato de etileno (PET), pertencentes ao mesmo lote.

Para realização dos processos de fritura foram adquiridos, em estabelecimento comercial local, 3 tipos de produtos congelados de origem animal, sendo: 18 empanados de frango pré-frito (EF), 125 g cada; 18 hambúrgueres bovino (HB), 56 g cada; 18 hambúrgueres de peixe (HP), 56 g cada e, 2 tipos de produtos congelados de origem vegetal, sendo: 2 kg de mandioca palito congelada (MP) e, 2 kg de batata palito pré-frita congelada (BP), onde cada tipo de produto pertencia ao mesmo lote.

As amostras de origem animal EF, HB e HP foram separados em 6 porções com 3 unidades cada. Já as amostras de origem vegetal MP e BP, depois de homogeneizadas, foram separadas em 6 porções de 250 g cada. Foram fritos, separadamente, 5 porções de cada produto.

4.2. Processo de Fritura e Aquecimento

Os produtos foram fritos separadamente, em ambiente doméstico, sem reposição do óleo. Para cada lote de produto foram utilizados 3 frascos de OSR no processo de fritura.

O tempo usado na fritura de cada produto foi o indicado no rótulo. Para os produtos de origem animal, 3 minutos e, para os de origem vegetal, 12 minutos.

Inicialmente, o conteúdo de 3 frascos de óleo foi homogeneizado e em seguida, 1,5 litros deste óleo, foram transferidos para uma frigideira de alumínio de, aproximadamente, 24 cm de diâmetro interno. Após, o óleo foi aquecido, por aproximadamente 12 minutos, até atingir a temperatura de $180^{\circ}\text{C} \pm 1,5^{\circ}\text{C}$, monitorada através do termômetro do instrumento Analisador Testo 265.

Foram adicionados, ao óleo quente, uma porção do produto. Logo após a fritura, os produtos foram retirados do meio de fritura e colocado sobre papel absorvente por 5 minutos, para remoção do excesso do óleo. O produto frito foi então triturado, e acondicionados em embalagem de polietileno, sob atmosfera de nitrogênio gasoso e armazenado sob refrigeração a -18°C , para realização das posteriores análises.

Após cada etapa de fritura e estabelecimento da temperatura ambiente, coletou-se uma alíquota de 100 mL do óleo, que foi devidamente filtrado em papel filtro qualitativo, e colocado em frasco âmbar, e armazenado sob as mesmas condições dos produtos fritos.

O óleo remanescente, do processo de fritura, permaneceu na frigideira destampada e foi armazenado à temperatura ambiente, até a sua reutilização para fritura de novas porções. Foram realizados 5 processos de fritura, num intervalo de 24 horas entre elas.

Foi realizado um teste em branco, o qual consistiu em submeter o OSR às mesmas condições utilizadas nos processos de fritura, a seqüências aquecimentos, na ausência de alimento. O óleo foi aquecido, até atingir a temperatura de 180°C , a qual foi mantida por 12 minutos.

As amostras foram analisadas em triplicata.

4.3. Determinações Analíticas

4.3.1. Composição centesimal dos produtos

As análises de umidade, cinzas e proteína bruta foram realizadas conforme Cunniff (1998).

Os lipídios totais (LT) dos produtos, antes e após as frituras, foram extraídos com uma mistura de clorofórmio, metanol e água, respectivamente (2:2:1,8 v/v/v), conforme Bligh e Dyer (1959) e o teor de LT foi determinado gravimetricamente.

4.4. Análise da qualidade do óleo

4.4.1. Índice de acidez

O índice de acidez (IA) foi determinado conforme o método proposto pela AOCS Ca 5a-40 (1998) e calculado de acordo com a Equação 1. Foram pesados em um erlenmeyer, aproximadamente 2,0 g de óleo, adicionados 25 mL de uma solução de éter- álcool etílico (2:1) e agitado. Em seguida foram adicionadas 2 gotas do indicador fenolftaleína. Procedeu-se a titulação com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L até o aparecimento da coloração rosa.

$$IA \text{ (mg de KOH/g)} = V \times f_c \times C \times 5,61 / m \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

V = volume de NaOH (mL);

f_c = fator de correção;

C = concentração de NaOH (mol/L);

m = massa da amostra (g).

4.4.2. Índice de peróxido

O índice de peróxido (IP) foi determinado conforme método proposto pela AOCS Cd 8-53 (1998) e calculado de acordo com a Equação 2. Foram pesados em um erlenmeyer, aproximadamente 5,0 g de óleo, adicionados 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitados até a dissolução da amostra. Acrescentou-se 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio, a qual permaneceu em repouso ao abrigo da luz por um minuto e em seguida acrescentados 30 mL de água destilada. Procedeu-se a titulação com uma solução de tiosulfato de sódio 0,01 eq/L até o desaparecimento da coloração amarela. Adicionou-se 0,5 mL de solução de amido a 1% e deu prosseguimento à titulação até o desaparecimento da coloração azul. Paralelamente, foi realizada uma prova em branco.

$$IP \text{ (meq O}_2\text{/kg)} = (A - B) \times N \times f \times 1000 / m \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

A = volume, em mL, da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra;

B = volume, em mL, da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;

N = concentração normal da solução de tiosulfato de sódio (eq/L);

f = fator da solução de tiosulfato de sódio;

m = massa, em gramas, da amostra.

4.4.3. Extinção específica por absorção na região do ultravioleta

A análise espectrofotométrica dos óleos foi realizada conforme o método II.D.22 descrito pela IUPAC (1979). Foi pesado, diretamente em balão volumétrico de 50 mL, aproximadamente, 0,5 g de óleo, o qual foi dissolvido em ciclohexano, grau espectrofotométrico. A solução foi adicionada numa cubeta de quartzo, com 1 cm de caminho ótico e, então determinadas as absorbâncias a 232 nm e 270 nm, usando o mesmo solvente como referência, no Espectrofotômetro Varian-Cary 50. A extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) foi calculada através da Equação 3.

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = A_{\lambda} / (c \times l) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = extinção específica no comprimento de onda λ ;

A_{λ} = absorbância medida no comprimento de onda λ ;

c = concentração da solução, em g/100 mL;

l = caminho ótico da cubeta, em cm.

4.4.4. Compostos polares totais

A determinação de compostos polares (CPT) foi realizada gravimetricamente, via separação dos compostos apolares, por cromatografia clássica coluna (CC) (Waltking e Wessels, 1981). A coluna utilizada apresentava 15,0 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro interno. Foi adicionado um pedaço de algodão na parte inferior da coluna e, com auxílio de um bastão de vidro, todo ar foi expulso. Pesou-se, aproximadamente, 25 g de sílica gel (60) da Merck, (Sílica Gel 60, 0,063-0,200 mm) e, adicionados cerca de 50 mL da mistura de solvente, utilizado como fase móvel para eluição, hexano:éter etílico 90:10. Essa pasta foi totalmente transferida e, as bolhas de ar liberadas, com pequenas batidas na coluna. Acrescentou-se, aproximadamente, 1 g de areia do mar purificada por calcinação ácida e deixou-se a fase móvel acima da camada de areia. Pesou-se num béquer, aproximadamente, 2,5 g do óleo, que foram diluídas com a mistura do solvente hexano:éter etílico 90:10 e totalmente transferidas para um balão volumétrico de 50 mL, o qual, teve o volume completado com a mistura de solventes. Transferiu-se para a coluna cromatográfica, 20 mL da solução, com pipeta volumétrica. A eluição dos compostos apolares foi realizada com 150 mL da mistura de solventes, os quais foram recolhidos num balão de fundo chato, devidamente pesado. A taxa de fluxo do solvente foi ajustada para aproximadamente 1,5 mL/min. Após a eluição, o solvente foi removido num evaporador rotatório a 35°C, e em seguida com nitrogênio gasoso. Após balão foi pesado e o conteúdo de CPT calculados conforme Equação 4.

$$\text{CPT} = (m - m_1 / m) \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

m_1 = massa, em gramas, da fração apolar;

m = massa, em gramas, do conteúdo da amostra em 20 mL da solução adicionada na coluna.

A quantidade de CPT, em percentagem, também foi medida, pelo uso do instrumento Analisador de Qualidade do Óleo Testo 265, que se baseia na determinação da constante dielétrica. Este instrumento forneceu os valores de CPT ($\pm 2\%$) e da temperatura do óleo ($\pm 1,5^{\circ}\text{C}$). O sensor foi submerso no óleo de fritura, após cinco minutos da retirada dos produtos fritos. As leituras dos CPT e da temperatura foram realizadas após a estabilização do aparelho, aproximadamente 30 segundos depois da imersão do sensor.

4.5. Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

A preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs), constituintes dos óleos e dos lipídios totais extraídos dos produtos, foi efetuada conforme método proposto por Joseph e Ackman (1992), com a adição do padrão interno tricosanoato de metila (23:0) da marca Sigma e realizada em triplicata.

Em um tubo de vidro com tampa rosqueável foram adicionados 300 μL de solução 1,00 mg/mL do padrão em isooctano. Após a evaporação do solvente sob fluxo de nitrogênio, aproximadamente $25 \pm 0,1$ mg de lipídios totais foram pesados no tubo contendo o padrão interno e a este adicionados 1,5 mL de solução de NaOH 0,50 mol/L, em metanol. A mistura foi aquecida em banho a 100°C por 5 minutos e em seguida resfriada à temperatura ambiente. Foram adicionados ao tubo 2,0 mL de solução BF_3 a 12% em metanol, novamente aquecido em banho a 100°C durante 30 minutos. Após, resfriou-se o tubo em água corrente à temperatura ambiente foi adicionado 1,0 mL de isooctano. A mistura foi agitada por vigorosamente por 30 segundos, em seguida adicionados 5,0 mL de solução aquosa saturada de NaCl. A amostra esterificada foi deixada em repouso na geladeira para melhor separação das fases. O sobrenadante foi transferido para um recipiente de plástico e mais 1,0 mL de isooctano foi adicionado ao tubo. Após agitação, o sobrenadante foi retirado e adicionado à fração anterior. A amostra foi concentrada para um volume final de 1,0 mL para posterior injeção no cromatógrafo a gás.

4.6. Análise Cromatográfica

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em um cromatógrafo a gás 3380 (Varian, Estados Unidos), equipado com coluna capilar de sílica fundida, CP-Select CB-FAME (100% biscianopropil ligado, dimensões: 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura da fase estacionária). Os fluxos dos gases (White Martins) foram de 1,4 mL/min. para o gás de arraste (H_2), 30 mL/min. para o gás auxiliar (N_2); 30 e 300 mL/min para os gases da chama hidrogênio e ar sintético, respectivamente. A razão de divisão da amostra foi 1/100. A temperatura da coluna foi de 197°C por 23 minutos, sendo elevada para 225°C a uma taxa de 20°C/min., permanecendo nesta temperatura por 15 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram 240°C.

As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 1 μL . As áreas dos picos foram integradas utilizando-se *software* Workstation versão 5.0 (Varian).

4.7. Identificação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

A identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi efetuada por: comparação do tempo de retenção com os dos padrões Sigma (EUA); através da adição de padrão e verificação de aumento nas áreas dos picos (“spiking”); por CEC (comprimento equivalente de cadeia), conforme método descrito por Visentainer e Franco (2006). Os valores de CEC foram calculados para os EMAGs quantificados no óleo de soja e comparados com a literatura.

As análises para determinação dos valores de CEC foram efetuadas sem seis repetições, através de um cromatógrafo a gás 14A (Shimadzu, Japão), equipado com detector de ionização de chama e coluna Carbowax 20M (dimensões: 50 m x 0,25 mm i.d. x 0,20 μm). A temperatura da coluna foi de 200°C por 60 minutos. A temperatura do injetor e detector foi mantida a 220°C e 245°C, respectivamente. A vazão dos gases foi de 1,4 mL/min para o gás de arraste (H_2), 30 mL/min para o gás auxiliar (N_2), 30 e 300 mL/min para os gases da chama hidrogênio e ar sintético 30 mL/min e 300 mL/min, respectivamente.

A razão da divisão da amostra foi de 1/100. As áreas dos picos foram estabelecidas através de um Integrador-Processador CG-300 (Instrumentos Científicos CG).

4.8. Avaliação da Resposta do Detector de Ionização de Chama

A avaliação do fator de resposta do detector de ionização (DIC) de chama foi realizada utilizando uma solução de concentração conhecida de uma mistura de padrões (Sigma) de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) em isooctano. Foram determinados os fatores de resposta para os ésteres metílicos padrão dos ácidos graxos mirístico (14:0); palmítico (16:0); esteárico (18:0); oléico (18:1n-9); linoléico (18:2n-6); alfa-linolênico (18:3n-3); araquídico (20:0); behênico (22:0) e lignocérico (24:0), em relação ao éster metílico do ácido graxo tricosanóico (23:0). Estes fatores foram calculados através da Equação 5, conforme descrito por Visentainer e Franco (2006), como a média de seis repetições. Os resultados empíricos, do fator de resposta do DIC, foram analisados comparativamente com os valores teóricos conforme Bannon, Craske e Hilliker, 1986.

$$F_R = A_{23:0} \cdot C_x / A_x \cdot C_{23:0} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

F_R = Fator resposta em relação ao padrão (23:0);

$A_{23:0}$ = Área do padrão interno;

A_x = Área do éster metílico do ácido graxo;

$C_{23:0}$ = Concentração do padrão interno;

C_x = Concentração do éster metílico do ácido graxo

4.9. Quantificação

A quantificação dos AG foi realizada em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (23:0) (Sigma). A solução de tricosanoato de metila foi preparada numa concentração de 1 mg/mL em isooctano.

Os cálculos da concentração, mg do ácido graxo / g de óleo ou lipídio total, dos AG identificados nos óleos e nos lipídios extraídos dos produtos, foram realizados através da Equação 6, utilizando os fatores de correção (Visentainer e Franco, 2006).

$$M_x = A_x \cdot M_{23:0} \cdot F_{CT} / A_{23:0} \cdot F_{CEA} \cdot M_A \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

M_x = Massa do ácido graxo X em mg/g do óleo.

$M_{23:0}$ = Massa do padrão interno em miligramas.

M_A = Massa da amostra em gramas.

A_x = Área do ácido graxo X.

$A_{23:0}$ = Área do padrão interno.

F_{CT} = Fator de correção teórico.

F_{CEA} = Fator de conversão éster metílico para ácido graxo.

4.10. Limite de Quantificação e Detecção

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), dos ácidos graxos, foram estimados conforme recomendação da ACS (1980), considerando a razão sinal ruído igual a três e dez respectivamente, a partir de diluições sucessivas de uma solução padrão de araquidato de metila. A separação do EMAG foi realizada pelo uso de um cromatógrafo a gás 3380 (Varian, Estados Unidos), utilizando as condições descritas no item 4.5.

4.11. Análise dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos por Espectrofotometria no Infravermelho

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro BOMEM, modelo MB-séries (Suíça), em cela de KBr, na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Aproximadamente 50 mg de ésteres metílicos foram espalhados na cela de modo a formar um filme líquido.

Como referência foi utilizada a banda de transmitância em 1601 cm^{-1} de um filme de poliestireno.

4.12. Análise Estatística

Para análise estatística dos dados foi utilizado o programa Statistica 7.0 (StaSoft, USA, 2005). As concentrações dos ácidos graxos foram comparadas através da análise de variância (ANOVA) pelo Teste de Tukey, com nível de 5% de significância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição Centesimal dos Produtos *In Natura*

O Quadro 1 apresenta a composição centesimal parcial (umidade, cinzas, proteína bruta e lipídios totais), determinada experimentalmente antes do processo de fritura (considerados *in natura*), e os teores de proteína bruta e lipídios totais declarados no rótulo nutricional dos produtos, empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP).

Quadro 1. Composição centesimal parcial experimental e declarada nos rótulos dos produtos *in natura*.

Produto	Umidade*	Cinzas*	Proteína bruta		Lipídios totais	
	Experimental	Experimental	Experimental	Declarada	Experimental	Declarada
EF	49,95 ± 0,688	2,70 ± 0,015	11,63 ± 0,704	8,00	15,24 ± 0,602	10,40
HB	57,90 ± 0,316	2,23 ± 0,039	15,81 ± 0,316	16,00	12,71 ± 0,986	16,00
HP	62,77 ± 0,105	2,10 ± 0,053	11,16 ± 0,552	7,00	2,45 ± 0,033	1,80
MP	68,90 ± 0,205	0,45 ± 0,03	2,40 ± 0,103	1,43	0,21 ± 0,014	0,00
BP	72,31 ± 0,151	0,90 ± 0,011	3,29 ± 0,211	2,40	2,17 ± 0,316	3,90

Resultados expressos como média ± desvio padrão das determinações em triplicata. * O rótulo dos produtos, empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP), não apresentaram os teores de umidade e cinzas.

Segundo o Regulamento do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, entende-se por empanado: “Produto cárneo industrializado, obtido a partir de carnes de diferentes espécies de animais de açougue, acrescido de ingredientes, moldado ou não, e revestido de cobertura

apropriada que o caracterize. O produto será designado de empanado, seguido de expressões ou denominações que o caracterize de acordo com a sua apresentação para a venda e quanto às características físico-químicas, deverá apresentar no mínimo 10% de proteínas” (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001).

Como pode ser verificado no Quadro 1, o conteúdo de 11,63% de proteína bruta determinado no empanado de frango (EF), está de acordo com a legislação vigente e declarado no rótulo.

Conforme Regulamento Técnico do Ministério da Agricultura e do Abastecimento: “Hambúrguer é um produto cárneo industrializado, obtido da carne moída dos animais de açougue, adicionado ou não de tecido adiposo e ingredientes, moldado e submetido a processo tecnológico adequado. O produto será designado de hambúrguer, seguido do nome da espécie animal.” A legislação permite no máximo 23% de gordura e no mínimo 15% proteína (Ministério da Agricultura e Abastecimento, 2000).

Os valores obtidos experimentalmente, para os LT no hambúrguer bovino (HB) e hambúrguer de peixe (HP), 12,71 e 2,45%, respectivamente, estão de acordo com o permitido pela legislação.

O teor de umidade encontrado na mandioca palito (MP), 68,90%, este valor superou os 60% encontrado por Ferreira Neto, Figueiredo e Queiroz, (2003), na raiz da mandioca. Já os 0,45% de cinzas, foi menor que 1,12%, encontrado por Leonel e Cereda (2002). Os teores de proteínas e LT foram, respectivamente, 2,40 e 0,21% e, estão de acordo com os respectivos valores 2,70 e 0,30%, encontrados por Grizotto e Menezes (2003). De acordo com Butarelo, Beleia, Fonseca e Ito, (2004), a composição química da mandioca, depende de vários fatores, principalmente da cultivar, do período do plantio e das variações climáticas durante o período do cultivo.

As batatas analisadas foram do tipo pré-fritas, fato que pode justificar menor conteúdo de água, 72,31% e maior teor de LT, 2,17%, quando comparados aos encontrados na batata original. Quadros (2007) encontrou 79,90 % de água e 0,05% de LT em amostras de batata originais. Stertz, Rosa e Freitas (2005), encontraram teor igual a 0,67% de cinzas e 1,32% de proteína

bruta para batatas cultivadas em sistema convencional, estes valores são menores que os obtidos nas BP estudadas, 0,90 e 3,29%, respectivamente.

O teor de proteína bruta, determinado experimentalmente 3,29%, foi maior que o declarado no rótulo, 2,40 enquanto que, para os LT o resultado experimental, 2,17%, foi inferior ao do rótulo, 3,90%.

As diferenças encontradas, entre as quantidades expressas nos rótulos e as determinadas experimentalmente, podem ser atribuídas à heterogeneidade da matéria-prima fornecida às indústrias de alimentos, às etapas de processamento e erros relacionados às determinações experimentais.

5.2. Umidade nos Produtos Fritos

As variações nos teores de umidade, dos produtos submetidos à fritura empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP) podem ser observadas na Figura 9.

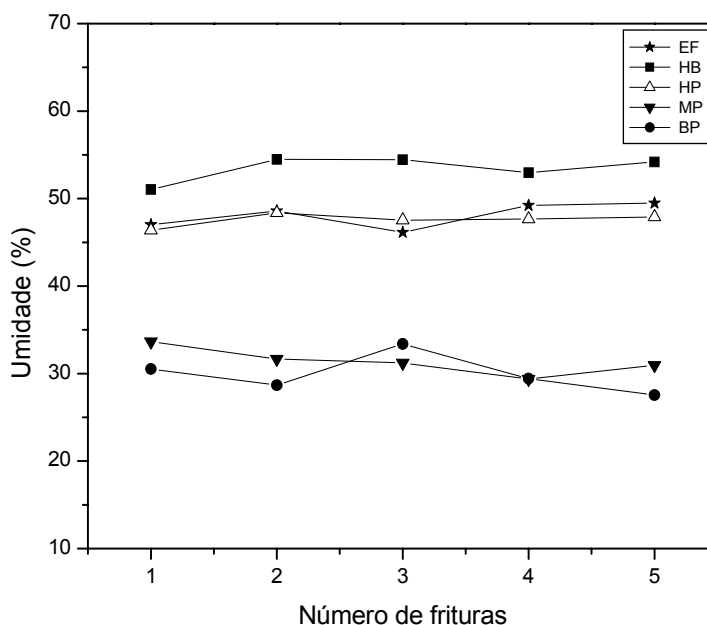


Figura 9. Teor de umidade (%) nos produtos empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP), em função do número de frituras.

Os produtos fritos apresentaram os seguintes teores médios de umidade: EF (48,10%), HB (53,43%), HP (47,57%), MP (31,37%) e BP (29,51%). A perda de umidade, no empanado de frango, hambúrguer bovino e hambúrguer de peixe, fritos por 3 minutos, foi de 3,70%, 7,72% e 24,22%, em relação aos produtos *in natura*.

Dentre os produtos de origem animal, a menor perda de umidade no EF, está associada às suas características originais. Trata-se de um produto com menor teor de umidade inicial e a existência de um revestimento de cobertura, funcionou como uma barreira e dificultou a perda de umidade durante o processo de fritura (Del Ré e Jorge, 2007).

Para os produtos de origem vegetal, que foram fritos por 12 minutos, a mandioca palito perdeu 54,47% de água, enquanto que, a batata palito perdeu 59,19%, em relação aos produtos *in natura*. Dentre outros fatores, esta diferença pode ser atribuída pela maior quantidade de água na BP *in natura* (72,31%) em relação à MP *in natura* (68,90%) (Ufheil e Escher, 1996).

5.3. Teor de Lipídios Totais nos Produtos Fritos

O teor de LT nos produtos fritos são mostrados na Figura 10. Houve acréscimo no teor lipídico em todos os produtos fritos, com diferença significativa ($P < 0,05$) quando comparados aos *in natura*. Os valores médios dos LT nos EF, HB, HP, MP e BP palito fritos foram, aproximadamente, 17,31%, 17,61%, 11,40%, 22,13% e 17,28%, respectivamente. Não houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre o teor dos LT nos produtos em função dos números de frituras.

A literatura apresenta alguns estudos que, mostram a influência de vários fatores, na transferência de massa e calor entre o meio de fritura e o alimento (Math, Velu, Nagender e Rao, 2004; Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher, 2000; Pozo-Diez, Musa, Pérez-Camino e Dobarganes, 1995). Alguns destes parâmetros são intrínsecos, dependendo do próprio processo de fritura, outros são extrínsecos, dependentes do próprio alimento e do tipo de óleo utilizado (Rajkumar, Moreira e Barrufet, 2003; Moreira, Sun e Chen, 1997).

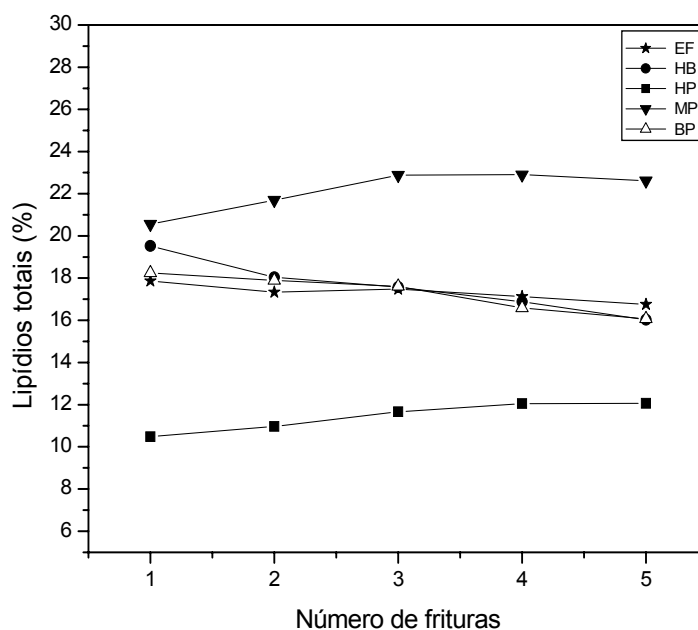


Figura 10. Teor de lipídios totais (%) nos produtos, empanado de frango (EF), hambúrguer bovino (HB), hambúrguer de peixe (HP), mandioca palito (MP) e batata palito (BP), em função do número de frituras.

A existência da correlação linear, entre o conteúdo de água e a absorção de óleo pelo alimento frito, foi demonstrada por alguns pesquisadores (Rimac-Brnčić, Lelas, Rade e Simundić, 2004). Durante a fritura a perda de água forma, nos alimentos, cavidades, também denominadas poros ou capilares que, permitem a absorção do meio de fritura pelo alimento (Ngadi, Li e Oluka, 2007; Mellema, 2003). Por isso, durante o processo de fritura, alimentos com alto teor de água e baixo teor de lipídios, estimulam a absorção do óleo ou gordura, enquanto que, alimentos com elevado conteúdo inicial de lipídios, não absorvem muito óleo durante a fritura (Makinson, Greenfield, Wong e Wills, 1997; Arroyo *et al.*, 1992). Um estudo realizado, por Krokida, Oreopoulou, Maroulis e Marinos-Kouris (2001a), utilizando fritura de batatas pré-secas, verificaram que houve menor incorporação de óleo, durante o processo de fritura, nas batatas com menor teor de água.

Neste contexto, dentre os produtos de origem animal fritos por 3 minutos, o HP que continha inicialmente maior teor água (62,77%) e menor teor lipídico (2,45%), absorveu mais óleo do que o EF e o HB. Já para os produtos

de origem vegetal, fritos por 12 minutos, a MP que continha inicialmente menor (0,21%) teor lipídico, absorveu mais óleo do que a BP.

5.4. Parâmetros Físico-químicos de Qualidade dos Óleos

5.4.1. Óleo submetido a aquecimentos seqüenciais

Os valores dos parâmetros físico-químicos, índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP), extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) a 232 nm e 270 nm e compostos polares totais (CPT), encontradas no óleo de soja refinado (OSR) original (tempo zero) e, submetidos a aquecimentos seqüenciais (1 a 5), estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos no óleo de soja original e submetidos a aquecimentos seqüenciais (branco).

Número de aquecimentos	IA (mg KOH/g)	IP (meq O ₂ /kg)	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (232 nm)	$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (270 nm)	CPT* (%)	CPT ** (%)
0	0,16 ± 0,006 ^d	1,48 ± 0,003 ^f	4,28 ± 0,076 ^f	2,18 ± 0,220 ^f	2,45 ± 0,010 ^f	12,00 ± 0,001 ^f
1	0,17 ± 0,001 ^d	2,45 ± 0,001 ^e	4,52 ± 0,001 ^e	2,60 ± 0,030 ^e	3,18 ± 0,001 ^e	13,00 ± 0,001 ^e
2	0,19 ± 0,001 ^c	4,23 ± 0,010 ^d	5,13 ± 0,009 ^d	2,74 ± 0,025 ^d	3,88 ± 0,051 ^d	14,50 ± 0,001 ^d
3	0,20 ± 0,011 ^b	6,55 ± 0,045 ^a	5,80 ± 0,110 ^c	3,01 ± 0,001 ^c	4,57 ± 0,037 ^c	16,00 ± 0,001 ^c
4	0,22 ± 0,003 ^a	6,00 ± 0,020 ^b	6,50 ± 0,031 ^b	3,11 ± 0,004 ^b	5,13 ± 0,005 ^b	17,50 ± 0,001 ^b
5	0,23 ± 0,001 ^a	5,74 ± 0,060 ^c	7,02 ± 0,021 ^a	3,19 ± 0,006 ^a	7,32 ± 0,044 ^a	18,50 ± 0,001 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre as frituras.* Compostos polares totais (CPT) determinados através da cromatografia clássica em coluna (CC). ** Compostos polares totais (CPT) determinados pelo analisador Testo 265. Empanado de frango (EF); hambúrguer bovino (HB); hambúrguer de peixe (HP); mandioca palito (MP); batata palito (BP); índice de acidez (IA); índice de peróxidos (IP); extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$).

Os resultados mostraram que o óleo utilizado foi de boa qualidade, pois as características encontradas estão de acordo com o exigido pela legislação

vigente, a qual permite o máximo de 0,6 mg KOH/g, para o índice de acidez e 10 meq O₂/kg para o índice de peróxido (ANVISA, 2005).

O índice de acidez de 0,16 mg KOH/g, no óleo mostrou que os AG constituintes, estão ligados à molécula do glicerol, ou seja os triacilgliceróis (forma predominante), presente cerca de 98% nos óleos vegetais refinados (Moretto e Fett, 1998). A medida da acidez está relacionada com a natureza e qualidade de óleos e gorduras (Stevenson, Vaisey-Genser e Eskin, 1984).

A exposição do OSR a sucessivos processos de aquecimento, na ausência de alimento, levou ao aumento da maioria dos os parâmetros analisados, conforme mostrado na Tabela 3.

Os resultados obtidos para o IA, demonstraram a formação de ácidos AGL, nos óleos submetidos a sucessivos aquecimentos. O aumento, no índice de acidez nos óleos, foi próximo à linearidade, com valor de R = 0,995. Não foi observada diferença significativa (P<0,05) do IA nos óleos dos aquecimentos números 4 e 5.

O aumento no IP ocorreu de acordo com a literatura (Akoh e Min, 1997). Alcançou o máximo (6,55 meq O₂/kg) no óleo do aquecimento número 3, mas na seqüência apresentou redução, com diferença significativa (P<0,05) entre os aquecimentos.

Segundo Araújo (2001), os hidroperóxidos são os primeiros compostos formados da oxidação de óleos insaturados, sendo instáveis à temperatura de fritura e se decompõem em produtos secundários de oxidação. Por isso, o IP não é considerado o melhor parâmetro analítico para avaliação de óleos e gorduras de fritura, sendo aplicável somente em estágios iniciais de oxidação (Masson *et al.*, 1997; Cuesta, Sánches-Muñiz, Hernández e Varela, 1991; Christopoulou e Perkins, 1989).

A oxidação de ácidos graxos insaturados é acompanhada pelo aumento na absorção na região do ultravioleta pelos seus produtos. Os dienos conjugados (DC) são produtos primários da oxidação lipídica e apresentam absorvidade máxima entre 220-234 nm, já os produtos secundários da oxidação, como trienos conjugados (TC), apresentam absorvidade máxima entre 265-270 nm (Akoh e Min, 1997).

O monitoramento dos espectros de absorção, de óleos de fritura, na faixa do ultravioleta, fornece uma melhor indicação do processo de oxidação do que o IP. Por serem instáveis, os peróxidos são rapidamente formados e quebrados em compostos de menor massa molecular, enquanto os DC e TC, que se formam concomitantemente, permanecem no óleo de fritura (St. Angelo, Ory e Brown, 1975).

Os valores da extinção específica ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$) a 232 nm (4,28%) e 270 nm (2,18%) para o óleo original, foram semelhantes ao encontrado por Cella, Regitano-D'Arce e Spoto (2002) para o óleo de soja refinado. Foi observado acréscimo no teor dos DC e TC, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre os aquecimentos, atingindo 7,02 e 3,19%, respectivamente, no óleo do aquecimento número 5.

Os compostos polares totais (CPT) representam produtos não voláteis que, são formados durante a oxidação de óleos e gorduras um na sua concentração diminui a qualidade do meio de fritura (Nor, Mohamed, Idris e Ismail, 2008).

O aumento no teor dos CPT, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre os aquecimentos, determinados através da CC e do analisador Testo 265 (Tabela 3), confirmou as alterações ocorridas nos óleos em função do número de aquecimento. O teor dos CPT, no óleo original obtido através da CC e analisador Testo 265, foram 2,45 e 12,00%, atingindo 7,32 e 18,5% no óleo do aquecimento número 5, respectivamente. A utilização de uma temperatura de aproximadamente 160°C, na determinação dos CPT, pelo analisador Testo 265, pode justificar as diferenças entre os dois métodos estudados (Sánchez-Gimeno *et al.*, 2008).

Foi possível determinar a correlação entre os valores dos CPT determinados através da cromatografia clássica em coluna (CC) e analisador Testo 265, conforme pode ser verificado na Figura 11. Os resultados apresentaram uma correlação linear com valor de $R = 0,9521$.

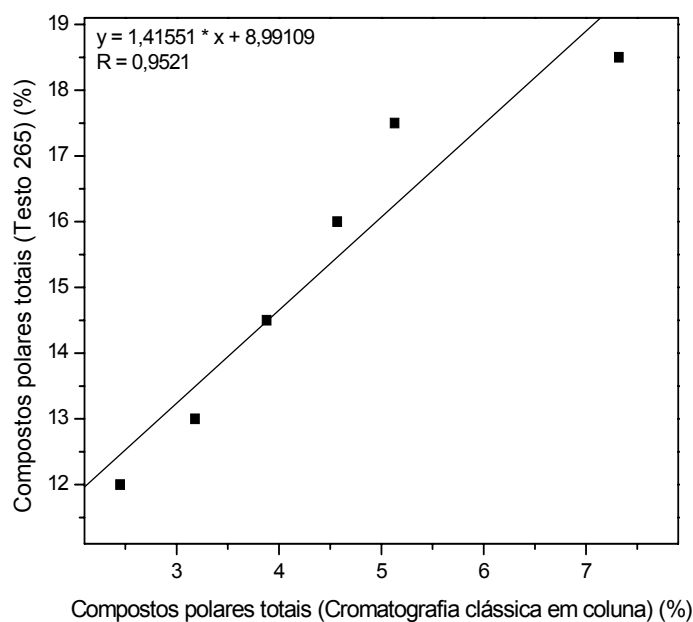


Figura 11. Correlação entre os compostos polares totais determinados por meio de cromatografia clássica em coluna e analisador Testo 265.

Vários métodos são testados para a determinação dos CPT em óleos e gorduras de fritura. O método de separação em CC, usando sílica como adsorvente (fase estacionária), permite boa separação entre triacilgliceróis não alterados e o material polar, estes que estão relacionados às degradações ocorridas no óleo ou gordura. A técnica requer tempo e equipamentos que necessitem de pessoal treinado e capacitado para operar, condições que dificultam a avaliação da qualidade no momento que o óleo está sendo utilizado no próprio estabelecimento (Osawa, Gonçalves, Ragazzi, 2007; Osawa, Gonçalves e Grimaldi, 2005). Desta forma, uma opção que deve ser considerada, é o uso de métodos rápidos de determinação dos CPT e que possam ser utilizados em estabelecimentos comerciais, que fazem uso de fritadeiras, com objetivo de verificar rapidamente a qualidade do óleo de fritura (Cuesta e Sánchez- Muñiz, 1998).

5.4.2. Óleos submetidos às frituras seqüenciais

No Quadro 2 encontram-se os resultados dos IA, IP, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ a 232 nm e 270 nm, para as amostras de óleo original (fritura 0) e submetidas às frituras seqüenciais (frituras 1 a 5) dos EF, HB, HP, MP e BP.

O aumento no IA, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre os resultados, pode ser atribuído ao desenvolvimento de reações hidrolíticas, que são aceleradas pelo aquecimento, presença de água no alimento que está sendo frito, quantidade de partículas queimadas provenientes do alimento e acumuladas no recipiente (Saguy e Dana, 2003; Firestone, Stier e Blumenthal, 1991).

A adição do alimento, em óleo quente, provoca inicialmente a formação de vapor de água que, na seqüência do processo é evaporada. A água é um nucleófilo fraco, que ataca a ligação éster da molécula do triacilglicerol e forma diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol e ácidos graxos livres (Akoh e Min, 1997).

Com isso, a presença de água nos alimentos, justifica os maiores valores de IA nos óleos submetidos à fritura, Quadro 2, do que os óleos submetidos a sucessivos aquecimentos, Tabela 3.

De acordo com Masson *et al.* (1997), a acidez livre encontrada no óleo, não reflete apenas os AG formados durante o processo de fritura, mas deve-se considerar que uma parte foi transferida do alimento para o óleo.

A maior concentração dos ácidos graxos livres, foi para o óleo da fritura 5 do hambúrguer bovino (0,51 mg KOH/g), valor inferior ao máximo permitido (0,6 mg KOH/g) pela legislação vigente, para óleos refinados (ANVISA, 2005).

O aumento no IP (Quadro 2), de modo geral, ocorreu de forma brusca nos óleos utilizados nas primeiras frituras, de todos os produtos estudados. Comportamento semelhante aos resultados demonstrados na Tabela 3, entretanto, os valores do IP nos óleos de fritura são superiores aos dos óleos aquecidos.

Quadro 2. Parâmetros físico-químicos da qualidade dos óleos em função do número de frituras dos produtos.

Produtos	Número de frituras	IA (mg KOH/g)	IP (meq O ₂ /kg)	E _{1cm} ^{1%} (232 nm) (%)	E _{1cm} ^{1%} (270 nm) (%)
EF	0	0,16 ± 0,006 ^f	1,48 ± 0,001 ^d	4,28 ± 0,076 ^e	2,18 ± 0,220 ^f
	1	0,20 ± 0,004 ^e	6,54 ± 0,150 ^c	5,00 ± 0,085 ^d	4,32 ± 0,026 ^e
	2	0,27 ± 0,005 ^d	8,29 ± 0,091 ^b	5,57 ± 0,107 ^c	4,72 ± 0,048 ^d
	3	0,32 ± 0,009 ^c	10,96 ± 0,410 ^a	6,72 ± 0,237 ^b	5,04 ± 0,113 ^c
	4	0,39 ± 0,012 ^b	11,04 ± 0,283 ^a	7,65 ± 0,026 ^a	5,37 ± 0,137 ^b
	5	0,47 ± 0,004 ^a	11,13 ± 0,267 ^a	7,86 ± 0,170 ^a	5,72 ± 0,150 ^a
HB	0	0,16 ± 0,006 ^f	1,48 ± 0,001 ^d	4,28 ± 0,076 ^f	2,18 ± 0,220 ^e
	1	0,24 ± 0,015 ^e	5,58 ± 0,012 ^c	5,05 ± 0,253 ^e	2,84 ± 0,017 ^d
	2	0,28 ± 0,006 ^d	7,89 ± 0,113 ^b	7,04 ± 0,197 ^d	3,12 ± 0,051 ^{cd}
	3	0,32 ± 0,005 ^c	9,62 ± 0,058 ^a	8,37 ± 0,125 ^c	3,31 ± 0,059 ^{bc}
	4	0,41 ± 0,009 ^b	9,49 ± 0,159 ^a	10,14 ± 0,294 ^b	3,63 ± 0,214 ^{ab}
	5	0,51 ± 0,014 ^a	9,60 ± 0,051 ^a	11,22 ± 0,305 ^a	3,85 ± 0,066 ^a
HP	0	0,16 ± 0,006 ^f	1,48 ± 0,001 ^f	4,28 ± 0,076 ^f	2,18 ± 0,220 ^d
	1	0,23 ± 0,005 ^e	4,26 ± 0,173 ^e	5,19 ± 0,038 ^e	2,73 ± 0,012 ^c
	2	0,26 ± 0,004 ^d	5,34 ± 0,161 ^d	7,04 ± 0,111 ^d	2,94 ± 0,004 ^c
	3	0,30 ± 0,028 ^c	7,58 ± 0,335 ^c	8,37 ± 0,123 ^c	3,40 ± 0,036 ^b
	4	0,33 ± 0,002 ^b	8,29 ± 0,400 ^b	10,76 ± 0,137 ^b	3,91 ± 0,133 ^a
	5	0,39 ± 0,008 ^a	11,56 ± 0,120 ^a	13,76 ± 0,190 ^a	4,10 ± 0,087 ^a
MP	0	0,16 ± 0,006 ^f	1,48 ± 0,001 ^e	4,28 ± 0,076 ^f	2,18 ± 0,220 ^f
	1	0,19 ± 0,003 ^e	4,72 ± 0,344 ^d	5,09 ± 0,059 ^e	2,58 ± 0,075 ^e
	2	0,22 ± 0,004 ^d	7,38 ± 0,150 ^c	5,81 ± 0,0235 ^d	2,72 ± 0,043 ^d
	3	0,25 ± 0,008 ^c	9,27 ± 0,022 ^b	6,95 ± 0,083 ^c	3,16 ± 0,036 ^c
	4	0,28 ± 0,002 ^b	9,44 ± 0,050 ^{ab}	7,93 ± 0,139 ^b	3,39 ± 0,060 ^b
	5	0,39 ± 0,005 ^a	9,66 ± 0,203 ^a	9,13 ± 0,102 ^a	3,70 ± 0,076 ^a
BP	0	0,16 ± 0,006 ^f	1,48 ± 0,001 ^e	4,28 ± 0,076 ^f	2,18 ± 0,220 ^e
	1	0,19 ± 0,006 ^e	4,14 ± 0,179 ^d	4,91 ± 0,051 ^e	2,72 ± 0,102 ^d
	2	0,24 ± 0,002 ^d	7,69 ± 0,221 ^c	5,56 ± 0,051 ^d	2,73 ± 0,088 ^{cd}
	3	0,28 ± 0,005 ^c	10,94 ± 0,158 ^b	6,44 ± 0,149 ^c	2,91 ± 0,075 ^{bc}
	4	0,32 ± 0,016 ^b	11,22 ± 0,042 ^b	7,85 ± 0,209 ^b	3,10 ± 0,098 ^b
	5	0,39 ± 0,005 ^a	13,81 ± 0,175 ^a	9,32 ± 0,186 ^a	3,40 ± 0,077 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes, na mesma coluna de cada produto, indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras. EF: empanado de frango ; HB: hambúrguer bovino (HB); HP: hambúrguer de peixe; MP: mandioca palito; BP: batata palito; IA: índice de acidez; IP: índice de peróxidos; (E_{1cm}^{1%}): extinção específica.

Em estudos realizados por Vergara *et al.* (2006) e Jorge, Soares, Lunardi e Malacrida (2005) observaram o mesmo comportamento no IP ao utilizarem o óleo de soja para sucessivas frituras de batata.

Nos óleos de fritura dos EF, HB e MP, praticamente não foram observadas alterações nos valores do IP a partir da fritura número 3, enquanto que, nos óleos de fritura do HP e da BP, estes compostos continuaram aumentando até a fritura número 5.

Apenas para os óleos de fritura do hambúrguer bovino e mandioca palito, os valores do IP não ultrapassaram o limite máximo (10 meq O₂/kg), para óleos refinados e gorduras, segundo ANVISA (2005). O valor máximo do IP foi 13,81 meq O₂/kg, no óleo da fritura número 5 da batata palito. Valor inferior ao citado por Monferrer e Villalta (1993), a 15 meq O₂/kg, que considera óleos de fritura altamente alterados e devem ser descartados.

A quantidade de dienos (232 nm) e trienos (270 nm) conjugados formada, nos óleos, depende das condições do processo de fritura bem como do tipo de alimento frito. Lake e Scholes (1997) obtiveram maiores teores de dienos conjugados nos óleos de fritura de carnes e peixes do que, nos utilizados na fritura de batata.

O aumento na quantidade de dienos e trienos foi maior nos óleos de fritura (Quadro 2) do que nos óleos aquecidos (Tabela 3). Os resultados obtidos neste estudo também mostraram que, mesmo utilizando um tempo de fritura menor do que os produtos de origem vegetal, os maiores valores dos dienos e trienos conjugados foram nos óleos utilizados na última fritura dos produtos de origem animal, HP e EF, 13,76 e 5,72%, respectivamente.

O conteúdo dos CPT, determinados através da cromatografia clássica em coluna (CC) e do analisador Testo 265, no óleo original e nos óleos de fritura dos produtos, encontram-se no Quadro 3. Houve acréscimo destes compostos nos óleos estudados, com diferença significativa (P<0,05), para todos os resultados obtidos em ambos métodos utilizados.

Quadro 3 . Percentagem de compostos polares totais nos óleos, obtidos pelo uso da cromatografia clássica em coluna e analisador Testo 265, em função do número de frituras.

Número de frituras	Produtos									
	EF		HB		HP		MP		BP	
	CPT*	CPT**	CPT*	CPT**	CPT*	CPT**	CPT*	CPT**	CPT*	CPT**
0	2,45 ± 0,010 ^f	12,00 ± 0,001 ^f	2,45 ± 0,010 ^f	12,00 ± 0,001 ^f	2,45 ± 0,010 ^f	12,00 ± 0,001 ^f	2,45 ± 0,010 ^f	12,00 ± 0,001 ^f	2,45 ± 0,010 ^f	12,00 ± 0,001 ^f
1	4,68 ± 0,093 ^e	13,00 ± 0,003 ^e	4,78 ± 0,152 ^e	15,00 ± 0,004 ^e	3,51 ± 0,104 ^e	14,00 ± 0,001 ^e	3,28 ± 0,003 ^e	13,50 ± 0,001 ^e	3,69 ± 0,082 ^e	15,00 ± 0,002 ^e
2	5,93 ± 0,159 ^d	14,50 ± 0,004 ^d	8,19 ± 0,105 ^d	18,00 ± 0,001 ^d	5,92 ± 0,104 ^d	16,50 ± 0,002 ^d	4,73 ± 0,018 ^d	14,50 ± 0,002 ^d	4,74 ± 0,042 ^d	16,50 ± 0,001 ^d
3	7,29 ± 0,103 ^c	16,00 ± 0,003 ^c	9,66 ± 0,025 ^c	20,00 ± 0,003 ^c	6,87 ± 0,201 ^c	17,00 ± 0,001 ^c	5,67 ± 0,008 ^c	16,00 ± 0,001 ^c	5,61 ± 0,090 ^c	18,50 ± 0,002 ^c
4	8,16 ± 0,140 ^b	19,00 ± 0,008 ^b	10,74 ± 0,015 ^b	21,00 ± 0,001 ^b	7,95 ± 0,130 ^b	18,50 ± 0,002 ^b	7,15 ± 0,004 ^b	17,00 ± 0,001 ^b	7,29 ± 0,154 ^b	20,00 ± 0,002 ^b
5	9,01 ± 0,105 ^a	21,00 ± 0,001 ^a	11,23 ± 0,020 ^a	22,50 ± 0,002 ^a	9,88 ± 0,105 ^a	19,50 ± 0,003 ^a	8,29 ± 0,154 ^a	20,00 ± 0,002 ^a	9,80 ± 0,170 ^a	22,00 ± 0,001 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras. CPT* : compostos polares totais obtidos pelo uso da cromatografia clássica em coluna (CC). CPT** : compostos polares totais obtidos pelo uso do analisador Testo 265. EF: empanado de frango ; HB: hambúrguer bovino (HB); HP: hambúrguer de peixe; MP: mandioca palito; BP: batata palito; IA: índice de acidez; IP: índice de peróxidos; ($E_{1cm}^{1\%}$): extinção específica.

A presença da água, proveniente do alimento que está sendo frito, exerce um efeito deteriorativo ainda maior sobre o óleo aquecido (Oyewole e Olayinka, 2007). Este fato justifica que, os valores maiores dos CPT nos óleos de fritura (Quadro 3), do que nos óleos aquecidos (Tabela 3), para ambos métodos estudados.

Pode-se observar que os maiores teores obtidos dos CPT, dentre os produtos de origem animal, ocorreu nos óleos de fritura do hambúrguer bovino, total de 11,23% através da CC e 22,50% pelo uso do Testo 265. Já para os produtos de origem vegetal, o óleo da fritura da batata atingiu 9,80% por meio da CC e 22,00% através do Testo 265.

Na literatura alguns trabalhos mostram que, a quantidade de CPT foi maior nos óleos de fritura de produtos de origem animal (Juárez, Masson e Sammán, 2005), do que nos óleos de fritura da batata (Romero, Cuesta e Sánchez-Muñiz, 1999).

Muitos fatores estão relacionados ao conteúdo de CPT no meio de fritura. Takeoka, Full e Dao (1997), observaram que quanto maior o nível de insaturação de óleos e gorduras de fritura, maior a formação de CPT. Como, durante o processo de fritura, ocorre transferência de massa entre o alimento e o meio de fritura, portanto, deve-se considerar a composição original do produto que está sendo frito como fator relevante na quantidade de CPT no meio de fritura (Librelotto *et al.*, 2008; Krokida, Oreopoulou, Maroulis e Marinos-Kouris, 2001b). Damy e Jorge (2003) verificaram que, o desenvolvimento dos CPT no óleo de soja utilizado na fritura de batatas, foi diretamente proporcional à temperatura utilizada. Gil, Cho e Yoon, (2004), observaram que, no óleo de soja contendo antioxidantes, o desenvolvimento dos CPT foi menor do que no óleo de palma.

Alguns autores consideram que a determinação dos CPT é um dos melhores métodos de verificação do estado de alteração dos óleos de fritura (Abdulkarim *et. al*, 2007; Márquez-Ruiz, Jorge, Martín-Polvillo e Dobarganes, 1996). Neste contexto, muitos países europeus utilizam a quantidade de CPT, em torno de 25-27%, como a base para a avaliação do ponto de descarte de

óleos de fritura (Firestone, Stier e Blumenthal, 1991). Nenhum dos óleos estudados neste experimento atingiu este nível considerado para descarte.

Apesar dos resultados dos CPT gerados pelo analisador Testo 265 serem maiores do que os obtidos pela cromatografia clássica em coluna, os valores de R mostram uma boa correlação entre os métodos. Os valores de R obtidos da correlação dos CPT nos óleos de fritura dos EF, HB, HP, MP e BP, entre os métodos CC e Testo 265 foram 0,9418, 0,9945, 0,9859, 0,9865 e 0,9703 (Anexo I).

As vantagens de se utilizar métodos rápidos, na determinação de CPT em óleos e gorduras de fritura, justificam a realização de mais estudos que possam corrigir as diferenças existentes entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

5.5. Análise Cromatográfica

5.5.1. Identificação e quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos

A combinação de vários parâmetros de retenção utilizados proporcionou maior confiabilidade na identificação de muitos ácidos graxos (Visentainer e Franco, 2007).

A Tabela 4 apresenta os valores de CEC calculados a partir do tempo de retenção corrigido de ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo soja refinado (amostra), padrão (189-19) e literatura. A comparação entre os resultados, da amostra, do padrão e literatura, permitiu reconhecer a ordem de eluição dos ácidos graxos.

Tabela 4. Valores do comprimento equivalente de cadeia (CEC) calculados a partir do tempo de retenção corrigido de ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo soja refinado, padrão e literatura.

Ácidos graxos	Valores de CEC				
	Amostra ^a	Padrão ^b	Referências da literatura		
			1	2	3
14:0	13,94 ± 0,005	13,95 ± 0,002	14,00	14,00	14,00
16:0	16,02 ± 0,002	16,01 ± 0,002	16,00	16,00	16,00
16:1n-7	16,29 ± 0,042	16,33 ± 0,002	16,31	16,31	16,31
18:0	18,05 ± 0,004	18,04 ± 0,002	18,00	18,00	18,00
18:1n-9	18,29 ± 0,047	18,28 ± 0,002	18,26	18,23	18,24
18:1n-7	18,45 ± 0,06			18,30	18,30
18:2n-6	18,84 ± 0,005	18,76 ± 0,002	18,74	18,71	18,70
18:3n-3	19,43 ± 0,005	19,41 ± 0,002	19,38	19,36	19,35
20:0	20,04 ± 0,005	20,04 ± 0,002	20,00	20,00	20,00
20:1n-9	20,26 ± 0,006	20,25 ± 0,002	21,38	20,23	20,22
22:0	22,01 ± 0,002	22,01 ± 0,002		22,00	22,00
23:0		22,99 ± 0,001	22,00	23,01	23,00
24:0	23,96 ± 0,001	23,96 ± 0,001	24,00	24,00	24,00

^a Resultados expressos como média ± desvio padrão de seis repetições para ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de soja refinado. ^b Resultados expressos como média ± desvio padrão de seis repetições para o padrão 189-19 (Sigma). 1 – Visentainer (2003). (Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25µm; 200°C/ isotérmica). 2 - Stránsky, Jursik e Vitek (1997). Coluna DB-WAX 20M - 30m x 0,247mm x 0,25µm; 200°C/isotérmica). 3 - Thompson, (1996). (Coluna Carbowax 20M - 60m x 0,25mm x 0,25µm; 200°C/isotérmica).

A Tabela 5 apresenta os valores dos fatores de resposta para o detector de ionização de chama (DIC), empírico e teórico para os EMAGs de uma solução contendo uma mistura de padrões em relação ao éster metílico do ácido tricosanóico (23:0). Os resultados demonstraram boa concordância entre os fatores empíricos e teóricos, demonstrando que o equipamento estava operando com boa otimização. Com isso, as concentrações dos EMAGs foram determinadas com acurácia, utilizado o fator resposta teórico nas quantificações.

A instabilidade oxidativa dos EMAGs insaturados leva à recomendação do uso de EMAGs saturados na verificação da otimização do DIC e recomenda-se o uso dos fatores teóricos nas determinações quantitativas de ácidos graxos poliinsaturados (Bannon, Craske e Hilliker, 1986).

Tabela 5. Fator de resposta em relação ao tricosanoato de metila (23:0).

EMAG	Fator resposta	
	Empírico	Teórico
14:0	1,07 ± 0.009	1,08
16:0	1,04 ± 0.009	1,05
18:0	1,03 ± 0.009	1,03
20:0	1,02 ± 0.008	1,02
22:0	0,99 ± 0.009	1,01
24:0	0,99 ± 0.09	1,00
18:1n-9	1,02 ± 0,018	1,03
18:2n-6	1,05 ± 0.018	1,02
18:3n-3	1,05 ± 0.016	1,01

Resultados empíricos expressos como média ± desvio padrão de seis repetições.

Os valores dos limites de detecção e quantificação, obtidos nas condições operacionais utilizadas, foram de 0,15 e 0,48 mg/g, respectivamente (Anexo II).

5.5.2. Ácidos graxos no óleo submetido ao aquecimento

A concentração (mg/g de óleo) dos ácidos graxos predominantes no óleo de soja e submetidos à sucessivos aquecimentos, encontra-se na Tabela 6. No óleo original (aquecimento zero), os AG majoritários foram o palmítico (16:0) 99,13 mg/g, oléico (18:1n-9) 235,98 mg/g, linoléico (LA, 18:2n-6) 475,10 mg/g, e linolênico (LNA, 18:3n-3) 39,03 mg/g.

Em termos nutricionais, a presença de aproximadamente 27% e 56% de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e ácidos graxos poliinsaturados (AGPI), respectivamente, no óleo de soja, é desejável. É atribuída aos óleos, com elevado teor de AGMI benefícios à saúde, como a diminuição de riscos de doença coronária (Mensink e Katan,1990) e os AGPI, LA e LNA participam de uma série de reações bioquímicas (Henderson, 1996). Entretanto, os AGI são mais suscetíveis às reações oxidativas, do que os AGS (Araújo, 2001).

Tabela 6. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos em função do número de aquecimentos (branco).

Ácidos graxos	Número de aquecimentos					
	0 (original)	1	2	3	4	5
16:0	99,13 ± 4,418	99,47 ± 1,157	98,20 ± 1,338	97,28 ± 0,843	98,24 ± 1,137	98,84 ± 1,275
18:0	32,53 ± 2,552	34,89 ± 0,721	34,61 ± 0,649	34,30 ± 0,108	34,82 ± 1,023	34,29 ± 0,698
20:0	2,81 ± 0,041	2,87 ± 0,042	2,90 ± 0,124	2,91 ± 0,125	3,02 ± 0,317	2,98 ± 0,065
22:0	4,79 ± 0,283	4,82 ± 0,288	4,86 ± 0,189	5,31 ± 0,138	5,70 ± 0,163	5,78 ± 0,160
18:1n-9c	235,98 ± 10,403 ^a	233,04 ± 3,638 ^a	234,69 ± 6,316 ^a	230,32 ± 2,115 ^a	216,80 ± 3,856 ^b	215,37 ± 2,428 ^b
18:1n-7	10,05 ± 0,373	11,37 ± 0,157	11,99 ± 0,401	10,88 ± 0,488	11,66 ± 0,632	11,07 ± 0,731
20:1n-9	2,13 ± 0,067	2,05 ± 0,063	2,09 ± 0,259	2,18 ± 0,545	2,08 ± 0,183	2,16 ± 0,463
18:2n-6	475,10 ± 9,782 ^a	474,88 ± 3,930 ^a	473,14 ± 2,720 ^{ab}	463,70 ± 4,693 ^{abc}	448,24 ± 6,721 ^{bc}	450,18 ± 4,018 ^c
18:3n-3	39,03 ± 2,006	38,56 ± 1,161	37,24 ± 0,775	35,77 ± 1,146	35,92 ± 0,808	35,88 ± 1,667
18:1t	0,79 ± 0,044 ^c	0,98 ± 0,067 ^{bc}	1,17 ± 0,105 ^b	1,14 ± 0,015 ^b	1,16 ± 0,076 ^b	1,92 ± 0,108 ^a
18:2 t9,t12	dq	dq	dq	dq	dq	dq
18:2 c9,t12	2,03 ± 0,031 ^c	2,11 ± 0,040 ^c	2,41 ± 0,035 ^b	2,45 ± 0,102 ^b	2,60 ± 0,031 ^b	3,01 ± 0,081 ^a
18:2 t9,c12	1,77 ± 0,047 ^b	1,87 ± 0,111 ^b	2,01 ± 0,108 ^b	2,05 ± 0,101 ^b	2,29 ± 0,011 ^a	2,24 ± 0,110 ^a
18:3 t9,c12,t15	2,89 ± 0,075	2,96 ± 0,104	2,93 ± 0,014	3,01 ± 0,092	3,08 ± 0,014	2,94 ± 0,052
*	3,45 ± 0,143	3,46 ± 0,069	3,48 ± 0,016	3,57 ± 0,058	3,60 ± 0,085	3,61 ± 0,086
ΣAGS	139,26 ± 5,110	142,05 ± 1,394	140,57 ± 1,504	139,80 ± 0,870	141,78 ± 1,570	141,89 ± 1,463
ΣAGMI	248,16 ± 10,410 ^a	246,46 ± 3,642 ^a	248,77 ± 6,334 ^a	243,38 ± 2,238 ^a	230,54 ± 3,912 ^b	228,60 ± 2,578 ^b
ΣAGPI	514,13 ± 9,986 ^a	513,44 ± 4,098 ^a	510,38 ± 2,828 ^{ab}	499,47 ± 4,831 ^b	484,16 ± 6,769 ^{bc}	486,06 ± 4,350 ^c
ΣAGT	10,93 ± 0,177 ^b	11,38 ± 0,184 ^b	12,00 ± 0,156 ^{ab}	12,22 ± 0,181 ^{ab}	12,73 ± 0,119 ^a	13,72 ± 0,201 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre os aquecimentos.

* Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. dq : detectado, mas não quantificado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Foram detectados ácidos graxos *trans* (AGT) no óleo original, dos quais a maior concentração foi dos isômeros do LNA (18:3 *t*9,c12,c15 e *c*9,t12,c15) 3,45 mg/g. Segundo Tasan e Demirci (2003), a presença destes ácidos graxos indica a utilização de alta temperatura durante o processo de refino, na etapa de desodorização do óleo. Martin *et al.* (2008), obtiveram composição semelhante em AG às encontradas no óleo original (Tabela 6), ao estudarem cinco marcas diferentes de óleo de soja refinado.

Houve diminuição da concentração total dos AGMI e AGPI e aumento na concentração de AGT, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados. Dentre os AGMI e AGPI, houve redução nas concentrações dos ácidos oléico e LA, com diferenças ($P < 0,05$) entre o óleo original e aquecimentos número 4 e 5. Para os AGT, houve aumento na concentração dos ácidos elaídico (18:1*t*) e para os isômeros *trans* (18:2 *c*9,t12 e 18:2 *t*9,c12) do ácido LA, do óleo original e os óleos submetidos ao aquecimento.

Os valores da concentração dos AGT apresentaram tendência linear, em relação ao número de aquecimento com $R = 0,9829$ (Anexo III).

5.5.3. Ácidos graxos nos produtos de origem animal e óleos de fritura

Dentre as variáveis, que influenciam o nível de degradação de óleos e gorduras de fritura, estão o tempo e o tipo de alimento frito. Neste contexto, os resultados da concentração dos AG encontram-se dispostos para os produtos de origem animal, empanado de frango (Tabela 7), hambúrguer bovino (Tabela 8) e hambúrguer de peixe (Tabela 9), que foram fritos por três minutos, seguido dos respectivos óleos de fritura. Os valores estão expressos em mg do ácido graxo/100 g do produto.

Tabela 7. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nos empanados de frango.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (<i>in natura</i>)	1	2	3	4	5
14:0	110,05 ± 1,534 ^a	70,05 ± 1,250 ^b	69,55 ± 1,543 ^b	70,10 ± 1,845 ^b	71,04 ± 0,988 ^b	70,12 ± 1,204 ^b
16:0	3223,56 ± 48,311 ^a	2761,51 ± 49,818 ^b	2636,59 ± 42,721 ^b	2636,52 ± 45,219 ^b	2680,03 ± 49,171 ^b	2621,51 ± 44,526 ^b
18:0	692,35 ± 6,424 ^c	787,98 ± 10,914 ^a	748,14 ± 8,837 ^b	727,34 ± 12,529 ^b	740,45 ± 9,223 ^b	738,97 ± 3,251 ^b
20:0	nd	22,86 ± 0,643 ^a	21,32 ± 0,711 ^{ab}	20,45 ± 1,482 ^{ab}	19,93 ± 1,012 ^{ab}	18,91 ± 1,143 ^b
22:0	50,07 ± 1,947	52,47 ± 1,465	52,76 ± 2,135	50,52 ± 2,937	50,02 ± 2,846	53,66 ± 2,377
16:1n-7	292,35 ± 3,242 ^a	189,98 ± 2,614 ^b	188,14 ± 1,837 ^b	187,34 ± 2,059 ^b	188,45 ± 2,213 ^b	188,97 ± 2,245 ^b
18:1n-9c	3762,45 ± 108,895 ^c	5054,38 ± 108,238 ^a	4798,71 ± 107,389 ^{ab}	4763,84 ± 105,24 ^b	4757,75 ± 109,340 ^b	4715,08 ± 109,400 ^b
18:1n-7	127,41 ± 1,540 ^c	204,68 ± 5,751 ^a	189,59 ± 6,377 ^{ab}	180,92 ± 6,817 ^{ab}	177,28 ± 3,074 ^b	175,30 ± 1,014 ^b
20:1n-9	24,69 ± 0,549 ^b	37,51 ± 1,911 ^a	35,62 ± 1,369 ^a	35,13 ± 0,863 ^a	35,09 ± 0,650 ^a	35,56 ± 0,482 ^{ab}
18:2n-6	5218,02 ± 104,412 ^b	6576,77 ± 107,860 ^a	6383,14 ± 104,373 ^a	6375,90 ± 104,64 ^a	6571,71 ± 105,52 ^a	6377,81 ± 101,949 ^a
18:3n-3	116,30 ± 3,638 ^b	497,76 ± 8,217 ^a	488,05 ± 8,110 ^a	487,89 ± 8,724 ^a	482,15 ± 8,643 ^a	481,58 ± 7,947 ^a
18:1t	282,28 ± 4,330 ^a	56,16 ± 0,819 ^b	56,68 ± 0,625 ^b	55,57 ± 0,507 ^b	56,11 ± 0,806 ^b	57,52 ± 0,541 ^b
18:2 t9,t12	35,97 ± 0,273 ^a	dq	dq	dq	dq	dq
18:2 c9,t12	30,28 ± 0,499 ^a	26,25 ± 0,272 ^b	25,53 ± 0,395 ^b	25,00 ± 0,171 ^b	25,51 ± 0,181 ^b	25,47 ± 0,202 ^b
18:2 t9,c12	24,27 ± 0,732 ^a	20,90 ± 0,786 ^b	20,197 ± 0,225 ^b	20,98 ± 0,888 ^b	21,62 ± 0,936 ^b	20,18 ± 0,437 ^b
18:3 t9,c12,t15	21,17 ± 0,344 ^a	16,25 ± 0,661 ^b	16,98 ± 0,422 ^b	16,68 ± 0,334 ^b	16,56 ± 0,297 ^b	17,18 ± 0,521 ^b
18:3 c9,c12,t15	19,75 ± 0,083 ^b	24,47 ± 0,412 ^a	25,22 ± 0,301 ^c	26,09 ± 0,381 ^{ab}	24,65 ± 0,301 ^{bc}	25,05 ± 0,409 ^d
*	23,32 ± 0,321 ^b	41,07 ± 0,215 ^a	39,97 ± 0,380 ^a	40,98 ± 0,618 ^a	38,99 ± 0,212 ^a	38,94 ± 0,465 ^a
ΣAGS	4076,03 ± 48,799 ^a	3694,87 ± 51,040 ^b	3528,36 ± 43,711 ^b	3504,93 ± 47,074 ^b	3561,47 ± 50,129 ^b	3503,17 ± 44,739 ^b
ΣAGMI	4206,90 ± 108,956 ^c	5486,55 ± 108,408 ^a	5212,06 ± 107,603 ^{ab}	5167,23 ± 105,484 ^b	5158,57 ± 109,408 ^b	5114,91 ± 109,429 ^b
ΣAGPI	5334,32 ± 104,475 ^b	7074,53 ± 108,173 ^a	6871,19 ± 104,688 ^a	6863,79 ± 105,003 ^a	7053,86 ± 105,873 ^a	6859,39 ± 102,258 ^a
ΣAGT	437,04 ± 4,454 ^a	185,10 ± 1,420 ^b	184,58 ± 1,005 ^b	185,30 ± 1,309 ^b	183,44 ± 1,335 ^b	184,34 ± 1,086 ^b
Σn-6	5218,02 ± 104,412 ^b	6576,77 ± 107,860 ^a	6383,14 ± 104,373 ^a	6375,90 ± 104,64 ^a	6571,71 ± 105,52 ^a	6377,81 ± 101,949 ^a
Σn-3	116,30 ± 3,638 ^b	497,76 ± 8,217 ^a	488,05 ± 8,110 ^a	487,89 ± 8,724 ^a	482,15 ± 8,643 ^a	481,58 ± 7,947 ^a
n-6/n-3	44,87 ± 1,667 ^a	13,21 ± 0,307 ^b	13,08 ± 0,305 ^b	13,07 ± 0,317 ^b	13,63 ± 0,328 ^b	13,24 ± 0,304 ^b

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras.

* Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. nd: não detectado; dq: detectado, mas não quantificado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Tabela 8. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nos hambúrgueres bovinos.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (<i>in natura</i>)	1	2	3	4	5
14:0	100,05 ± 1,534 ^a	60,35 ± 0,850 ^b	61,05 ± 1,043 ^b	60,55 ± 0,815 ^b	61,04 ± 1,098 ^b	61,05 ± 1,213 ^b
16:0	2839,07 ± 57,884 ^d	3644,35 ± 60,649 ^a	3418,78 ± 67,469 ^b	3418,95 ± 60,138 ^b	3267,79 ± 52,615 ^c	3297,92 ± 60,528 ^c
18:0	1459,80 ± 19,189 ^c	1915,90 ± 21,539 ^a	1894,05 ± 20,621 ^a	1899,86 ± 25,707 ^a	1814,42 ± 26,751 ^b	1817,06 ± 25,700 ^b
20:0	nd	47,59 ± 0,495	47,51 ± 0,318	46,70 ± 0,615	46,87 ± 0,743	46,05 ± 0,609
22:0	66,26 ± 1,583 ^b	88,45 ± 1,347 ^a	86,10 ± 1,497 ^a	87,25 ± 1,848 ^a	85,06 ± 1,924 ^a	85,97 ± 1,414 ^a
14:1n-9	58,92 ± 0,221 ^a	24,16 ± 0,348 ^b	25,30 ± 0,167 ^b	25,07 ± 0,137 ^b	24,88 ± 0,278 ^b	24,75 ± 0,823 ^b
16:1n-7	36,43 ± 0,072 ^a	16,25 ± 0,018 ^b	15,91 ± 0,050 ^b	17,50 ± 0,038 ^b	16,80 ± 0,016 ^b	17,04 ± 0,720 ^b
18:1n-9c	4260,66 ± 108,404 ^c	5777,82 ± 105,410 ^a	5487,37 ± 120,367 ^b	5485,73 ± 108,607 ^b	5236,79 ± 101,056 ^{bc}	5066,74 ± 105,92 ^c
18:1n-7	182,98 ± 3,651 ^d	280,37 ± 5,954 ^a	274,23 ± 2,435 ^{ab}	266,62 ± 5,656 ^b	249,56 ± 5,070 ^c	247,59 ± 4,451 ^c
20:1n-9	nd	60,84 ± 1,108 ^a	62,03 ± 1,796 ^a	61,42 ± 1,495 ^a	56,46 ± 1,900 ^b	57,90 ± 1,038 ^b
18:2n-6	1407,28 ± 27,901 ^d	4265,35 ± 71,972 ^a	4137,98 ± 72,342 ^a	3746,74 ± 70,204 ^b	3524,74 ± 76,382 ^c	3467,67 ± 73,596 ^c
18:3n-3	47,23 ± 1,576 ^c	349,64 ± 7,574 ^a	346,50 ± 5,935 ^a	344,83 ± 7,098 ^a	318,90 ± 7,799 ^b	314,65 ± 5,384 ^b
18:1t	498,92 ± 5,952 ^a	254,16 ± 2,637 ^b	256,30 ± 3,067 ^b	251,67 ± 3,037 ^b	241,11 ± 2,878 ^b	241,75 ± 2,018 ^b
18:2 t9,t12	95,21 ± 1,000 ^a	75,91 ± 1,240 ^b	77,83 ± 1,750 ^b	76,89 ± 1,024 ^b	74,76 ± 1,410 ^b	76,09 ± 1,248 ^b
18:2 c9,t12	nd	75,04 ± 0,800	76,34 ± 1,090	73,92 ± 1,442	73,76 ± 1,937	70,40 ± 1,202
18:2 t9,c12	nd	75,99 ± 1,776	74,85 ± 1,880	75,07 ± 1,63	72,74 ± 0,96	74,48 ± 1,980
*	70,33 ± 2,304 ^a	53,12 ± 0,195 ^b	52,41 ± 0,307 ^b	51,89 ± 0,615 ^b	49,48 ± 0,743 ^b	49,56 ± 0,609 ^b
ΣAGS	4465,18 ± 61,022 ^d	5756,64 ± 64,382 ^a	5507,49 ± 70,574 ^b	5513,31 ± 65,436 ^b	5275,18 ± 59,071 ^c	5308,05 ± 65,787 ^c
ΣAGMI	4538,99 ± 108,466 ^c	6159,44 ± 105,584 ^a	5864,84 ± 120,405 ^b	5856,34 ± 108,765 ^b	5584,49 ± 101,201 ^c	5414,02 ± 106,024 ^c
ΣAGPI	1454,51 ± 27,945 ^c	4614,99 ± 72,369 ^a	4484,48 ± 72,583 ^a	4091,57 ± 70,562 ^b	3843,64 ± 76,779 ^b	3782,32 ± 73,793 ^b
ΣAGT	664,46 ± 6,460 ^a	534,22 ± 3,510 ^b	537,73 ± 4,158 ^b	529,44 ± 3,923 ^b	511,85 ± 3,937 ^b	512,28 ± 3,371 ^b
Σn-6	1407,28 ± 27,901 ^d	4265,35 ± 71,972 ^a	4137,98 ± 72,34 ^a	3746,74 ± 70,204 ^b	3524,74 ± 76,382 ^c	3467,67 ± 73,596 ^c
Σn-3	47,23 ± 1,576 ^c	349,64 ± 7,574 ^a	346,50 ± 5,935 ^a	344,83 ± 7,098 ^a	318,90 ± 7,799 ^b	314,65 ± 5,384 ^b
n-6/n-3	29,79 ± 1,156 ^a	12,20 ± 0,335 ^b	11,94 ± 0,292 ^b	10,87 ± 0,303 ^c	11,05 ± 0,361 ^c	11,02 ± 0,300 ^c

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras.

* Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. nd: não detectado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Tabela 9. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nos hambúrgueres de peixe.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (<i>in natura</i>)	1	2	3	4	5
14:0	17,39 ± 0,423 ^a	14,67 ± 0,786 ^b	14,36 ± 0,965 ^b	15,36 ± 0,163 ^b	15,42 ± 0,987 ^b	15,37 ± 0,639 ^b
16:0	276,30 ± 5,085 ^d	1294,45 ± 18,750 ^c	1291,53 ± 14,185 ^c	1392,85 ± 18,882 ^b	1425,00 ± 19,30 ^{ab}	1442,94 ± 18,401 ^a
18:0	170,54 ± 1,769 ^d	375,98 ± 5,447 ^c	376,13 ± 6,258 ^c	387,55 ± 4,993 ^{bc}	396,33 ± 5,496 ^{ab}	397,31 ± 3,008 ^a
20:0	nd	20,44 ± 0,601	22,17 ± 0,717	22,15 ± 0,517	22,98 ± 0,631	22,52 ± 0,246
22:0	9,42 ± 0,115 ^b	48,89 ± 0,815 ^a	48,62 ± 0,965 ^a	49,11 ± 0,608 ^a	49,06 ± 0,527 ^a	50,40 ± 0,781 ^a
16:1n-7	56,43 ± 0,672 ^a	36,25 ± 0,508 ^b	35,91 ± 0,651 ^b	37,50 ± 0,886 ^b	36,80 ± 0,806 ^b	37,04 ± 0,730 ^b
18:1n-9c	580,42 ± 7,148 ^c	3129,46 ± 64,468 ^b	3119,67 ± 65,300 ^b	3396,21 ± 62,106 ^a	3490,31 ± 63,832 ^a	3452,89 ± 67,256 ^a
18:1n-7	74,30 ± 2,608 ^c	374,79 ± 7,591 ^b	399,52 ± 7,347 ^b	422,09 ± 7,427 ^{ab}	455,69 ± 6,222 ^a	445,86 ± 6,905 ^a
18:1n-6	94,60 ± 1,645 ^a	71,66 ± 0,986 ^b	73,92 ± 0,820 ^b	74,24 ± 0,770 ^b	79,11 ± 0,708 ^b	79,71 ± 0,511 ^b
20:1n-9	16,96 ± 0,102 ^b	25,63 ± 0,147 ^a	26,93 ± 0,277 ^a	27,25 ± 0,178 ^a	27,12 ± 0,141 ^a	27,10 ± 0,192 ^a
18:2n-6	630,33 ± 3,452 ^d	3571,19 ± 78,928 ^c	3850,14 ± 78,521 ^b	3976,60 ± 75,585 ^{ab}	3977,21 ± 77,054 ^a	4084,52 ± 77,236 ^a
18:3n-3	9,44 ± 0,150 ^b	323,93 ± 3,091 ^a	322,91 ± 3,247 ^a	325,75 ± 2,991 ^a	327,93 ± 2,669 ^a	327,82 ± 2,511 ^a
20:5n-3	2,23 ± 0,134 ^a	dq	dq	dq	dq	dq
22:6n-3	38,40 ± 0,876 ^a	24,01 ± 0,546 ^b	25,58 ± 0,635 ^b	25,39 ± 0,204 ^b	24,77 ± 0,144 ^b	25,08 ± 0,588 ^b
18:1t	233,45 ± 1,879 ^a	196,29 ± 1,735 ^c	197,37 ± 1,392 ^c	221,28 ± 1,421 ^b	223,06 ± 1,132 ^b	234,24 ± 1,667 ^a
18:2 t9,t12	16,57 ± 0,525 ^a	10,61 ± 0,501 ^b	11,56 ± 0,515 ^b	11,51 ± 0,254 ^b	15,89 ± 0,244 ^a	14,25 ± 0,517 ^a
18:2 c9,t12	14,82 ± 0,202 ^b	34,86 ± 0,650 ^a	35,50 ± 0,645 ^a	33,81 ± 0,484 ^a	35,87 ± 0,504 ^a	36,60 ± 0,704 ^a
18:2 t9,c12	14,56 ± 0,297	25,03 ± 0,296	28,57 ± 0,435 ^a	29,15 ± 0,544 ^a	31,87 ± 0,298 ^a	32,02 ± 0,648 ^a
18:3 t9,c12,t15	5,00 ± 0,010 ^c	22,66 ± 0,123 ^b	26,11 ± 0,389	24,34 ± 0,021	25,50 ± 0,038	26,34 ± 0,312
*	5,31 ± 0,140 ^c	35,50 ± 0,480 ^b	37,81 ± 0,479 ^{ab}	38,56 ± 0,521 ^a	40,02 ± 0,507 ^a	41,50 ± 0,830 ^a
AGS	473,65 ± 5,402 ^d	1754,43 ± 19,567 ^c	1752,81 ± 15,581 ^c	1867,02 ± 19,548 ^{ab}	1902,80 ± 20,108 ^a	1928,54 ± 18,674 ^a
AGMI	822,71 ± 7,814 ^c	3637,79 ± 64,923 ^b	3655,95 ± 65,721 ^b	3957,29 ± 62,560 ^a	4089,03 ± 64,144 ^a	4042,60 ± 67,616 ^a
AGPI	680,40 ± 3,567 ^c	3919,13 ± 78,990 ^b	4198,63 ± 78,591 ^{ab}	4327,74 ± 75,644 ^a	4329,91 ± 77,100 ^a	4469,42 ± 77,279 ^a
AGT	289,71 ± 1,989 ^f	324,95 ± 2,004 ^e	336,92 ± 1,786 ^d	358,65 ± 1,699 ^c	372,21 ± 1,394 ^b	384,95 ± 2,179 ^a
n-6	724,93 ± 3,824 ^d	3642,85 ± 78,934 ^c	3924,06 ± 78,525 ^b	4050,84 ± 75,589 ^{ab}	4056,32 ± 77,057 ^a	4164,23 ± 77,238 ^a
n-3	50,07 ± 0,899 ^b	347,94 ± 3,139 ^a	348,49 ± 3,309 ^a	351,14 ± 2,998 ^a	352,70 ± 2,673 ^a	352,90 ± 2,579 ^a
n-6/n-3	14,48 ± 0,271 ^a	10,47 ± 0,246 ^b	10,59 ± 0,615 ^b	11,53 ± 0,237 ^b	11,50 ± 0,235 ^b	11,80 ± 0,235 ^b

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras.

* Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. nd: não detectado. dq: não quantificado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Nos empanados de frango (Tabela 7), hambúrguer bovino (Tabela 8) e hambúrguer de peixe (Tabela 9), foram encontrados 18, 14 e 20 ácidos graxos predominantes, respectivamente. De modo geral, houve semelhança na composição em ácidos graxos destes produtos, tanto para os *in natura* quanto os fritos.

Analisando a composição dos produtos *in natura* (fritura 0), os ácidos graxos majoritários no EF, HB e HP, foram: palmítico (3223,56; 2839,07; 276,30 mg/100 g), esteárico (692,35; 1459,80; 170,54 mg/100 g), oléico (3762,45; 4260,66; 580,42 mg/100 g) e LA (5218,02; 1407,28; 630,33 mg/100 g), respectivamente. Em relação aos ácidos da série n-3, houve predominância do LNA, nos dois primeiros produtos, 116,30 e 47,23 mg/100 g, respectivamente. Já no HP o majoritário foi o ácido cervônico (DHA, 22:6n-3), 38,40 mg/100 g. Foram identificados ácidos graxos *trans* (AGT) nos três produtos, onde a forma predominante, em mg/100 g, foi do ácido elaídico, 282,28 no EF, 498,92 no HB e 233,45 no HP.

Foram encontradas diferenças quanto ao somatório dos ácidos graxos saturados (AGS) e (AGT), entre os valores determinados experimentalmente e as informações contidas nos rótulos nutricionais dos produtos *in natura*. As quantidades de AGS, em g/100 g, encontradas no rótulo e experimentalmente, foram respectivamente: EF, 1,60 e 4,08; HB, 3,57 e 4,47; HP, zero e 0,47.

Para o EF *in natura* (Tabela 7) o total de AGT (0,44 g/100 g), determinado experimentalmente, foi aproximadamente 50% menor, do que o expresso no rótulo (0,88 g/100 g). Já para os HB e HP, a informação encontrada no rótulo nutricional foi “zero *trans*”, enquanto que os valores, em g/100 g determinados experimentalmente e foram, 0,66 (Tabela 8) e 0,29 (Tabela 9), respectivamente. Conforme a legislação vigente, a informação nutricional “zero *trans*” poderá ser utilizada apenas para produtos que contenham uma quantidade menor que 0,2 g/porção (ANVISA, 2003).

Foram observadas diferenças significativas ($P < 0,05$) nas concentrações da maioria dos ácidos graxos dos produtos *in natura*, em relação aos fritos (Tabelas 7, 8 e 9). Na seqüência, serão discutidas as diferenças para os AG majoritários encontrados nos três produtos de origem animal utilizados neste estudo.

Houve diminuição na concentração do ácido palmítico nos empanados de frango frito em relação ao *in natura* (Tabela 7). Situação contrária foi observada para os hambúrgueres bovinos (Tabela 8) e hambúrgueres de peixe (Tabela 9). Esta variação provocou diferenças significativas ($P < 0,05$) para o somatório dos AGS nos três produtos.

No empanado de frango e hambúrguer de peixe, houve aumento na concentração do ácido oléico e total de AGMI, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre os produtos *in natura* e fritos. Foram observadas semelhanças entre a concentração do ácido oléico e total de AGMI, no hambúrguer bovino *in natura* e os obtidos nas frituras número 4 e 5.

A concentração dos ácidos LA e LNA aumentou, com diferença significativa ($P < 0,05$), entre os produtos fritos quando comparados aos *in natura*. Houve uma redução, nas razões n-6/n-3 dos produtos *in natura* de 44,87 (EF), 29,79 (HB) e 14,80 (HP), para uma média de 13,25; 11,42 e 11,16, nos produtos fritos, respectivamente. Em termos nutricionais, esta redução é importante, mas os valores ainda são considerados muito acima do recomendado pela literatura, que é 1:1 a 2:1 (Simopoulos, 2002).

Foi verificada a redução na concentração do ácido elaídico e somatório de AGT nos EF e HB fritos, em relação aos *in natura*. Entretanto, houve aumento no somatório dos AGT nos HP fritos, quando comparados ao *in natura*, mas não houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre a concentração do ácido elaídico no HP *in natura* e no submetido à fritura número 5.

Analisando as variações na quantidade dos AG dos produtos ao longo dos processos de fritura (1 a 5), observou-se que, a concentração do ácido palmítico e o total de AGS, apresentaram comportamentos distintos para cada produto estudado: nos EF as concentrações foram iguais ($P < 0,05$); nos HB houve redução na concentração, com diferença significativa ($P < 0,05$) para a maioria dos resultados; nos HP, houve aumento na concentração, com diferença significativa ($P < 0,05$) para a maioria dos resultados.

Dentre os ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), houve redução na concentração do ácido oléico e somatório dos AGMI, nos EF (Tabela 7) e HB (Tabela 8), mas aumento destes compostos nos HP (Tabela 9), com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados para estes produtos fritos.

Ainda em relação aos produtos submetidos à fritura, não foi observada diferença significativa ($P < 0,05$) na concentração dos ácidos graxos LA, LNA e nem para o total de AGPI, nos EF, mas diminuição destes ácidos nos HB. Já nos HP fritos, houve acréscimo no total de AGPI, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados.

Não foi observada diferença significativa ($P < 0,05$) na concentração do ácido elaídico e total de AGT, nos EF e HB submetidos à fritura. Já para os HP, houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre os resultados para o total de AGT e atingindo, onde a maior concentração foi no hambúrguer da fritura número 5.

O maior teor de AGT encontrado nos produtos fritos foram, para o EF (185,30 mg/100 g), HB (537,73 mg/100 g) e HP (384,95 mg/100 g). Os valores, por porção de 100 g, estão abaixo do limite máximo de ingestão diária de AGT, indicado pela Organização Mundial de Saúde (OMS), aproximadamente 2 g (WHO, 2003).

Algumas alterações na concentração dos AG, nos óleos de fritura e alimentos fritos, podem ser atribuídas às interações lipídicas durante o processo de fritura (Dobarganes, Márquez-Ruiz e Velasco, 2000). Portanto, variações nas quantidades de AG, durante o processo de fritura, podem ser oriundas destas trocas lipídicas e não produtos da oxidação lipídica do meio de fritura. A transferência lipídica foi verificada por Haak *et al.* (2007) ao estudarem o perfil em AG da carne de porco submetida à fritura.

Romero, Sánchez-Muñiz e Cuesta (2000) observaram aumento na concentração dos AGS e do ácido oléico no óleo, durante o processo de fritura de batatas pré-fritas e congeladas. Este acréscimo foi atribuído às migrações entre o meio de fritura e a batata, que continha inicialmente elevado teor de AGS e de ácido oléico.

A troca lipídica foi confirmada neste estudo, comparando os resultados entre a concentração dos AG majoritários no EF, HB e HP e dos respectivos óleos de fritura (Tabelas 10, 11 e 12).

As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam as concentrações em mg de ácido graxo/g de óleo, no óleo original (fritura zero) nos óleos de fritura dos empanados de frango, hambúrgueres bovino e hambúrgueres de peixe, em função do número de frituras (1 a 5).

Tabela 10. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos das frituras dos empanados de frango.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (original)	1	2	3	4	5
16:0	99,13 ± 4,418 ^b	98,15 ± 2,889 ^b	108,18 ± 3,923 ^{ab}	105,35 ± 3,336 ^{ab}	108,83 ± 0,982 ^a	114,29 ± 4,916 ^a
18:0	32,53 ± 2,552	33,78 ± 0,984	35,66 ± 0,954	34,34 ± 0,645	34,62 ± 0,364	35,34 ± 0,801
20:0	2,81 ± 0,041	2,67 ± 0,240	2,71 ± 0,100	2,53 ± 0,073	2,23 ± 0,168	2,41 ± 0,068
22:0	4,79 ± 0,283	4,54 ± 0,077	4,67 ± 0,089	4,50 ± 0,042	4,43 ± 0,087	4,37 ± 0,119
18:1n-9c	235,98 ± 10,403	238,74 ± 10,736	242,74 ± 7,230	243,08 ± 2,474	236,31 ± 6,467	244,66 ± 6,280
18:1n-7	10,05 ± 0,373	10,03 ± 0,408	11,06 ± 0,611	10,27 ± 0,120	10,29 ± 0,241	10,37 ± 0,391
20:1n-9	2,13 ± 0,067	2,10 ± 0,094	2,01 ± 0,148	1,97 ± 0,158	2,12 ± 0,161	2,05 ± 0,134
18:2n-6	475,10 ± 9,782	470,99 ± 7,336	470,97 ± 5,055	469,67 ± 3,246	468,54 ± 5,327	469,87 ± 6,947
18:3n-3	39,03 ± 2,006	39,93 ± 3,177	40,07 ± 1,336	38,64 ± 0,549	38,62 ± 1,307	37,08 ± 1,005
18:1t	0,79 ± 0,044 ^c	1,28 ± 0,064 ^e	1,74 ± 0,179 ^d	2,26 ± 0,063 ^c	4,31 ± 0,098 ^a	3,97 ± 0,133 ^b
18:2 t9,t12	dq	dq	dq	dq	dq	dq
18:2 c9,t12	2,03 ± 0,031	2,10 ± 0,112	2,29 ± 0,072	2,20 ± 0,044	2,61 ± 0,053	2,27 ± 0,093
18:2 t9,c12	1,77 ± 0,047	1,71 ± 0,072	1,83 ± 0,108	1,73 ± 0,090	1,91 ± 0,109	1,88 ± 0,119
18:3 t9,c12,t15	2,89 ± 0,075	2,80 ± 0,019	2,92 ± 0,010	2,76 ± 0,071	2,66 ± 0,059	2,60 ± 0,088
*	3,45 ± 0,143	3,57 ± 0,077	3,78 ± 0,078	3,65 ± 0,099	3,78 ± 0,127	3,60 ± 0,121
ΣAGS	139,26 ± 5,110 ^b	139,14 ± 3,062 ^b	151,22 ± 4,039 ^{ab}	146,72 ± 3,398 ^{ab}	150,11 ± 1,065 ^a	156,41 ± 4,983 ^a
ΣAGMI	248,16 ± 10,409	250,87 ± 10,744	255,81 ± 7,257	255,32 ± 2,482	248,72 ± 6,473	257,08 ± 6,293
ΣAGPI	514,13 ± 9,986	510,92 ± 7,994	511,04 ± 5,228	508,31 ± 3,292	507,16 ± 5,485	506,95 ± 7,019
ΣAGT	10,93 ± 0,177 ^c	11,46 ± 0,149 ^c	12,56 ± 0,235 ^b	12,60 ± 0,170 ^b	15,27 ± 0,210 ^a	14,32 ± 0,251 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre as frituras.

* Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. dq: detectado, mas não quantificado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Tabela 11. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos das frituras dos hambúrgueres bovino.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (original)	1	2	3	4	5
16:0	99,13 ± 4,418 ^{ab}	96,90 ± 0,671 ^b	96,44 ± 1,050 ^b	97,77 ± 1,467 ^b	106,89 ± 1,691 ^a	107,72 ± 2,348 ^a
18:0	32,53 ± 2,552 ^b	33,96 ± 0,171 ^b	32,97 ± 0,522 ^b	34,57 ± 0,911 ^b	38,04 ± 1,657 ^a	38,20 ± 0,518 ^a
20:0	2,81 ± 0,041	2,55 ± 0,036	2,56 ± 0,075	2,33 ± 0,013	2,48 ± 0,072	2,40 ± 0,045
22:0	4,79 ± 0,283	5,02 ± 0,306	4,98 ± 0,206	4,62 ± 0,359	4,77 ± 0,147	4,67 ± 0,078
18:1n-9c	235,98 ± 10,403 ^b	230,40 ± 3,016 ^b	231,56 ± 4,350 ^b	232,55 ± 4,072 ^b	252,62 ± 3,690 ^a	252,68 ± 3,977 ^a
18:1n-7	10,05 ± 0,373 ^a	10,47 ± 0,142 ^b	10,80 ± 0,204 ^b	11,49 ± 0,273 ^{ab}	12,44 ± 0,426 ^a	12,40 ± 0,519 ^a
20:1n-9	2,13 ± 0,067	1,77 ± 0,864	2,10 ± 0,021	2,16 ± 0,083	2,02 ± 0,109	2,04 ± 0,092
18:2n-6	475,10 ± 9,782 ^a	439,59 ± 6,951 ^b	440,06 ± 9,016 ^b	441,20 ± 5,112 ^b	439,79 ± 7,353 ^b	436,90 ± 8,148 ^b
18:3n-3	39,03 ± 2,006	36,99 ± 0,094	36,74 ± 0,882	35,75 ± 1,034	37,15 ± 1,270	37,56 ± 1,227
18:t	0,79 ± 0,044 ^d	1,86 ± 0,148 ^c	1,97 ± 0,062 ^{bc}	2,10 ± 0,169 ^{bc}	2,44 ± 0,050 ^b	3,44 ± 0,027 ^a
18:2 t9,t12	dq	0,72 ± 0,006 ^c	1,15 ± 0,021 ^b	1,75 ± 0,003 ^b	2,56 ± 0,045 ^a	2,60 ± 0,017 ^a
18:2 c9,t12	2,03 ± 0,031 ^d	2,42 ± 0,030 ^c	2,67 ± 0,047 ^b	2,74 ± 0,108 ^{ab}	2,83 ± 0,144 ^{ab}	3,01 ± 0,104 ^a
18:2 t9,c12	1,77 ± 0,047 ^c	1,96 ± 0,026 ^b	1,71 ± 0,048 ^{ab}	1,80 ± 0,092 ^{ab}	1,96 ± 0,147 ^a	1,95 ± 0,133 ^{ab}
18:3 t9,c12,t15	2,89 ± 0,075	2,99 ± 0,028	2,97 ± 0,045	2,88 ± 0,043	2,85 ± 0,144	2,89 ± 0,028
*	3,45 ± 0,143	3,76 ± 0,021	3,72 ± 0,128	3,75 ± 0,160	3,72 ± 0,190	3,46 ± 0,021
ΣAGS	139,26 ± 5,110 ^b	138,43 ± 1,095 ^b	136,95 ± 1,193 ^b	139,29 ± 1,764 ^b	152,18 ± 2,373 ^a	152,99 ± 2,406 ^a
ΣAGMI	248,16 ± 10,409 ^b	242,64 ± 3,141 ^b	244,46 ± 4,34 ^b	246,20 ± 4,082 ^b	267,08 ± 3,716 ^{ab}	267,12 ± 4,012 ^a
ΣAGPI	514,13 ± 9,986 ^a	476,58 ± 6,952 ^b	476,80 ± 9,059 ^b	476,95 ± 5,216 ^b	476,94 ± 7,462 ^b	474,46 ± 8,234 ^b
ΣAGT	10,93 ± 0,177 ^d	13,71 ± 0,157 ^c	14,19 ± 0,165 ^c	15,02 ± 0,276 ^{bc}	16,36 ± 0,322 ^b	17,35 ± 0,175 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras. * Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. dq: detectado, mas não quantificado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Tabela 12. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos das frituras dos hambúrgueres de peixe.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (original)	1	2	3	4	5
16:0	99,13 ± 4,418	97,04 ± 4,783	96,94 ± 2,127	98,70 ± 1,736	99,14 ± 1,951	96,37 ± 1,419
18:0	32,53 ± 2,552	32,05 ± 1,577	32,28 ± 0,564	31,93 ± 0,487	31,60 ± 0,749	31,81 ± 0,288
20:0	2,81 ± 0,041	2,22 ± 0,115	2,20 ± 0,033	2,45 ± 0,133	2,49 ± 0,108	2,38 ± 0,060
22:0	4,79 ± 0,283	4,37 ± 0,141	4,37 ± 0,087	4,42 ± 0,222	4,60 ± 0,208	4,47 ± 0,112
18:1n-9c	235,98 ± 10,403 ^{ab}	227,13 ± 3,688 ^b	227,81 ± 3,766 ^b	235,33 ± 4,713 ^{ab}	235,49 ± 5,682 ^{ab}	238,87 ± 1,873 ^a
18:1n-7	10,05 ± 0,373	10,32 ± 0,384	9,98 ± 0,454	11,03 ± 0,463	11,25 ± 0,433	11,53 ± 0,449
20:1n-9	2,13 ± 0,067	1,95 ± 0,076	1,94 ± 0,061	2,09 ± 0,078	2,09 ± 0,067	2,01 ± 0,062
18:2n-6	475,10 ± 9,782 ^a	408,70 ± 9,880 ^b	404,76 ± 6,595 ^b	417,53 ± 8,374 ^b	414,49 ± 8,215 ^b	400,88 ± 6,429 ^b
18:3n-3	39,03 ± 2,006 ^a	34,66 ± 2,074 ^b	34,24 ± 0,437 ^b	34,72 ± 1,041 ^b	34,16 ± 0,620 ^b	32,90 ± 0,591 ^b
18:1t	0,79 ± 0,044 ^f	2,10 ± 0,057 ^e	2,96 ± 0,049 ^d	4,06 ± 0,047 ^c	5,82 ± 0,029 ^b	6,92 ± 0,097 ^a
18:2 t9,t12	dq	0,65 ± 0,080 ^b	0,67 ± 0,010 ^b	0,76 ± 0,010 ^b	0,80 ± 0,051 ^b	1,39 ± 0,079 ^a
18:2 c9,t12	2,03 ± 0,031 ^b	2,15 ± 0,104 ^{bc}	2,23 ± 0,084 ^{bc}	2,32 ± 0,075 ^b	2,58 ± 0,012 ^a	2,72 ± 0,091 ^a
18:2 t9,c12	1,77 ± 0,047 ^b	1,81 ± 0,120 ^b	1,92 ± 0,069 ^{ab}	1,98 ± 0,077 ^a	2,05 ± 0,086 ^a	2,04 ± 0,093 ^a
18:3 t9,c12,t15	2,89 ± 0,075	2,67 ± 0,175	2,62 ± 0,087	2,62 ± 0,030	2,59 ± 0,096	2,58 ± 0,050
*	3,45 ± 0,143	3,46 ± 0,107	3,48 ± 0,062	3,41 ± 0,051	3,21 ± 0,044	3,31 ± 0,049
AGS	139,26 ± 5,110	135,68 ± 5,040	135,79 ± 2,202	137,50 ± 1,822	137,83 ± 2,103	135,03 ± 1,453
AGMI	248,16 ± 10,409 ^{ab}	239,40 ± 3,709 ^b	239,73 ± 3,794 ^b	248,45 ± 4,157 ^{ab}	248,83 ± 5,700 ^{ab}	252,41 ± 2,058 ^a
AGPI	514,13 ± 9,986 ^a	443,36 ± 8,798 ^{bc}	439,00 ± 6,609 ^{bc}	452,25 ± 8,438 ^b	448,65 ± 8,238 ^{bc}	433,78 ± 6,456 ^c
AGT	10,93 ± 0,177 ^b	12,84 ± 0,277 ^c	13,88 ± 0,160 ^c	15,15 ± 0,123 ^b	17,05 ± 0,148 ^a	18,96 ± 0,193 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras. dq: detectado, mas não quantificado. * Isômeros (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15) do LNA. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Em relação à concentração dos AGS predominantes, houve aumento, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados, na quantidade do ácido palmítico e para somatório dos AGS nos óleos de fritura do EF (Tabela 10), enquanto que, diminuíram nos EF fritos em relação ao *in natura* (Tabela 7).

A transferência lipídica foi igualmente evidenciada pela redução do ácido oléico e somatório dos AGMI, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados, nos hambúrgueres bovinos (Tabela 9), mas aumentada nos óleos de fritura deste produto (Tabela 11).

Em relação aos AGPI, houve aumento na concentração do ácido LA, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados, nos hambúrgueres de peixe fritos (Tabela 9) e, conseqüente diminuição no somatório do AGPI nos óleos de fritura destes produtos (Tabela 12).

A concentração do ácido elaídico diminuiu na maioria dos produtos fritos em relação ao *in natura*, enquanto que aumentou nos óleos de fritura (Tabelas 10, 11 e 12). Por isso, a diminuição na concentração de AGT nos produtos fritos não deve ser analisada isoladamente, pois houve transferência destes ácidos para os óleos de fritura, com conseqüente aumento no somatório de AGT, com diferença significativa ($P < 0,05$) para a maioria dos resultados.

As maiores concentrações de AGT foram encontradas nos óleos da fritura número 5 nos hambúrgueres de peixe e bovino, 18,96 mg/g e 17,35 mg/g, respectivamente. Já para os óleos de fritura do empanado de frango, o valor máximo foi 15,27 mg/g no óleo da fritura número 4. O aumento na concentração destes ácidos, com o número de fritura, pode ser atribuído às transferências lipídicas entre o meio óleo de fritura e o produto que está sendo frito, bem como às reações termoxidativas, que o óleo está sujeito durante todo o processo.

5.5.4. Ácidos graxos nos produtos de origem vegetal e óleos de fritura

Foram encontrados um total de 9 ácidos graxos na mandioca palito *in natura*, descritos na Tabela 13, em mg/100 g do produto, em função do número de frituras.

Tabela 13. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nas mandiocas palito.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (<i>in natura</i>)	1	2	3	4	5
16:0	55,81 ± 0,573 ^b	2218,90 ± 59,801 ^a	2291,21 ± 56,194 ^a	2341,84 ± 59,601 ^a	2352,63 ± 57,664 ^a	2338,72 ± 59,474 ^a
18:0	7,31 ± 0,173 ^c	704,19 ± 1,939 ^b	710,30 ± 2,216 ^b	775,59 ± 2,224 ^a	778,57 ± 3,622 ^a	774,70 ± 3,295 ^a
20:0	0,80 ± 0,061 ^c	45,69 ± 0,970 ^b	46,00 ± 0,885 ^b	47,01 ± 0,910 ^b	56,07 ± 0,717 ^a	56,25 ± 0,841 ^a
22:0	0,75 ± 0,010 ^b	112,59 ± 0,955 ^a	115,65 ± 0,565 ^a	114,56 ± 0,892 ^a	115,54 ± 0,306 ^a	113,23 ± 0,296 ^a
18:1n-9c	76,25 ± 1,008 ^c	5294,37 ± 109,003 ^b	5347,42 ± 106,261 ^b	5729,78 ± 108,078 ^a	5678,66 ± 104,971 ^a	5771,38 ± 108,050 ^a
18:1n-7	0,99 ± 0,017 ^b	227,38 ± 0,865 ^a	226,34 ± 0,714 ^a	224,75 ± 0,841 ^a	227,35 ± 0,950 ^a	229,04 ± 0,924 ^a
20:1n-9	0,79 ± 0,031 ^b	45,03 ± 0,232 ^a	46,01 ± 0,112 ^a	47,07 ± 0,154 ^a	47,20 ± 0,162 ^a	46,99 ± 0,183 ^a
18:2n-6	42,77 ± 0,371 ^c	9458,45 ± 104,681 ^b	9562,32 ± 108,139 ^b	10007,27 ± 109,401 ^a	9889,08 ± 107,549 ^a	9874,74 ± 108,660 ^a
18:3n-3	8,26 ± 0,117 ^b	925,64 ± 6,299 ^a	929,48 ± 5,902 ^a	937,19 ± 5,865 ^a	941,23 ± 6,351 ^a	938,17 ± 5,459 ^a
18:t	nd	16,28 ± 0,081 ^b	17,02 ± 0,088 ^b	16,96 ± 0,043 ^b	17,96 ± 0,082 ^a	18,01 ± 0,081 ^a
18:2 t9,t12	nd	dq	dq	dq	dq	dq
18:2 c9,t12	nd	41,38 ± 0,063 ^b	39,06 ± 0,164 ^b	41,53 ± 0,102 ^b	46,37 ± 0,062 ^a	47,01 ± 0,061 ^a
18:2 t9,c12	nd	34,75 ± 0,062 ^b	33,90 ± 0,131 ^b	37,25 ± 0,093 ^a	37,12 ± 0,028 ^a	38,55 ± 0,037 ^a
18:3 t9,c12,t15	nd	51,07 ± 0,079 ^b	53,17 ± 0,023 ^b	57,88 ± 0,098 ^a	60,19 ± 0,054 ^a	60,83 ± 0,055 ^a
*	nd	69,98 ± 0,497 ^b	68,32 ± 0,476 ^b	72,73 ± 0,508 ^b	80,51 ± 0,099 ^a	83,06 ± 0,156 ^a
ΣAGS	64,67 ± 0,602 ^c	3081,37 ± 59,848 ^b	3163,16 ± 56,247 ^{ab}	3279,00 ± 59,656 ^a	3302,81 ± 57,783 ^a	3282,90 ± 59,572 ^a
ΣAGMI	78,03 ± 1,009 ^c	5566,78 ± 109,007 ^b	5619,77 ± 106,263 ^b	6001,60 ± 108,081 ^a	5953,21 ± 104,975 ^a	6047,41 ± 108,054 ^a
ΣAGPI	51,03 ± 0,389 ^c	10384,09 ± 104,870 ^b	10491,80 ± 108,300 ^b	10944,46 ± 109,558 ^a	10830,31 ± 107,736 ^a	10812,91 ± 108,797 ^a
ΣAGT	nd	213,46 ± 0,517 ^c	211,47 ± 0,528 ^c	226,35 ± 0,537 ^b	242,15 ± 0,155 ^a	247,46 ± 0,198 ^a
Σn-6	42,77 ± 0,371 ^c	9458,45 ± 104,681 ^b	9562,32 ± 108,139 ^b	10007,27 ± 109,401 ^a	9889,08 ± 107,549 ^a	9874,74 ± 108,660 ^a
Σn-3	8,26 ± 0,117 ^b	925,64 ± 6,299 ^a	929,48 ± 5,902 ^a	937,19 ± 5,865 ^a	941,23 ± 6,351 ^a	938,17 ± 5,459 ^a
n-6/n-3	5,18 ± 0,086 ^b	10,22 ± 0,132 ^a	10,29 ± 0,133 ^a	10,68 ± 0,135 ^a	10,51 ± 0,134 ^a	10,53 ± 0,131 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão de seis repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre as frituras. nd: não detectado; dq: detectado, mas não quantificado. * Isômeros *trans* (18:3 c9,t12,c15+ 18:3 t9,c12,c15) do ácido linolênico. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Os ácidos graxos predominantes foram o palmítico (55,81 mg/100 g), oléico (76,25 mg/100 g), LA (42,77 mg/100 g) e LNA (8,26 mg/100 g). De acordo com os resultados encontrados na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006), a mandioca é um alimento que apresenta aproximadamente 0,3 mg/100 g de lipídios totais e, estes distribuídos equitativamente em AGS, AGMI e AGPI.

A composição em AG, da mandioca palito frita, apresentou diferença significativa ($P < 0,05$) em relação à da MP *in natura*, com aumento na concentração para todos AG. Os lipídios extraídos da mandioca palito frita apresentaram semelhanças quanto à composição e número de AG quando comparados ao óleo de soja (Tabela 14).

A incorporação dos ácidos LA e LNA pode ser considerada benéfica em termos nutricionais, no entanto, provocou aumento a razão n-6/n-3 média de 10,44, na MP frita, valor considerado elevado, como discutido no item 5.5.3.

Além do acréscimo na concentração dos AG já presentes na MP *in natura*, a absorção do óleo de soja pelo produto durante a fritura provocou a incorporação de AGT no produto frito, desde a fritura número 1. A concentração média destes ácidos foi 228,18 mg/100 g de mandioca frita. O aumento na concentração de AGT pode ainda ser atribuído às reações termoxidativas ocorrida no óleo ao longo dos processos de fritura.

Houve aumento, com diferença significativa ($P < 0,05$) entre alguns resultados, para os somatórios das concentrações dos AGS, AGMI e AGPI nos produtos fritos.

Os ácidos LA e LNA, que foram incorporados pela mandioca durante o processo de fritura, tiveram sua concentração diminuída ($P < 0,05$) nos óleos de fritura (Tabela 14), provocando redução no somatório das concentrações dos AGPI. Este fato confirma que a transferência lipídica é fator determinante neste processo, onde o óleo e ou alimento têm suas composições originais alteradas.

Foram encontrados 15 AG predominantes na batata palito *in natura* (Tabela 15), dos quais os majoritários em mg/100 g, foram o palmítico (162,90), esteárico (219,78), oléico (708,46), linoléico (122,26) e elaídico (681,34).

Tabela 14. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos de fritura da mandioca palito.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (original)	1	2	3	4	5
16:0	99,13 ± 4,418	92,33 ± 4,294	90,04 ± 4,496	89,53 ± 2,667	89,92 ± 1,302	89,09 ± 3,921
18:0	32,53 ± 2,552	31,29 ± 1,964	30,88 ± 2,060	31,11 ± 1,453	30,80 ± 0,614	30,62 ± 1,694
20:0	2,81 ± 0,041 ^a	2,29 ± 0,169 ^b	2,16 ± 0,102 ^b	2,27 ± 0,130 ^b	2,18 ± 0,097 ^b	2,16 ± 0,125 ^b
22:0	4,79 ± 0,283	5,17 ± 0,282	5,14 ± 0,221	4,63 ± 0,221	4,16 ± 0,056	4,23 ± 0,288
18:1n-9c	235,98 ± 10,403	233,71 ± 5,444	229,21 ± 7,975	229,69 ± 5,606	228,64 ± 4,112	229,28 ± 5,021
18:1n-7	10,05 ± 0,373	9,22 ± 0,780	8,88 ± 0,512	9,02 ± 0,400	8,86 ± 0,421	9,29 ± 0,774
20:1n-9	2,13 ± 0,067	2,16 ± 0,241	2,08 ± 0,241	2,10 ± 0,082	1,99 ± 0,018	2,07 ± 0,106
18:2n-6	475,10 ± 9,782 ^a	404,48 ± 8,932 ^b	408,87 ± 8,651 ^b	399,85 ± 7,320 ^b	391,31 ± 9,184 ^{bc}	380,22 ± 8,611 ^c
18:3n-3	39,03 ± 2,006 ^a	37,61 ± 3,376 ^{ab}	36,03 ± 0,672 ^b	34,96 ± 1,833 ^{bc}	35,02 ± 0,919 ^b	32,90 ± 0,513 ^c
18:t	0,79 ± 0,044	0,70 ± 0,064	0,67 ± 0,070	0,80 ± 0,149	0,75 ± 0,031	0,77 ± 0,054
18:2 t9,t12	dq	dq	dq	dq	dq	dq
18:2 c9,t12	2,03 ± 0,031 ^b	1,83 ± 0,119 ^{ab}	1,72 ± 0,133 ^b	1,77 ± 0,086 ^{ab}	1,75 ± 0,029 ^{ab}	1,75 ± 0,103 ^b
18:2 t9,c12	1,77 ± 0,047	1,49 ± 0,097 ^b	1,37 ± 0,107 ^b	1,41 ± 0,060 ^b	1,40 ± 0,045 ^b	1,38 ± 0,110 ^b
18:3 t9,c12,t15	2,89 ± 0,075	2,51 ± 0,193 ^{ab}	2,37 ± 0,125 ^b	2,46 ± 0,158 ^{ab}	2,39 ± 0,075 ^b	2,25 ± 0,075 ^b
*	3,45 ± 0,143	3,24 ± 0,181	3,12 ± 0,234	3,12 ± 0,164	3,11 ± 0,077	3,11 ± 0,175
AGS	139,26 ± 5,110 ^a	131,08 ± 4,733 ^{ab}	128,22 ± 4,951 ^b	127,54 ± 3,049 ^b	127,06 ± 1,444 ^b	126,10 ± 4,283 ^b
AGMI	248,16 ± 10,409	245,09 ± 5,501	240,17 ± 7,995	240,81 ± 5,621	239,49 ± 4,133	240,64 ± 5,081
AGPI	514,13 ± 9,986 ^a	442,09 ± 9,548 ^b	444,90 ± 8,677 ^b	434,81 ± 7,546 ^{bc}	426,33 ± 9,230 ^c	413,12 ± 8,626 ^c
AGT	10,93 ± 0,177 ^a	9,77 ± 0,314 ^{ab}	9,25 ± 0,324 ^b	9,56 ± 0,292 ^b	9,40 ± 0,125 ^b	9,26 ± 0,249 ^b

Resultados expressos como média ± desvio padrão de seis repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras. dq: detectado, mas não quantificado. * Isômeros *trans* (18:3 c9,t12,c15+ 18:3 t9,c12,c15) do ácido linolênico. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Tabela 15. Concentração dos ácidos graxos (mg/100 g do produto) nas batatas palito.

Ácidos graxos	Número de frituras					
	0 (<i>in natura</i>)	1	2	3	4	5
16:0	162,90 ± 1,867 ^d	1883,70 ± 14,771 ^a	1819,47 ± 13,698 ^b	1821,10 ± 13,972 ^b	1767,69 ± 11,692 ^c	1748,54 ± 12,103 ^c
18:0	219,78 ± 2,252 ^d	685,86 ± 5,883 ^a	680,26 ± 5,824 ^a	665,20 ± 6,335 ^a	639,61 ± 5,799 ^b	612,94 ± 6,595 ^c
20:0	nd	45,76 ± 0,831	46,08 ± 0,809	46,98 ± 0,409	48,96 ± 0,421	46,19 ± 0,502
22:0	16,82 ± 0,0501 ^b	88,77 ± 1,078 ^a	89,63 ± 1,190 ^a	85,98 ± 1,422 ^a	86,84 ± 1,431 ^a	84,52 ± 1,025 ^a
18:1n-9c	708,46 ± 8,864 ^c	4733,50 ± 106,507 ^a	4610,24 ± 106,205 ^a	4565,20 ± 108,049 ^a	4249,29 ± 102,270 ^b	4095,68 ± 106,494 ^b
18:1n-7	19,16 ± 0,039 ^d	162,55 ± 1,626 ^a	148,12 ± 1,348 ^b	146,30 ± 1,433 ^b	128,30 ± 1,311 ^c	125,00 ± 1,649 ^c
18:1n-6	18,25 ± 0,041 ^b	102,35 ± 1,026 ^a	103,12 ± 1,003 ^b	102,30 ± 1,042 ^b	101,30 ± 1,001 ^b	102,00 ± 1,049 ^b
20:1n-9	9,98 ± 0,048 ^b	43,86 ± 0,312 ^a	43,08 ± 0,238 ^a	42,97 ± 0,160 ^a	42,07 ± 0,332 ^a	41,96 ± 0,254 ^a
18:2n-6	122,26 ± 1,041 ^c	8372,00 ± 107,260 ^a	7996,86 ± 109,591 ^a	7815,14 ± 108,141 ^b	7557,75 ± 106,964 ^b	6834,87 ± 106,299 ^b
18:3n-3	11,20 ± 0,046 ^c	748,65 ± 2,454 ^a	731,23 ± 2,577 ^a	657,09 ± 1,968 ^{ab}	642,03 ± 1,652 ^b	592,41 ± 1,403 ^b
18:1t	681,34 ± 2,776 ^a	340,00 ± 1,222 ^c	341,68 ± 1,692 ^c	360,77 ± 1,736 ^b	363,62 ± 1,172 ^b	367,52 ± 1,065 ^b
18:2 t9,t12	18,18 ± 0,374 ^a	13,28 ± 0,023 ^b	13,36 ± 0,030 ^b	13,60 ± 0,024 ^b	13,95 ± 0,035 ^b	14,18 ± 0,081 ^b
18:2 c9,t12	6,47 ± 0,065 ^b	39,46 ± 0,142 ^a	36,86 ± 0,210 ^a	35,97 ± 0,148 ^a	38,47 ± 0,031 ^a	37,66 ± 0,128 ^a
18:2 t9,c12	5,56 ± 0,012 ^b	32,11 ± 0,169 ^a	29,95 ± 0,209 ^{ab}	26,16 ± 0,232 ^{bc}	25,30 ± 0,242 ^c	24,32 ± 0,199 ^c
18:3 t9,c12,t15	nd	52,47 ± 0,206 ^a	49,98 ± 0,333 ^a	48,88 ± 0,188 ^b	47,89 ± 0,123 ^c	47,64 ± 0,161 ^{bc}
*	6,67 ± 0,01 ^a	67,74 ± 0,528 ^a	66,92 ± 0,693 ^a	58,72 ± 0,580 ^a	51,17 ± 0,640 ^b	52,00 ± 0,240 ^{ab}
AGS	399,50 ± 2,936 ^e	2704,09 ± 15,958 ^a	2635,44 ± 14,954 ^b	2619,26 ± 15,412 ^b	2543,10 ± 13,136 ^c	2492,19 ± 13,830 ^d
AGMI	755,85 ± 8,864 ^c	5042,26 ± 106,525 ^a	4904,56 ± 106,214 ^a	4856,77 ± 108,064 ^a	4520,96 ± 102,284 ^b	4364,64 ± 106,512 ^b
AGPI	133,46 ± 1,407 ^c	9120,65 ± 107,288 ^a	8728,09 ± 109,621 ^a	8472,23 ± 108,160 ^b	8199,78 ± 106,977 ^b	7427,28 ± 106,308 ^b
AGT	718,22 ± 2,802 ^a	545,06 ± 1,363 ^b	538,75 ± 1,882 ^b	544,10 ± 1,861 ^b	540,40 ± 1,363 ^b	543,32 ± 1,131 ^b
n-6	122,26 ± 1,041 ^c	8372,00 ± 107,260 ^a	7996,86 ± 109,591 ^a	7815,14 ± 108,141 ^b	7557,75 ± 106,964 ^b	6834,87 ± 106,299 ^b
n-3	11,20 ± 0,046 ^c	748,65 ± 2,454 ^a	731,23 ± 2,577 ^a	657,09 ± 1,968 ^{ab}	642,03 ± 1,652 ^b	592,41 ± 1,403 ^b

Resultados expressos como média ± desvio padrão de seis repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre as frituras.

*Isômeros do ácido linolênico (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15). nd: não detectado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Foram verificadas diferenças entre as quantidades e a composição em AG, determinadas experimentalmente, e os valores expressos no rótulo nutricional da batata palito pré-frita *in natura*. Conforme informação do rótulo, do total lipídico (3,9 g/100 g), o produto continha zero de AGS e zero de AGT. No entanto, foram encontrados 399,50 mg/100 g de AGS e 718,22 mg/100 g de AGT, na batata palito *in natura*. O teor de AGT corresponde a, aproximadamente, 36% do total de AG encontrados na batata *in natura*.

A absorção de óleo pela batata durante o processo de fritura provocou aumento, com diferença significativa ($P < 0,05$), para a maioria das concentrações dos AG na batata frita em relação à batata *in natura*. Houve ainda alteração na composição em AG, como a presença do ácido araquídico (20:0) e isômeros *trans* (18:3 c9,c12,t15) do ácido LNA nas batatas fritas, que não foram detectados na batata *in natura*.

Houve redução nos somatórios dos AGS, AGMI e AGPI, com diferença significativa ($P < 0,05$) para alguns resultados, nas batatas fritas (1 a 5), entretanto, não houve mudança na razão n-6/n-3.

A transferência lipídica foi identificada pelo aumento, ($P < 0,05$) na concentração dos ácidos LA e LNA nas batatas submetidas à fritura, comparadas à *in natura* (Tabela 15), provocando uma redução destes ácidos no óleo de fritura em relação ao original (Tabela 16). Situação contrária foi observada para o ácido elaídico, que teve sua concentração diminuída nas batatas fritas, mas aumentada nos óleos de fritura, com diferença significativa ($P < 0,05$) para a maioria dos resultados. A transferência lipídica provocou ainda, acréscimo na concentração do isômero *trans* (18:2 t9,t12) não detectado no óleo original. O total de AGT nos óleos de fritura, atingiu 29,00 mg/g no óleo da fritura número 5.

Além da incorporação dos ácidos LA e LNA pelo alimento que está sendo frito, a diminuição do conteúdo destes ácidos também ocorrem devido às reações termoxidativas, que levam a destruição de suas estruturas, formando produtos de degradação (Pantzaris, 1988).

Tabela 16. Concentração dos ácidos graxos (mg/g de óleo) nos óleos de fritura de batata palito pré-frita.

Ácidos graxos	Número de fritura					
	0 (original)	1	2	3	4	5
16:0	99,13 ± 4,418	94,77 ± 2,648	94,38 ± 3,885	96,49 ± 3,359	94,60 ± 3,807	95,01 ± 3,632
18:0	32,53 ± 2,552 ^b	33,70 ± 1,286 ^b	34,25 ± 1,754 ^{ab}	35,70 ± 1,023 ^{ab}	35,88 ± 1,074 ^{ab}	36,92 ± 1,094 ^a
20:0	2,81 ± 0,041	2,44 ± 0,076	2,26 ± 0,186	2,46 ± 0,106	2,13 ± 0,483	2,24 ± 0,100
22:0	4,79 ± 0,283	4,44 ± 0,150	4,45 ± 0,189	4,55 ± 0,508	4,63 ± 0,100	4,63 ± 0,081
18:1n-9c	235,98 ± 10,403	229,51 ± 6,081	227,01 ± 6,547	246,53 ± 6,985	235,33 ± 8,141	239,15 ± 7,341
18:1n-7	10,05 ± 0,373 ^a	8,590 ± 0,385 ^b	7,69 ± 0,835 ^b	7,90 ± 0,588 ^b	7,62 ± 0,860 ^b	8,56 ± 0,446 ^b
20:1n-9	2,13 ± 0,067	2,07 ± 0,082	2,20 ± 0,233	2,23 ± 0,081	2,11 ± 0,119	2,12 ± 0,051
18:2n-6	475,10 ± 9,782 ^a	417,06 ± 9,593 ^{ab}	429,85 ± 8,095 ^{ab}	401,80 ± 8,342 ^{ab}	399,99 ± 9,222 ^b	395,93 ± 10,174 ^b
18:3n-3	39,03 ± 2,006 ^a	37,27 ± 1,161 ^a	37,66 ± 1,137 ^a	35,19 ± 2,107 ^{ab}	33,70 ± 1,274 ^b	33,96 ± 1,125 ^b
18:1n-9t	0,79 ± 0,044 ^c	3,46 ± 0,071 ^e	4,88 ± 0,064 ^d	10,61 ± 0,270 ^c	13,80 ± 0,258 ^b	18,90 ± 0,429 ^a
18:2 t9,t12	dq	0,45 ± 0,012 ^{cd}	0,45 ± 0,040 ^c	0,55 ± 0,031 ^{bc}	0,61 ± 0,058 ^b	0,76 ± 0,024 ^a
18:2 c9,t12	2,03 ± 0,031 ^b	1,91 ± 0,078	1,82 ± 0,106	1,96 ± 0,058	1,83 ± 0,208	1,90 ± 0,070
18:2 t9,c12	1,77 ± 0,047	1,55 ± 0,049 ^{ab}	1,46 ± 0,112 ^b	1,56 ± 0,040 ^{ab}	1,45 ± 0,166 ^b	1,55 ± 0,071 ^{ab}
18:3 t9,c12,t15	2,89 ± 0,075 ^a	2,57 ± 0,059 ^{ab}	2,49 ± 0,145 ^b	2,65 ± 0,092 ^{ab}	2,44 ± 0,235 ^b	2,42 ± 0,090 ^b
*	3,45 ± 0,143	3,12 ± 0,103	3,27 ± 0,160	3,46 ± 0,097	3,45 ± 0,074	3,47 ± 0,072
AGS	139,26 ± 5,110	135,35 ± 2,948	135,34 ± 4,271	139,20 ± 3,549	137,24 ± 3,986	138,80 ± 3,795
AGMI	248,16 ± 10,409	240,17 ± 6,094	236,90 ± 6,604	256,65 ± 7,010	245,06 ± 8,187	249,83 ± 7,355
AGPI	514,13 ± 9,986 ^a	454,33 ± 9,652 ^b	467,51 ± 8,174 ^b	435,99 ± 8,419 ^c	433,69 ± 9,310 ^c	429,89 ± 10,236 ^c
AGT	10,93 ± 0,177 ^e	13,06 ± 0,167 ^d	14,37 ± 0,278 ^d	20,79 ± 0,311 ^c	23,58 ± 0,449 ^b	29,00 ± 0,456 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão de cinco repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre as frituras.

*Isômeros do ácido linolênico (18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15). dq: detectado, mas não quantificado. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

A formação de AGT em óleos de fritura é objeto de vários estudos. Sebedio *et al.* (1996) não observaram diferença significativa, na concentração dos isômeros *trans* dos ácidos LA e LNA no óleo de soja, utilizado em sucessivas frituras de batata pré-frita congelada a 180°C, com aumento apenas para os isômeros *trans* do ácido LNA em temperaturas superiores a 200°C.

Corsini, Jorge, Miguel e Vicente (2008) estudaram as alterações na composição dos óleos de fritura de mandioca palito, com reposição do óleo ao longo do processo, e observaram aumento na percentagem dos AGS, redução dos AGPI e AGT inalterados. Liu, Inbaraj e Chen (2007), não observaram acréscimo no total de AGT no óleo de soja submetido a aquecimentos a 160°C, 180°C e 200°C, entretanto observaram redução na concentração dos AGPI presentes no óleo.

O aumento na quantidade de AGT foi observado por Sanibal e Mancini-Filho (2002), ao avaliarem as alterações dos ácidos graxos durante o aquecimento de óleo de soja, em processo de fritura de batatas. Conforme Saguy e Dana (2003) o uso intermitente de óleo vegetal, no processo de fritura a altas temperaturas, provoca aumento na concentração dos isômeros *trans* do ácido oléico.

Romero, Cuesta e Sanchez-Muñiz (2000), avaliando a formação de AGT em óleos vegetais de fritura, observaram que muitas vezes os AGT encontrados nos alimentos fritos, não foram provenientes do processo, mas oriundos do meio de fritura ou, ainda faziam parte da composição original do alimento.

5.6. Espectrofotometria no Infravermelho

5.6.1. Confirmação da presença de ácidos graxos *trans* na batata

A presença de ácidos graxos *trans* (AGT), foi confirmada através do espectro no infravermelho para os EMAGs extraídos da batata palito in natura e após a fritura número 5 (Figura 12).

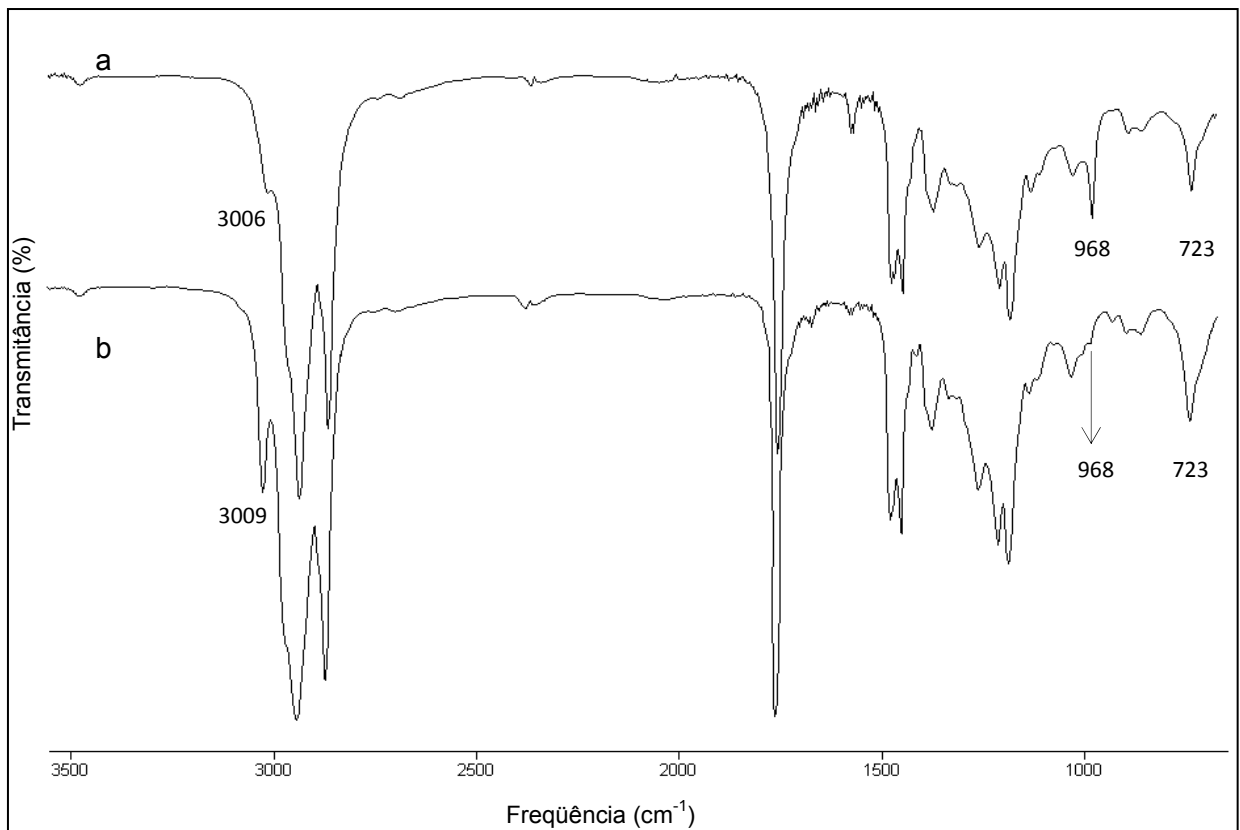


Figura 12. Espectros no infravermelho dos ésteres metílicos dos ácidos graxos: (a) batata in natura; (b) batata após a fritura número 5.

A avaliação do espectro referente à batata *in natura*, indica a presença da banda característica de insaturações *trans* em 968 cm^{-1} . Esta banda é proveniente da deformação angular fora do plano de hidrogênios ligados a carbonos com duplas ligações na configuração *trans* (Mossoba, McDonald, Armstrong e Page, 1991) No espectro correspondente à batata após a fritura número 5, é possível verificar que esta banda está praticamente ausente. Assim, a comparação destes espectros indica que ocorreu a diminuição do teor de AGT na batata frita, em relação à batata *in natura*, devido à transferência entre os AG contidos no óleo de fritura e na batata.

Foi verificado ainda o aumento da intensidade de absorção da banda relacionada com as insaturações *cis*, em 723 cm^{-1} , para o espectro correspondente à batata após a fritura número 5. Isto indica que houve o aumento da concentração de AG com duplas ligações na forma *cis*, em relação à batata *in natura*.

Para o espectro dos EMAGs associados à batata após a fritura número 5, verifica-se uma banda razoavelmente intensa, com máximo de absorção em 3009 cm^{-1} , que está praticamente ausente no espectro relacionado à batata *in natura*. Nesta região do espectro no infravermelho, ocorrem bandas cujas absorções são decorrentes de estiramentos da ligação carbono-hidrogênio, de carbonos insaturados. Quando há insaturações na configuração *cis* ocorre uma forte absorção nesta região, enquanto que para insaturações *trans*, a absorção que ocorre em 3035 cm^{-1} , possui baixa intensidade. Assim, é possível verificar, de forma semelhante ao observado na região de 723 cm^{-1} que a concentração de AG com duplas ligações na configuração *cis* aumentou, em relação à batata pré-frita (Mossoba, McDonald, Armstrong e Page, 1991).

5.6.2. Confirmação da presença de ácidos graxos *trans* no óleo de fritura

O espectro no infravermelho dos ésteres metílicos do óleo de soja original (Figura 13) não apresentou a banda característica de insaturações *trans*, entre 960 e 980 cm^{-1} . Em geral, óleos vegetais refinados possuem níveis de AGT inferiores a 3,0 % (Martin *et al*, 2006). Com a crescente preocupação em relação à ingestão elevada destes AG, as indústrias brasileiras de óleos vegetais têm-se empenhado para diminuir os seus níveis nos óleos (Martin *et al.*, 2008). Isto tem sido alcançado, mediante a aplicação de temperaturas menores que 230°C , na etapa de desodorização (Tasan e Demirci, 2003). Na determinação de AGT por espectrofotometria no infravermelho, a quantificação é restrita à amostras em que seu teor é maior que 5,0 % do total de AG (Ratnayake, 1995). Assim, a detecção deste grupo de AG torna-se dificultada em níveis inferiores a 2,0% do total de ácidos graxos.

Por essa razão, o óleo de soja referente às frituras número 2 e 5, foram submetidos à recristalização com uréia, obtendo-se o espectro da fração correspondente ao adutos de uréia. Este processo teve como objetivo aumentar a concentração dos ésteres metílicos de AGT.

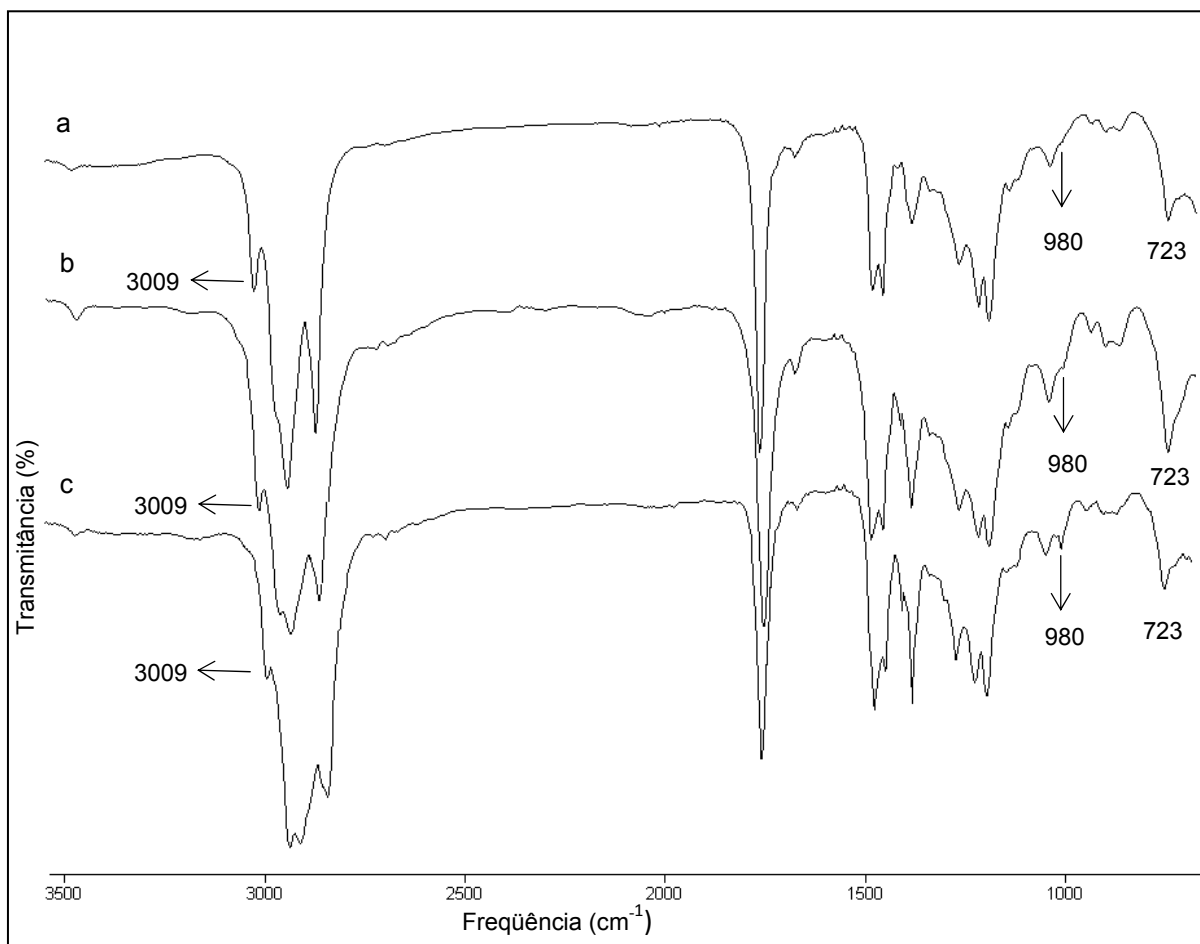


Figura 13. Espectros no infravermelho dos ésteres metílicos dos ácidos graxos: (a) óleo original; (b) óleo após a fritura número 2; (c) óleo após a fritura número 5.

A análise dos espectros relacionados ao óleo de soja após as frituras número 2 e 5, permitiu confirmar a presença de AGT devido à presença da banda correspondente as insaturações *trans*, em 980 cm^{-1} . Pode ser observado ainda que o aumento da intensidade de absorção desta banda, da fritura número 2 para a fritura número 5, indicando aumento da concentração de AGT no óleo de fritura. O deslocamento do máximo de absorção das insaturações *trans* de 968 para 980 cm^{-1} (Figuras 13 e 14), ocorre possivelmente, devido ao aumento da proporção de ácidos graxos *trans* poliinsaturados, que tem absorção máxima em 972 cm^{-1} e a presença de ácidos graxos conjugados 18:2 *cis-trans*, que são formados durante o processo

de fritura, cuja absorção máxima ocorre em 986 cm^{-1} (Mossoba, McDonald, Armstrong e Page, 1991).

A comparação dos espectros do óleo antes e após as frituras, permitiu ainda a verificação da banda relativa a insaturações *cis* em 3009 cm^{-1} , que diminuiu significativamente após a fritura número 5, em relação ao óleo original, indicando que também houve a diminuição da concentração de ácidos graxos com insaturações na configuração *cis*.

6. CONCLUSÕES

Há diferenças significativas ($P < 0,05$) na composição centesimal entre os valores rotulados e analisados para alguns produtos *in natura*.

O óleo de soja original atendeu os requisitos da legislação no que se refere aos valores dos índices de acidez e de peróxidos.

Foi possível verificar que o processo de fritura provocou diminuição no teor de umidade nos produtos levando à absorção do óleo de fritura e conseqüente aumento no teor dos lipídios totais dos alimentos fritos.

A determinação de vários parâmetros físico-químicos dos óleos aquecidos e de frituras, permitiu verificar alterações na composição original indicando diminuição da qualidade do óleo.

Os métodos utilizados na determinação dos compostos polares totais nos óleos apresentaram boa correlação linear.

A avaliação do fator resposta experimental apresentou boa concordância com valor do fator resposta teórico, mostrando que o DIC estava otimizado e os resultados expressos com maior exatidão.

A presença de AGT no óleo de soja original indicou o emprego de temperaturas elevadas durante o seu processamento. A maioria dos produtos *in natura* estudados apresentaram AGT em sua constituição.

A transferência lipídica durante o processo de fritura provocou, de modo geral, aumento na concentração dos AGT e diminuição dos ácidos graxos essenciais, nos óleos de fritura.

A quantificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, determinados por cromatografia a gás, permitiu verificar as alterações oxidativas nos ácidos graxos insaturados, constituintes do óleo de soja.

O emprego da espectrofotometria no infravermelho pode confirmar o acréscimo de AGT no óleo com o aumento do número de frituras.

A ocorrência de alterações oxidativas crescentes ocorridas durante o processo de fritura, indicou que a reutilização deste óleo de soja deve ser evitada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdulkarim, S. M.; Long, K.; Lai, O. M.; Muhammad, S. K. S.; Ghazali, H. M. (2007). Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils. *Food Chemistry*, 105 (4), 1382–1389.
- ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: http://www.abiove.com.br/estatistica_br.html. Acesso em: 25/08/ 2008.
- ACS - American Chemical Society (1980). Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in Environmental Chemistry. *Analytical Chemistry*, 52, 2242-2249.
- Akoh, C. C.; Min, D. B. (1997). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, Inc. 167-178; 377-384.
- Allen, R. R. (1981). Hydrogenation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58 (3), 166-169.
- Allen, R. R.; Kiess, A. A. (1955). Isomerization during hydrogenation. I. Oleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 32 (7), 400-405.
- Allen, R. R.; Kiess, A. A. (1956). Isomerization during hydrogenation. III. Linoleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 33 (8), 355-359.
- Allinger, N. L.; Cava, M. P.; de Jongh, D. C.; Jonshson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L. (1976). *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: Guanabara, 171-174.
- Almeida-Doria, R. F.; Regitano-D'Arce, M. A. B. (2000). Ação antioxidante de extratos etanólicos de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e orégano (*Origanum vulgare* L.) em óleo de soja submetido à termoxidação. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 20 (2), 197-203.
- Ans, V. G.; Mattos, E. S.; Jorge, N. (1999). Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 19 (3), 413-419.
- ANVISA - Agência da Vigilância Sanitária (2004). Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/ALIMENTOS/informes/11_051004.htm. Acesso em: 10/08/2008.

- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC nº. 270, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>
Acessada em 12/09/2008.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135>. Acesso em: 20/08/2008.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/360_03rdc.htm. Acesso em 29/10/2008.
- AOCS - American Oil Chemists' Society. (1998). *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society* (5th Ed) Press, Champaign, IL.
- Araújo, J. M. A. (2001) (2^a Ed). *Química de Alimentos: Teoria e Prática*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1-63.
- Arroyo, R.; Cuesta, C.; Garrido-Polonio, C.; López-Varela, S.; Sánchez-Muñiz, F. J. (1992). High-performance size-exclusion chromatographic studies on polar components formed in sunflower oil used for frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69 (9), 557–563.
- Ascherio A.; Katan, M. B.; Zock, P.L.; Stampfer, M. J.; Willett, W. C. (1999). *Trans* fatty acids and coronary heart disease. *The New England Journal of Medicine*, 340 (25), 1994-1998.
- Azevedo, C. H.; Gonçalves, L. A. G. (1999). "Ir-cards x Método AOCS Cd 14-95 na Quantificação de Isômeros *trans* em Gorduras Hidrogenadas Brasileiras." *Brazilian Journal of Food Technology*, 2 (1,2) 175-179.
- Bannon, C. D.; Craske, J. D.; Hai, N. T.; Harper, N. L.; O'Rourke, K. L. (1982). Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. II. Methylation of fats and oils with boron trifluoride methanol. *Journal of Chromatography*, 247, 63-69.

- Bannon, C. D.; Craske, J. B.; Hilliker, A. E. J. (1986). Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. Validation of theoretical relative response factor of unsaturated esters in the flame ionization detector. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63 (1), 105-110.
- Bligh, E. G.; Dyer, W. J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal Biochemistry Physiology*, 37, 911-917.
- Bobbio, P. A.; Bobbio, F. O. (2ª Ed) (1992). *Química do Processamento de Alimentos*, São Paulo: Varela, 39-44.
- Butarelo, S. S.; Beleia, A.; Fonseca, I. C. de B.; Ito, K. C. (2004). Hidratação de tecidos de raízes de mandioca (*Manihot esculenta Crantz.*) e gelatinização do amido durante a cocção. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 24 (3): 311-315.
- Cella, R. C. F.; Regitano-D'Arce, M. A. B.; Spoto, M. H. F. (2002). Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 22 (2), 111-116.
- Chiara, V. L.; Silva, R.; Jorge, R.; Brasil, A. P. (2002). Ácidos graxos *trans*: doenças cardiovasculares e saúde materno-infantil. *Revista Nutrição*, 15 (3), 341-349.
- Choe, E.; Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of food Science*, 72 (5), 77-86.
- Christopoulou, C. N.; Perkins, E. G. (1989). Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. *Journal American Oil Chemists' Society*, 66 (9), 1360-1370.
- Corsini, M. S.; Jorge, N.; Miguel, A. M. R. O.; Vicente, E. (2008). Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Química Nova*, 31 (5), 956-961.
- Cuesta, C.; Sánchez-Muñiz, F. J.; Garrido-Polonio, C.; Arroyo, R. (1993). Thermooxidative and hydrolytic changes in sunflower oil used in fryings with a fast turnover of fresh oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70 (11), 1069–1073.
- Cuesta, C.; Sánchez-Muñiz, F. J. (1998). Quality control during repeated fryings. *Grasas y Aceites*, 49 (3-4), 310- 318.

- Cunnif, P. A. (1998). *Official Methods of Analysis of AOAC International* (6th Ed.) Arlington: Association of Official Analytical Chemists.
- Curi, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K.; Procopio, J. (2002). *Entendendo a gordura: Os ácidos graxos*. Barueri-SP: Editora Manole, 5-40.
- Damy, P. C.; Jorge, N. (2003). Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. *Brazilian Journal of Food Technology*, 6 (2), 251-257.
- Del Ré, P.V.; Jorge, N. (2007). Comportamento dos óleos de girassol, soja e milho em frituras de produto cárneo empanado pré-frito congelado. *Ciência e Agrotecnologia*, 31 (6), 1774-1779.
- Dobarganes, M. C.; Márquez-Ruiz, G.; Velasco, J. (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, 521-528.
- Dobarganes, M. C.; Pérez-Camino; M. C. (1988). Fatty acid composition: a useful tool for the determination of alteration level in heated fats. *Revue Française des Corps Gras*, 35 (2), 67-70.
- Dobarganes, M. C.; Velasco, J.; Dieffenbacher, A. (2000). Determination of polar compounds. Polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. *Pure and Applied Chemistry*, 72 (8), 1563-1575.
- Elias, S. L.; Innis, S. M. (2001). Infant plasma *trans*, n-6, and n-3 fatty acids and conjugated linoleic acids are related to maternal plasma fatty acids, length of gestation, and birth weight and length. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 73 (4), 807-814.
- Faria, J. A. F.; Espinoza-Atencia, E. J. (1994). Fotoxidação de óleos comestíveis em embalagens plásticas transparentes. *Óleos e Grãos*, 19, 44-51.
- Fennema, O. R. (2^a Ed) (2000). *Química de los Alimentos*. Zaragoza: Acribia, S.A.. 270-376.
- Ferreira Neto, C. J.; Figueiredo, R. M. F.; Queiroz, A. J. M. (2003). Avaliação físico-química de farinhas de mandioca durante o armazenamento. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 5 (1), 25-31.

- Firestone, D.; Stier, R. F.; Blumenthal, M. M. (1991). Regulation of frying fats and oils. *Food Technology*, 45(2), 90-94.
- Frega, N.; Mozzon, M.; Lecker, G. (1999). Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal American Oil Chemistry Society*, 76 (3), 325-329.
- Gertz, C. (2001). Routine analysis of deep-frying fats and oils. *Lipid Technology*, 13 (2), 44-47.
- Gil, B.; Cho, Y. J.; Yoon, S. H. (2004). Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis. *LWT - Food Science and Technology*, 37 (6), 657–661.
- Grizotto, R. K., Menezes, H. C. (2003). Avaliação da aceitação de “chips” de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23, 79-86.
- Gutnikov, G. (1995). *Fatty acids profiles of lipid samples*. *Journal of Chromatography B*, 67 (1-2), 71-89.
- Haak, L., Sioen, I., Raes, K., Camp, J. V., Smet, S. De. (2007). Effect of pan-frying in different culinary fats on the fatty acid profile of pork. *Food Chemistry*, 102 (3), 857–864.
- Hamilton, R. J.; Kalu, C.; Prisk, E.; Padley, F. B.; Pierce, H. (1997). Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*, 60 (2), 193-199.
- Henderson, R. J. (1996). Fatty acid metabolism in freshwater fish with particular reference to polyunsaturated fatty acids. *Archives of animal nutrition*, 49 (1), 5-22.
- Hu, F. B.; Manson, J. E.; Willett, W. C. (2001). Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: A critical review. *Journal of the American College of Nutrition*, 20 (1), 5-19.
- Innawong, B.; Mallikarjunan, P.; Irudayaraj, J.; Marcy, J. E. (2004). The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37 (1), 23-28.
- IUPAC - *International Union for Pure and Applied Chemistry*. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. (7th Ed). (1987). Boston, method 2507.

- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oil, fats and derivatives. (6th Ed) (1979) Oxford: Pergamon Press.
- Jeffery, G. H.; Basset, J.; Mendham, J.; Denney, R. C. (1992). *Vogel: Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 314-322.
- Jorge, N.; Soares, B. B. P.; Lunardi, V. M.; Malacrida, C. R. (2005). Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, 28 (6), 947-951.
- Joseph, J. D.; Ackman, R. G. (1992). Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: collaborative study. *Journal of Association of Official Analytical Chemical International*, 75 (3), 488-506.
- Juárez, M. D.; Masson, L.; Sammán, N. (2005). Deterioro de aceite de soja parcialmente hidrogenado empleado en la fritura de un alimento cárnico. *Grasas y Aceites*, 56 (1), 53-58.
- Karabulut, I.; Kayahan, M.; Yaprak, S. (2003). Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. *Food Chemistry*, 81 (3), 453-456.
- Kazemi, S.; Wang, N.; Ngadi, M.; S. O. Prasher, S. O. (2005). Evaluation of frying oil quality using VIS/NIR hyperspectral analysis. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, VII, 1-12.
- Krokida, M. K.; Oreopoulo, V.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. (2001a). Effect of pre-drying on quality of french fries. *Journal of Food Engineering*, 49 (4), 347-354.
- Krokida, M. K.; Oreopoulou, V.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. (2001b). Deep fat frying of potato strips-quality issues. *Drying Technology*, 19 (5), 879-935.
- Kulås, E.; Ackman, R.G. (2001). Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (4), 1724-1729.
- Lake, R. J.; Scholes, P. (1997). Quality and consumption of oxidized lipids from deep-frying fats and oils in New Zealand. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74 (9), 1065-1068.

- Larque', E; Zamora, S.; Gil, A. (2001). Dietary *trans* fatty acids in early life: a review. *Early Human Development*, 2 (65), 31-41.
- Lawson, H. (1994). *Aceites y grasas alimentarios: Tecnología, utilización y nutrición*. Zaragoza: Acribia, 67-93.
- LeDoux, M.; Rouzeau, A.; Bas, P.; Sauvant, D. (2002). Occurrence of *trans*-C18:1 fatty acid isomers in goat Milk: effect of two dietary regimens. *Journal of dairy science*, 85 (1), 190-197.
- Leonel, M.; Cereda, M. P. (2002). Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 22 (1), 65-69.
- Lin, B-F.; Wu, Y-J.; Chiang, B-L.; Liu, J-F.; Huang, C-J. (1997). Effects of dietary oxidized frying oil on immune responses of spleen cells in rats. *Nutrition Research*, 17 (4), 729-740.
- Librelotto, J.; Bastida, S.; Serrano, A.; Cofrades, S.; Jiménez-Colmenero, F.; Sánchez-Muniz, F.J. (2008). Changes in fatty acids and polar material of restructured low-fat or walnut-added steaks pan-fried in olive oil. *Meat Science* 80 (2), 431-441.
- Liu, W. H.; Inbaraj, B. S.; Chen, B. H. (2007). Analysis and formation of *trans* fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating. *Food Chemistry*, 104 (4), 1740–1749.
- Lolos, M.; Oreopoulou, V.; Tzia, C. (1999). Oxidative stability of potato chips: effect of frying oil type, temperature and oxidants. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 79 (11), 1524-1528.
- Makinson, J. H.; Greenfield, H.; Wong, M. L.; Wills, R. B. H. (1997). Fat uptake during deep-fat frying of coated and uncoated foods. *Journal Food Composition*, 1 (1), 93-101.
- Márquez-Ruiz, G.; Jorge, N.; Martín-Polvillo, M.; Dobarganes, M. C. (1996). Rapid quantitative determination of polar compounds in fats and oils by solid-phase extraction and size-exclusion chromatography using monostearin as internal standard. *Journal of Chromatography A*, 749 (1-2), 55-60.
- Martin, C. A.; Matshushita, M.; De Souza, N. E. (2004). Ácidos graxos *trans*: implicações nutricionais e fontes na dieta. *Revista de Nutrição*, 17 (3), 361-368.

- Martin, C. A.; Visentainer, J. V.; De Oliveira, A. O.; De Oliveira, C. C.; Matsushita, M.; de Souza, N. E. (2008). Fatty Acid Contents of Brazilian Soybean Oils with Emphasis on *trans* Fatty Acids. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 19 (1) 117-122.
- Martin. C. A.; Visentainer. J. V.; De Oliveira. C. C.; Matsushita. M.; De Souza. N. E. (2006). *Trans* polyunsaturated fatty acids contents in Brazilian refined soybean oil. *Analytical Sciences*, 22 (4), 631-633.
- Masson, L.; Robert, P.; Romero, N.; Izaurieta, M.; Valenzuela, S.; Ortiz, J.; Dobarganes, M. C. (1997). Comportamiento de aceite polinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. *Grasas y Aceites*, 48 (5), 273-281.
- Math, R.G.; Velu, V.; Nagender, A.; Rao, D. G. (2004). Effect of frying conditions on moisture, fat, and density of papad. *Journal of Food Engineering* 64 (4), 429-434.
- Mellema, M. (2003). Mechanism and reduction of fat uptake in deep-fat fried foods. *Trends in Food Science and Technology*, 14 (9), 364–373.
- Mensink, R. P.; Katan, M. B. (1990). Effect of dietary *trans* fatty acids on high density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. *The New England Journal of Medicine*, 323 (7), 439-445.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa n.º 6, de 15/02/2001. Disponível em: http://www.engetecno.com.br/legislacao/carnes_empanados.htm. Acesso em: 18/06/2008.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 20, de 31/06/2000. Acesso em: 17/06/2008. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/servlet/VisualizarAnexo?id=1683>. Acesso em: 25/05/2008.
- Milinsk, M. C.; Matsushita, M.; Visentainer, J. V.; Cláudio C. de Oliveira, C. C.; De Souza, N. E. (2008). Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 19 (8), 1475-1483

- Monferrer, A.; Villalta, J. (1993). La fritura desde un punto de vista práctico. *Alimentos Equipos Tecnologia*, 21(3), 85-90.
- Moreira, R. G.; Sun, X.; Chen, Y. (1997). Factors Affecting Oil Uptake in Tortilla Chips in Deep-fat Frying. *Journal of Food Engineering*, 31 (4), 485-498.
- Moretto, E.; Fett, R. (1998). *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 29-104.
- Morrison, W. R., Smith, L. M. (1964). Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol. *Journal of Lipid Research*, 5 (4), 600-608.
- Mossoba, M. M.; McDonald, R. E.; Armstrong, D. J.; Page, S. W. (1991). Identification of minor C18 triene and conjugated diene isomers in hydrogenated soybean oil and margarine by GC-MI-FT-IR Spectroscopy. *Journal Chromatographic Science*, 29 (8), 324-330.
- Mozaffarian, D.; Abdollahi, M.; Campos, H.; Houshiarrad, A.; Willet, W. C. (2007). Consumption of *trans* fats and estimated effects on coronary heart disease in Iran. *European journal of clinical nutrition*, 61 (8), 1004-1010.
- Nawar, W. W. (1969). Thermal degradation of lipids. A review. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 17, 18–21.
- Ngadi, M.; Li, Y.; Oluka, S. (2007). Quality changes in chicken nuggets fried in oils with different degrees of hydrogenation. *LWT - Food Science and Technology*, 40 (10), 1784–1791.
- Nogala-Kalucka, M.; Korczak, J.; Wagner, K.H.; Elmafda, I. (2004). Tocopherol composition of deodorization and their antioxidative activity. *Nahrung-Food*. 48 (1), 34-37.
- Nor, F. M.; Mohamed, S.; Idris, N. A.; Ismail, R. (2008). Antioxidative properties of *Pandanus amaryllifolius* leaf extracts in accelerated oxidation and deep frying studies. *Food Chemistry*, 110 (2), 319–327.
- O'Brien, R. D. (1998). *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 385-411.
- O'Brien, R. D.; Farr, W. E.; Wan, P. J. (2000). *Introduction to fats and oils technology*. Louisiana: AOCS Press, Champaign Illinois, 1-107; 402-479.

- Osawa, C. C.; Gonçalves, L. A. G.; Grimaldi, R. (2005). Nova ferramenta destinada ao monitoramento e à inspeção do descarte “*in situ*” de óleos e gorduras de fritura. *Revisa*, 1 (2), 102-107.
- Osawa, C. C., Gonçalves, L. A. G., Ragazzi, S. (2007). Correlation between free fatty acids of vegetable oils evaluated by rapid tests and by the official method. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20 (6), 523–528.
- Oyewole, O. I.; Olayinka E. T. (2007). Protective role of onion and garlic on physicochemical alterations and toxicity of heated soybean oil. *African Journal of Biotechnology*, 6 (18), 2158-2161.
- Pantzaris, T. P. (1998). Comparación de aceites monoinsaturados y poliinsaturados em fritura continua. *Instituto de la Grasa (CSIC)*, Sevilla, Espanha, 49 (3-4) 319-325.
- Paul, S.; Mittal, G.S. (1997). Regulating the use of degraded oil/fat in deep fat/oil food frying. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 37 (7), 635-662.
- Pozo-Diez, R. M.; Musa, T. A. M.; Pérez-Camino, M. C.; Dobarganes, M. C. (1995). Intercambio lipídico durante la fritura de patatas fritas congeladas em aceite de girasol alto oléico, *Grasas y Aceites*, 46 (2), 85-91.
- Quadros, D. A. (2007). *Qualidade da batata, Solanum Tuberosum L., cultivada sob diferentes doses e fontes de potássio e armazenada em temperatura ambiente*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Quinteiro, L. M. C.; Vianni, R. (1995). Características e estabilidade de óleos de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 15 (1), 29-36.
- Rajkumar, V.; Moreira, R.; Barrufet, M. (2003). Modeling the structural changes of tortilla chips during frying. *Journal of Food Engineering*. 60 (2), 167-175.
- Ratnayake, W. M. N. (1995). *Analysis of trans fatty acids. In: Trans fatty acids in human nutrition*. Editado por: J. L. Sebedio e W. W. Christie, Oily Press, Dundee, 115-161.
- Reda, Y. S.; Carneiro, P. I. B. (2007). Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. *Revista Analytica*, 27, 60-67.

- Rimac-Brnčić, S.; Lelas, V.; Rade, D.; Simundić, B. (2004). Decreasing of oil absorption in potato strips during deep fat frying. *Journal of Food Engineering*, 64 (2), 237–241.
- Romero, A.; Cuesta, C.; Sánchez-Muñiz, F. J.; (1999). Does frequent replenishment with fresh oil permit the frying of potatoes indefinitely? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (3), 1168-1173.
- Romero, A.; Cuesta, C.; Sanchez-Muñiz F. J. (2000). *Trans* fatty acid production in deep fat frying of frozen foods with different oils and frying modalities. *Nutrition Research*, 20 (4), 599-608.
- Romero, A.; Sánchez-Muñiz, F. J.; Cuesta, C. (2000). Deep fat frying of frozen foods in sunflower oil. Fatty acid composition in fryer oil and frozen pre fried potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (14), 2135-2141.
- Rosenfeld, J. M. (2002). Application of analytical derivatizations to the quantitative and qualitative determination of fatty acids. *Analytica Chimica Acta*, 465 (1), 93-100.
- Sabarese, C. M.; Mancini-Filho, J. (2003). Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos *trans* em tecidos de ratos. *Revista de Nutrição*, 16(4), 399-407.
- Saguy, I. S.; Dana, D. (2003). Integrated approach to deep fat frying: Engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of Food Engineering*, 56 (2-3), 143-152.
- Sánchez-Gimeno, A. C.; Negueruela, A. I.; Benito, M.; Vercet, A.; Oria, R. (2008). Some physical changes in Bajo Arago´n extra virgin olive oil during the frying process. *Food Chemistry*, 110 (3), 654-658.
- Sanibal, E. A. A.; Mancini-Filho, J. (2002). Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Food Ingredient South American*, 18, 64-71
- Sanibal, E. A. A.; Mancini-Filho, J. (2004). Perfil de ácidos graxos *trans* de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 24 (1), 27-31

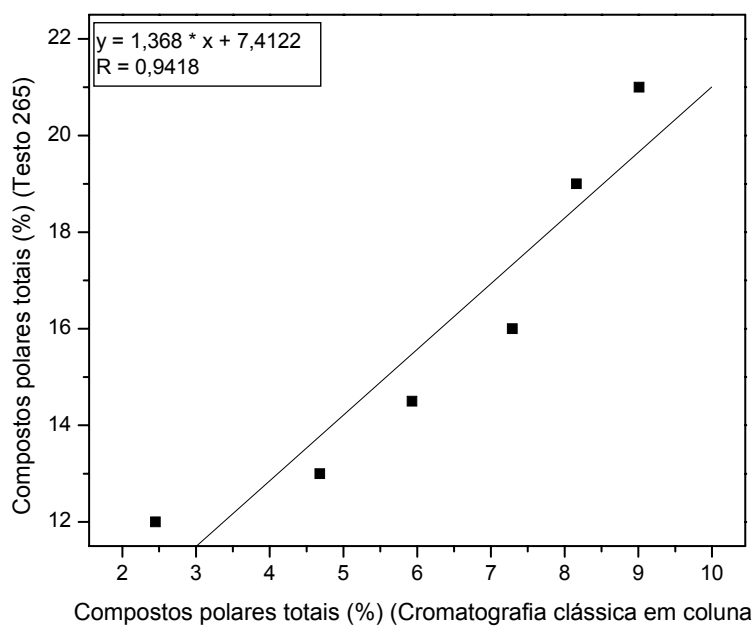
- Sebedio, J. L.; Catte, M.; Boudier, M. A.; Prevost, J.; Grandgirard, A. (1996). Formation of fatty acid geometrical isomers and of cyclic fatty acid monomers during the finish frying of frozen prefried potatoes. *Food Research International*, 29 (2), 109-116.
- Sebedio, J. L.; Gnaedig, S.; Chardigny, J. (1999). Recent advances in conjugated linolenic acid research. *Current opinion in Clinical Nutrition and metabolic care*, 2 (6), 499-506.
- Sebedio, J. L.; Prevost, J.; Grandgirard, A. (1987). Heat treatment of vegetable oils. II. GC-MS and GC-FTIR spectra of some isolated cyclic fatty acid monomers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 64 (9), 1324-1333.
- Seppanen, C. M.; Csallany, A. S. (2002). Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79 (10), 1033-1038.
- Shanta, N. C.; Ackman, R. G. (1990). Nervonic acid versus tricosanoic acid as internal standards in quantitative gas chromatographic analysis of fish longer-chain n-3 polyunsaturated acid methyl ester. *Journal of Chromatography B*, 533, 1-10.
- Silva, F. A. M.; Borges, M. F. M.; Ferreira, M. A. (1999). Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, 22 (1), 94-103.
- Simopoulos, A. P. (2002). The importance of the ratio of omega-6/omega-3 essential fatty acids. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 56 (8), 365-379.
- Soares, L. M. V. (2001). Como obter resultados confiáveis em cromatografia. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 60 (1), 79-84.
- Solomons, G.; Fryhle, C. (7^a Ed) (2002). *Química Orgânica – Vol. 2*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 366-391.
- Sommerfeld, M. (1983). *Trans* unsaturated fatty acids in natural products and processed foods. *Progress of Lipid Research*, 22 (3), 221-233.
- St. Angelo, A. J.; Ory, R. L.; Brown, L. E. (1975). Comparison of methods for determining peroxidation in processed whole peanut products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 52 (2), 34-35.
- StaSoft, (2005). Statistica 7.0 software, Tucksa, USA.

- Stertz, S. C.; Rosa, M. I. S.; Freitas, R. J. S. (2005). Qualidade nutricional e contaminantes da batata (*Solanum tuberosum* L., *Solaneacea*) convencional e orgânica na Região Metropolitana de Curitiba – Paraná - Brasil. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, 23 (2), 383-396.
- Stevenson, S.G.; Vaisey-Genser, M.; Eskin, N. A.M. (1984). Quality control in the use of deep frying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (6), 1102-1108.
- Strànsky, K.; Jursík, T.; Vitek, A. (1997). Standard equivalent chain length values of monoenic and polyenic (methylene interrupted) fatty acids. *Journal of High Resolution Chromatography*, 20, 143-158.
- TACO – Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA. Universidade Estadual de Campinas – Versão 2, Gráfica e Editora Flamboyant Ltda. Disponível em: www.unicamp.br/nepa/taco 2006, p. 26, 60-61. Acesso em 05/10/2008.
- Takeoka, G. R.; Full, G. H.; Dao, L. T. (1997). Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 (8), 3244-3249.
- Tasan, M.; Demirci, M. (2003). *Trans* FA in sunflower oil at different steps of refining. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 80 (8), 825-828.
- Thompson, R. H. (1996). Simplifying fatty acid analyses in multicomponent foods with a standard set of isothermal GLC conditions coupled with ECL determinations. *Journal of Chromatography Science*, 34, 495-504.
- Ufheil, G.; Escher, F. (1996). Dynamics of oil uptake during deep fat frying of potato slices. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie - (LWT)*, 29 (7), 640-644.
- Ulberth, F.; Haider, H. J. (1992). Determination of low level *trans* saturations in fats by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal Food Science*, 57 (6), 144-1447.
- Vergara, P.; Wally, A. P.; Pestana, V. R. P.; Bastos, C.; Zambiasi, R. C. (2006). Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. *Boletim do Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos*, 24 (1), 207-220.

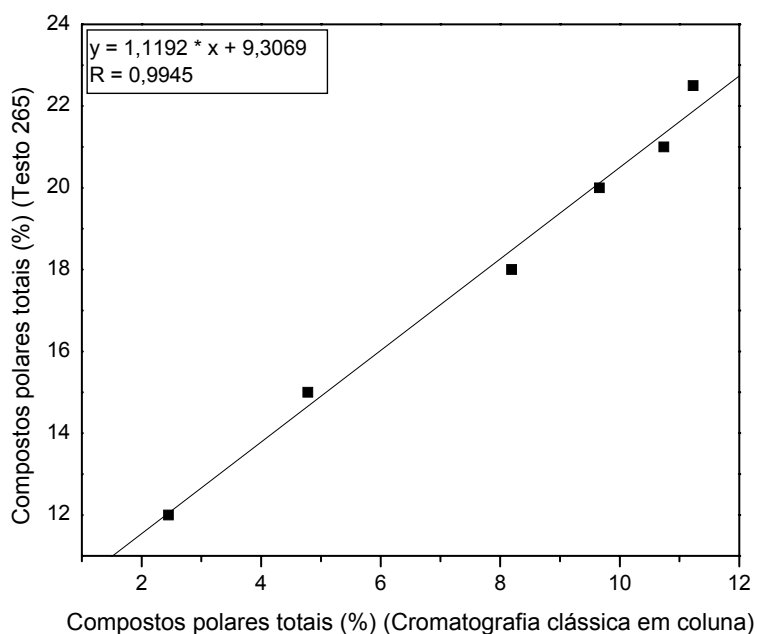
- Vermunt, S. H.; Beaufrère, B.; Riemersma, R.; A.; Sébédio, J-L.; Chardigny, J-M.; Mensink, R. P. (2001). Dietary *trans* alpha-linolenic acid from deodorised rapeseed oil and plasma lipids and lipoproteins in healthy men: the *TransLinE* Study. *British Journal of Nutrition*, 85 (3), 387-392.
- Visentainer, J. V. (2003). *Quantificação dos ácidos graxos poliinsaturados alfa-linolênico (LNA), eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA) em tilápias (Oreochromis niloticus) submetidas a diferentes tratamentos com óleo de linhaça*. Tese de Doutorado. FEA/Unicamp, Campinas, SP.
- Visentainer, J. V.; Franco, M. R. B. (2006). *Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação*. São Paulo: Varela. 11-17; 99-119.
- Visentainer, J. V. e Franco, M. R. B. (2007). Ácidos graxos em peixes: implicações nutricionais e aspectos analíticos no Brasil. *PUBVET*, 2 (34).
- Walkling, A. E.; Wessels, H. (1981). Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 64 (6), 1329-1330.
- Wanasundara, U. N.; Shahidi, F.; Jablonski, C. R. (1995). Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chemistry*, 52 (3), 249-253.
- Winter, C. M. G; Yamamoto, C. I.; Baggio, S. R.; Moreira, J. T.; De Freitas, R. J. S. (2006). Determinação de ácidos graxos *trans* em batata palha comercializada na cidade de Curitiba - PR. *Boletim do Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos*, 24(2), 475-489.
- WHO - World Health Organization. (2003). Diet, nutrition and the prevention of chronic disease. Geneva.
- Youdim, K. A.; Martin, A.; Joseph, J. A. (2000). Essential fatty acids and the brain: possible health implications. *International Journal of Developmental Neuroscience*, 18 (4), 383-399.

ANEXOS

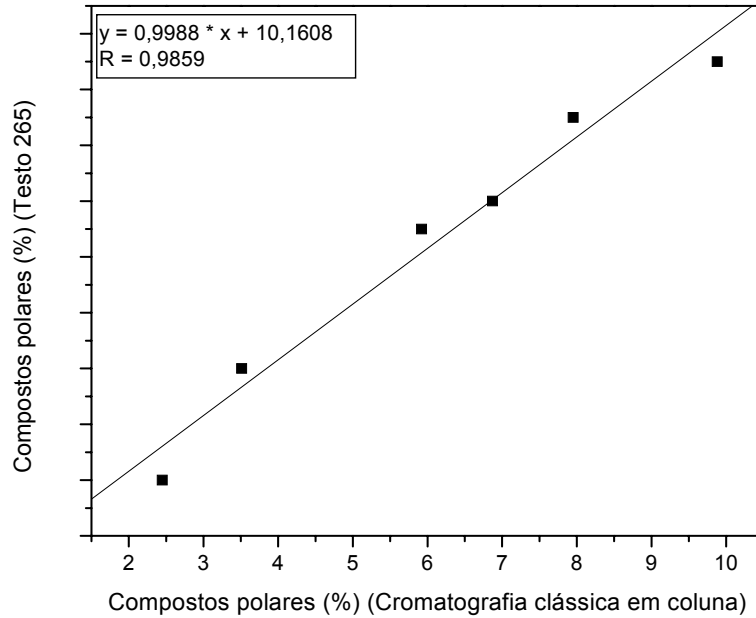
Anexo I. Curvas obtidas da correlação entre a percentagem dos compostos polares totais, nos óleos de fritura, obtidos pelo uso da cromatografia clássica em coluna (CC) e Testo 265.



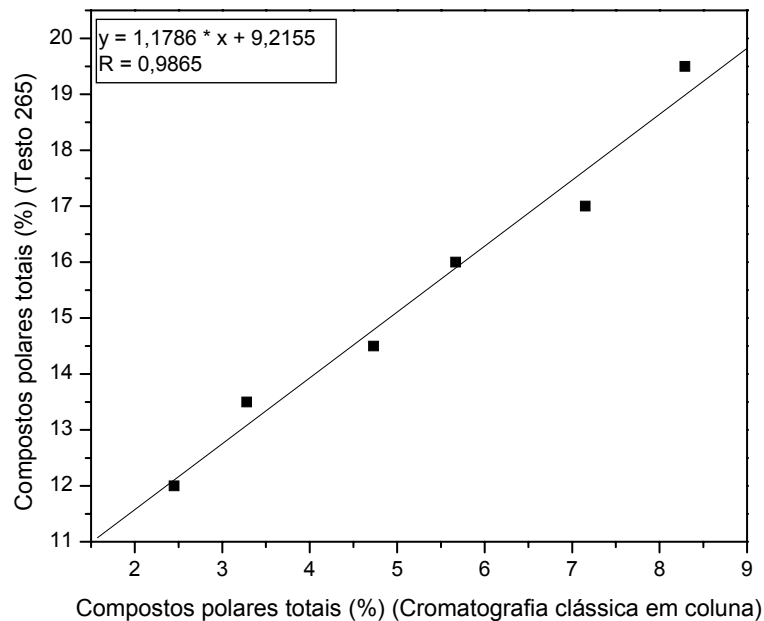
Curva 1. Correlação entre compostos polares totais nos óleos de fritura do empanado de frango obtido pelo uso da CC e Testo 265.



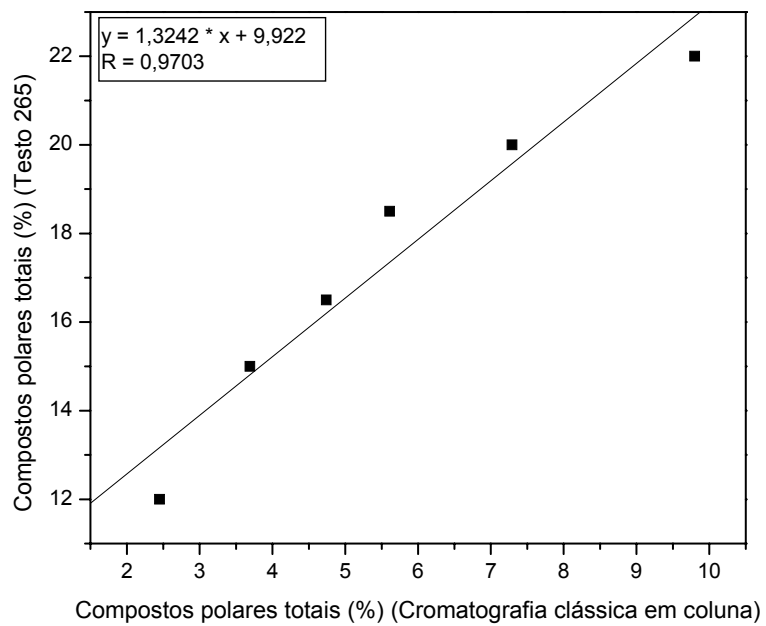
Curva 2. Correlação entre compostos polares totais nos óleos de fritura do hambúrguer bovino obtido pelo uso da CC e Testo 265.



Curva 3. Correlação entre compostos polares totais nos óleos de fritura do hambúrguer peixe obtido pelo uso da CC e Testo 265.



Curva 4. Correlação entre compostos polares totais nos óleos de fritura do mandioca palito obtido pelo uso da CC e Testo 265.

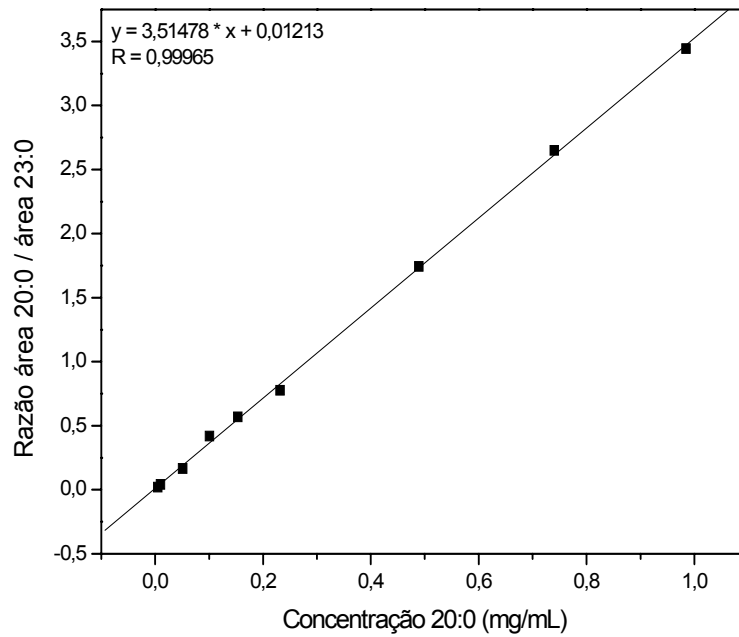


Curva 5. Correlação entre compostos polares totais nos óleos de fritura do batata palito obtido pelo uso da CC e Testo 265.

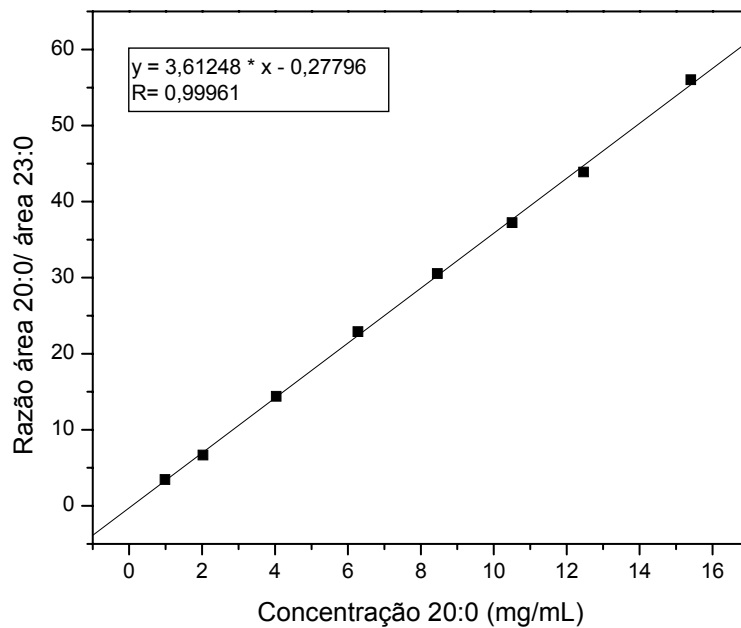
Anexo II. Curvas usadas para o cálculo dos valores dos limites de detecção e quantificação.

Concentração (mg/mL) do 20:0 e razão entre razão sinal ruído

Concentração de 20:0 (mg/mL)	Razão sinal/ruído
0,005	0,02
0,01	0,04
0,051	0,17
0,101	0,42
0,154	0,57
0,232	0,78
0,489	1,74
0,740	2,65
0,985	3,45
2,028	6,67
4,037	14,38
6,275	22,90
8,454	30,52
10,503	37,22
12,462	43,89
15,404	56,03

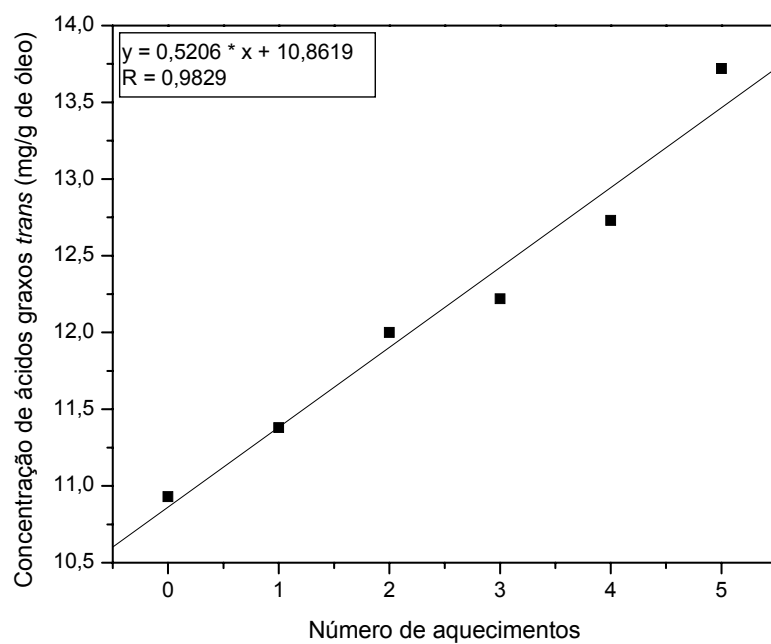


Curva 1. Concentração de araquidato de metila (20:0) de 0,05 a 0,985 mg/mL versus a razão área araquidato de metila e tricosanoato de metila (23:0).



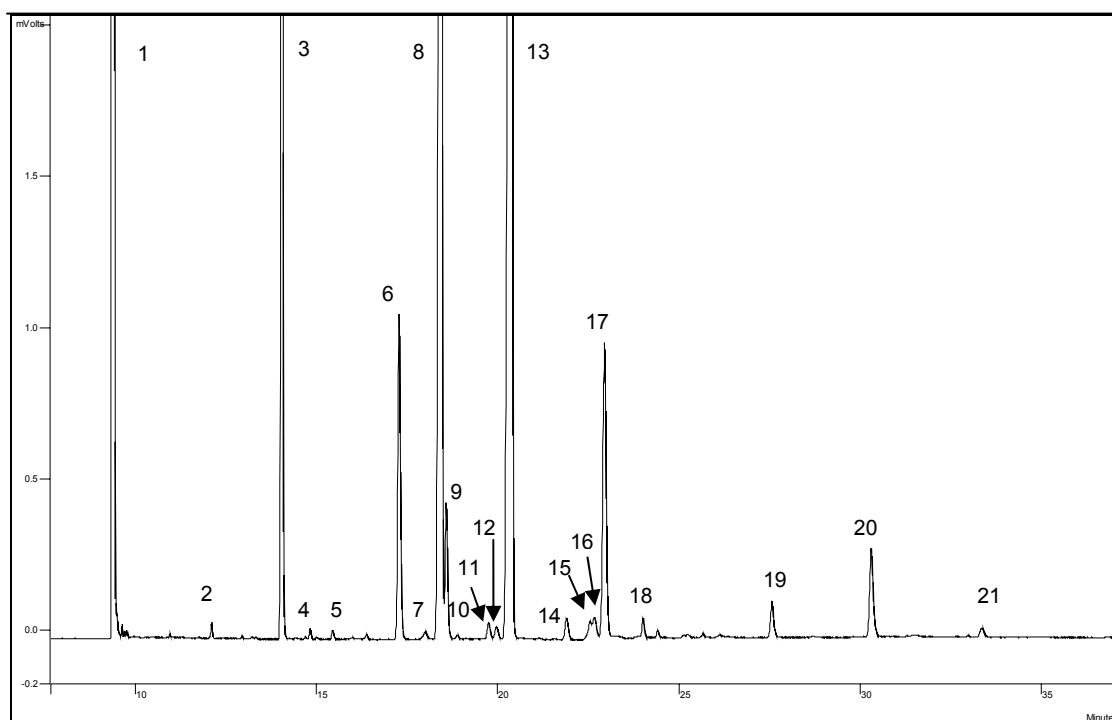
Curva 2. Concentração de araquidato de metila (20:0) de 0,985 a 15,404 mg/mL versus a razão área araquidato de metila e tricosanoato de metila (23:0).

Anexo III. Acréscimo de ácidos graxos *trans* nos óleos submetidos a aquecimentos seqüenciais.

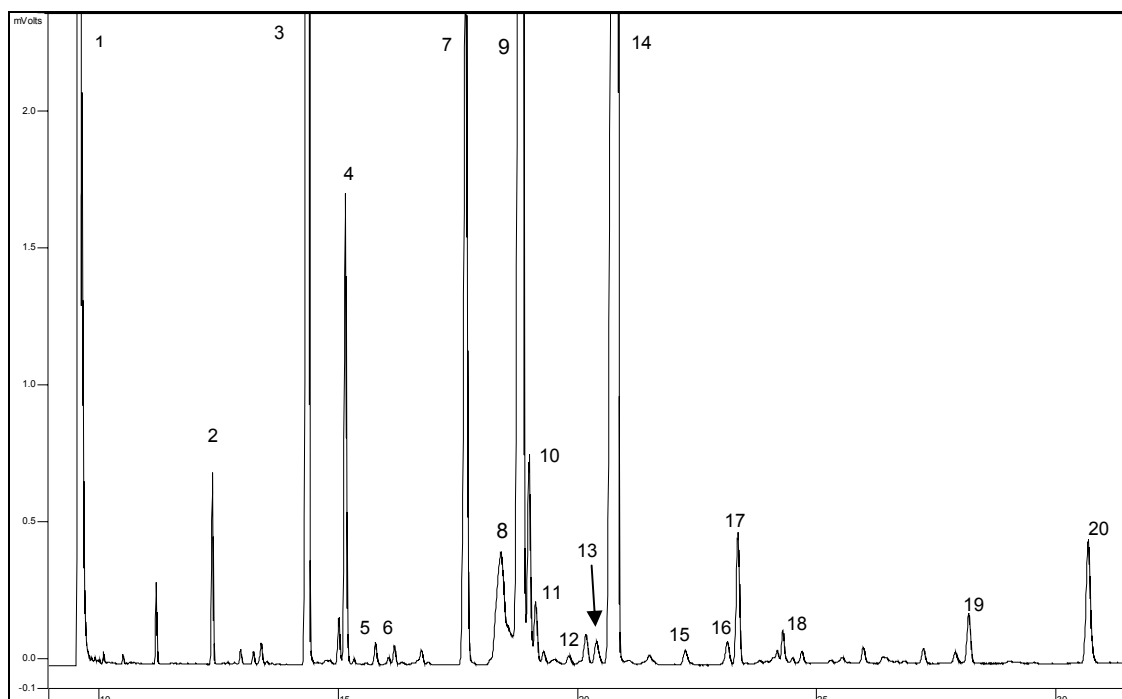


Curva 1. Concentração dos ácidos graxos *trans* (mg/g de óleo) no óleo em função do número de aquecimentos.

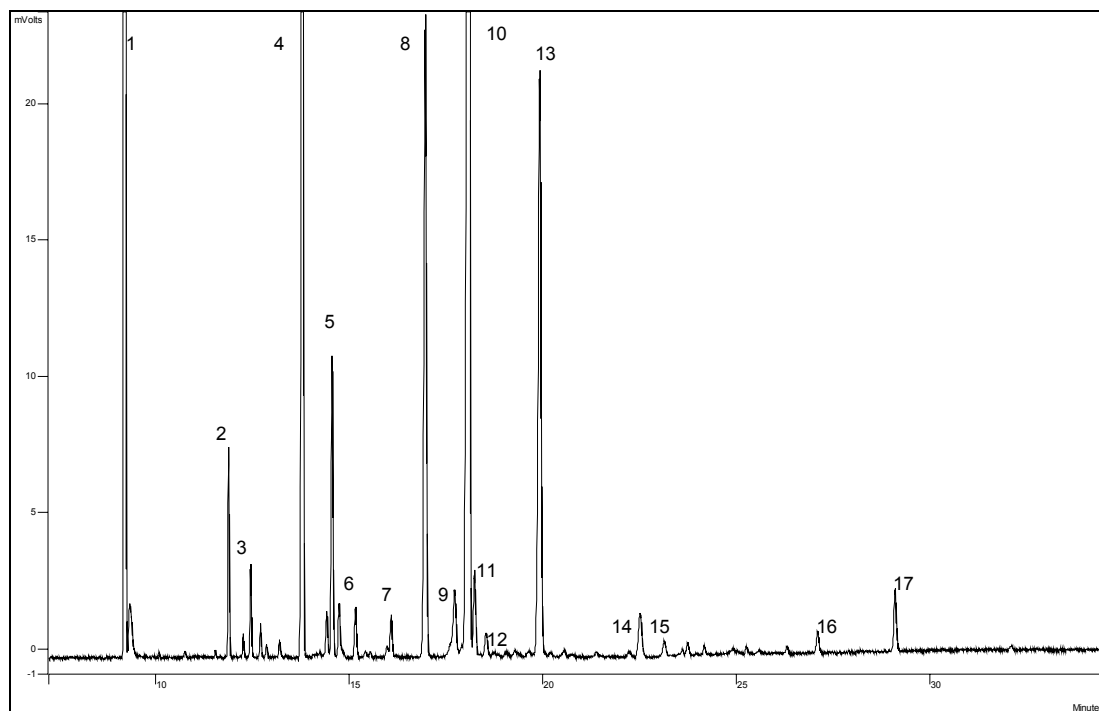
Anexo IV. Cromatogramas



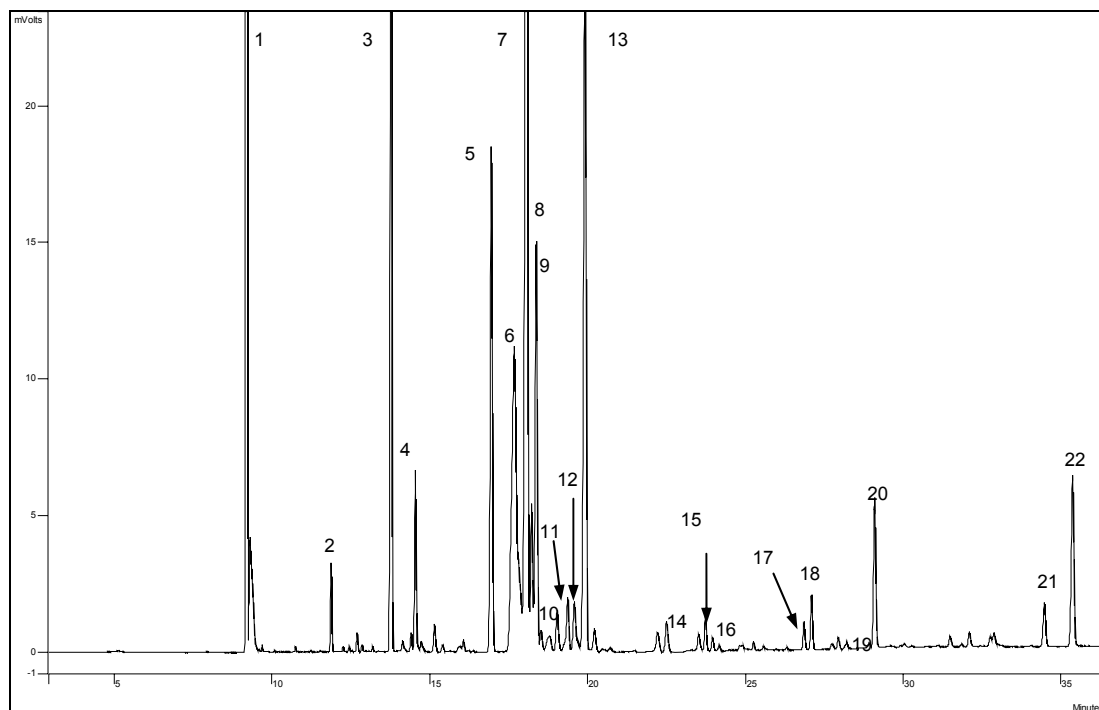
1. Ésteres metílicos dos ácidos graxos do óleo de soja original. (1) Solvente; (2) 14:0; (3) 16:0; (4) 16:1n-7; (5) 17:0; (6) 18:0; (7) 18:1 θ ; (8) 18:1n-9; (9) 18:1n-7; (10) 18:2 9 t ,12 t ; (11) 18:2 9 c ,12 t ; (12) 18:2 9 t ,12 c ; (13) 18:2n-6; (14) 18:3 θ ,c12, t 15; (15) 20:0; (16) 18:3 t 9,c12,c15 e c9, t 12,c15; (17) 18:3n-3 (18) 20:1n-9; (19) 22:0; (20) 23 (padrão interno); (21) 24:0



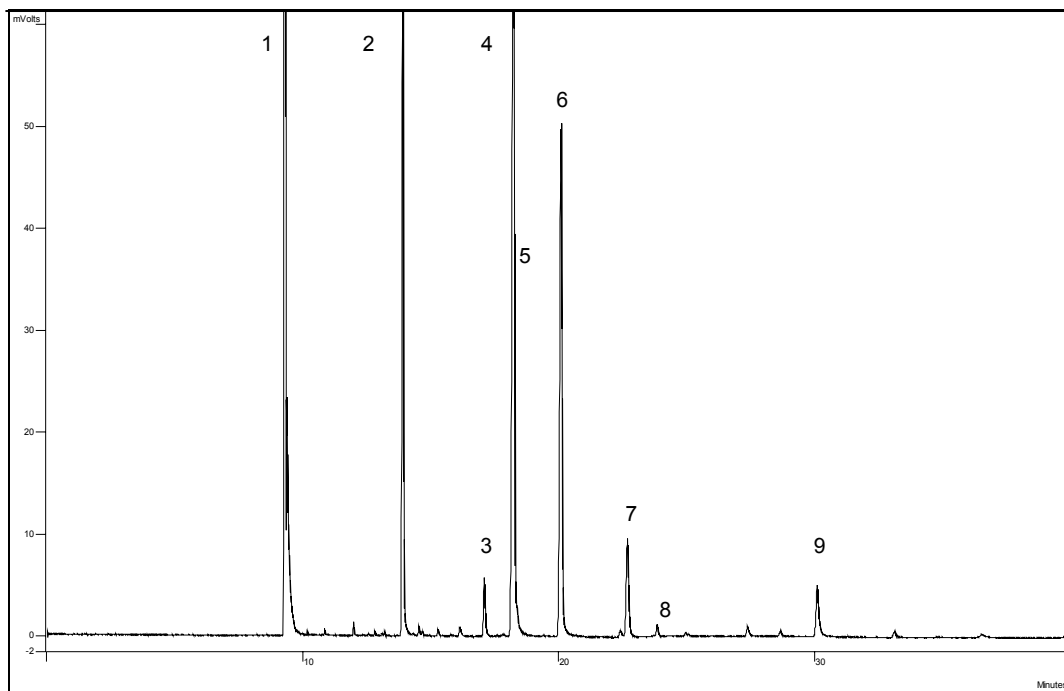
2. Ésteres metílicos dos ácidos graxos da fração lipídica do empanado de frango *in natura*. (1) Solvente; (2) 14:0; (3) 16:0; (4) 16:1n-7; (5) 17:0; (6) 17:1n-7; (7) 18:0; (8) 18:1 θ ; (9) 18:1n-9; (10) 18:1n-7; (11) 18:2 9 t ,12 t ; (12) 18:2 9 c ,12 t ; (13) 18:2 9 t ,12 c ; (14) 18:2n-6; (15) 18:3 θ ,c12, t 15; (16) 18:3 t 9,c12,c15 e c9, t 12,c15; (17) 18:3n-3 (18) 20:1n-9; (19) 22:0; (20) 23 (padrão interno).



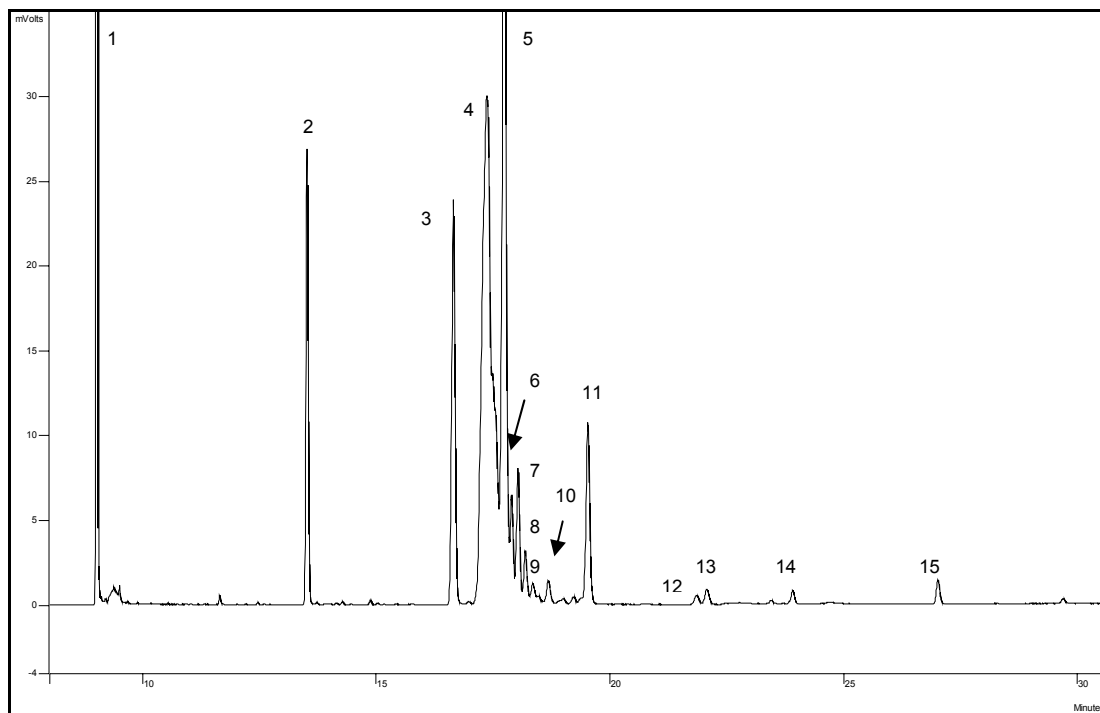
3. Ésteres metílicos dos ácidos graxos da fração lipídica do hambúrguer bovino *in natura*. (1) Solvente; (2) 14:0; (3) 14:1n-9; (4) 16:0; (5) 16:1n-7; (6) 17:0; (7) 17:1n-7; (8) 18:0; (9) 18:1 θ ; (10) 18:1n-9; (11) 18:1n-7; (12) 18:2 9*t*,12*t*; (13) 18:2n-6; (14) 18:3 θ ,c12,c15 e c9,t12,c15 (15) 18:3n-3; (16) 22:0; (17) 23:0 (padrão interno).



4. Ésteres metílicos dos ácidos graxos do hambúrguer de peixe *in natura*. (1) Solvente; (2) 14:0; (3) 16:0; (4) 16:1n-7; (5) 18:0; (6) 18:1 θ ; (7) 18:1n-9; (8) 18:1n-7; (9) 18:1n-6; (10) 18:2 9*t*,12*t*; (11) 18:2 9*c*,12*t*; (12) 18:2 9*t*,12*c*; (13) 18:2n-6; (14) 18:3 θ ,c12,t15; (15) 18:3 θ ,c12,c15 e c9,t12,c15; (16) 18:3n-3 (17) 20:1n-9; (18) 22:0; (19) 20:5n-5; (20) 23:0 (padrão interno); (21) 24:0; (22): 22:6n-3



5. Ésteres metílicos dos ácidos graxos da fração lipídica da mandioca palito. (1) Solvente; (2) 16:0; (3) 18:0; (4) 18:1n-9; (5) 18:2n-6; (6) 18:3n-3; (7) 20:1n-9; (8) 23:0 (padrão interno).



6. Ésteres metílicos dos ácidos graxos da batata palito *in natura*. (1) Solvente; (2) 16:0; (3) 18:0; (4) 18:1t9; (5) 18:1n-9; (6) 18:1n-7; (7) 18:1n-6; (8) 18:2 9t,12t; (9) 18:2 9c,12t; (10) 18:2 9t,12c; (11) 18:2n-6; (12) 18:3 t9,c12,c15 e c9,t12,c15; (13) 18:3n-3 (14) 20:1n-9; (15) 23:0 (padrão interno).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)