



**Instituto Politécnico de Santarém**

**Escola Superior Agrária de Santarém**

---

## **Estudo do Efeito de Reutilizações Sucessivas de Óleos de Fritura sobre Parâmetros de Qualidade**

**Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre na área  
de Sistemas de Prevenção e Controlo Alimentar**

**Susana Isabel Simões  
Gariso**

**Orientador(es)**

**Doutora Helena Maria Cordeiro de  
Sousa Mira**

**Doutora Paula Maria Nunes Alberto  
Carrasquinho Pires Cabral**

**2011, Agosto**

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1. COMPONENTES DOS ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	4
<i>CLASSIFICAÇÃO</i>	5
<i>TRIACILGLICERÓIS</i>	5
<i>ÁCIDOS GORDOS</i>	6
<i>ÁCIDOS GORDOS LIVRES</i>	10
<i>COMPOSTOS DE OXIDAÇÃO</i>	10
<i>ÁCIDOS GORDOS TRANS</i>	12
<i>FOSFOLÍPIDOS/FOSFATÍDEOS</i>	12
<i>PIGMENTOS CORANTES</i>	13
<i>ESTERÓIS</i>	14
<i>TOCOFERÓIS</i>	14
<i>ÁLCOOIS GORDOS</i>	15
2.2. SEMENTES OLEAGINOSAS E SUAS CARACTERÍSTICAS	15
<i>GIRASSOL</i>	15
<i>BAGAÇO DE AZEITONA</i>	16
<i>GRAINHA DE UVA</i>	17
2.3. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS ALIMENTARES	17
<i>ÓLEO DE GIRASSOL</i>	18
<i>ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA</i>	18

<i>ÓLEO DE GRAINHA DE UVA</i>	18
<i>FACTORES QUE AFECTAM AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS ÓLEOS OU GORDURAS</i>	19
A. <i>GRAU DE INSATURAÇÃO</i>	19
B. <i>COMPRIMENTO DA CADEIA CARBONADA DOS ÁCIDOS GORDOS</i>	19
C. <i>ISOMERIA DOS ÁCIDOS GORDOS</i>	20
D. <i>CONFIGURAÇÃO MOLECULAR</i>	21
E. <i>POLIMORFISMO DAS GORDURAS</i>	21
2.4. UTILIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS NA FRITURA DE ALIMENTOS	21
2.5. ALTERAÇÕES FÍSICAS, QUÍMICAS E NUTRICIONAIS DOS ÓLEOS SUBMETIDOS A FRITURA	24
2.6. ENQUADRAMENTO ANALÍTICO (IMPORTÂNCIA DOS PARÂMETROS ESCOLHIDOS)	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>41</b>
3.1. MATERIAIS	41
3.2. MÉTODOS	42
3.2.1. ENSAIOS DE FRITURA	42
3.2.2. CONTROLO ANALÍTICO	42
3.2.2.1. PERFIL DE ÁCIDOS GORDOS	43
3.2.2.2. ACIDEZ	43
3.2.2.3. TEOR DE ÁGUA E MATÉRIAS VOLÁTEIS	43
3.2.2.4. ÍNDICE DE PERÓXIDOS	44
3.2.2.5. VISCOSIDADE	44
3.2.2.6. COR	45
3.2.2.7. COMPOSTOS POLARES TOTAIS	52
3.2.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	52
3.2.3.1. ANÁLISE DE VARIÂNCIA	52

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>53</b>
4.1.	PERFIL DE ÁCIDOS GORDOS	53
4.2.	ACIDEZ E ÍNDICE DE PERÓXIDOS	55
4.3.	VISCOSIDADE, HUMIDADE E COR	60
4.4.	COMPOSTOS POLARES TOTAIS	74
<b>5.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>78</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>79</b>
<b>7.</b>	<b>MEDIATECA</b>	<b>84</b>
<b>8.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>I</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reacções físico-químicas que decorrem durante a fritura (Akoh e Min, 2002) .....	22
Figura 2: Esquema simples da oxidação térmica .....	27
Figura 3: Formação de ácidos gordos e diacilgliceróis .....	29
Figura 4: Diagrama Pata de Cavalo e localização do Iluminante C .....	47
Figura 5: Evolução da acidez ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	58
Figura 6: Evolução do índice de peróxidos ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	59
Figura 7: Evolução da viscosidade ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	64
Figura 8: Evolução da coordenada cromática (Y) ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	65
Figura 9: Evolução da tangente de $\alpha$ ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	67
Figura 10: Evolução da Pureza $\sigma$ ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	68
Figura 11: Evolução da Transparência Y (%) $\sigma$ ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona .....	69
Figura 12: Determinação das características cromáticas do óleo de girassol (fritura 0, 5, 10 e 15) .....	70
Figura 13: Determinação das características cromáticas do óleo de grainha de uva refinado (fritura 0, 5, 10 e 15) .....	71
Figura 14: Determinação das características cromáticas do óleo de bagaço de azeitona (fritura 0, 5, 10 e 15) .....	72
Figura 15: Determinação do comprimento de onda dominante, conhecidas as coordenadas cromáticas (x e y) e o iluminante C do óleo de bagaço de azeitona refinado (fritura 0 e 15) .....	73

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro I: Composição de óleos e gorduras alimentares em ácidos gordos (% m/m) .....	8
Quadro II: Composição e características dos bagaços de azeitona conforme o sistema da sua proveniência .....	16
Quadro III: Composição e características dos bagaços de azeitona conforme o sistema da sua proveniência (dados referentes à Campanha 2009/2010, relativos a bagaços recepcionados em duas fábricas da Parceria de Azeites, S.A.) .....	17
Quadro IV: Ácidos gordos saturados - relação comprimento da cadeia carbonada com o ponto de fusão .	20
Quadro V: Tipos de alterações, agentes causadores e compostos resultantes da degradação dos óleos alimentares. ....	30
Quadro VI: Valores máximos admitidos para parâmetros determinantes na eliminação dos óleos e gorduras de fritura.....	31
Quadro VII: Condições de ensaio para a determinação da viscosidade em óleos alimentares .....	45
Quadro VIII: Resultados obtidos nas correcções nominais .....	51
Quadro IX: Perfil de ácidos gordos (em %) dos óleos em fresco e após 15 frituras .....	53
Quadro X: Percentagem de insaturação dos ácidos gordos nos óleos .....	54
Quadro XI: Variação da acidez e do índice de peróxidos nos óleos de bagaço de azeitona, de grainha de uva e girassol, ao longo de 15 frituras.....	56
Quadro XII: Resultados do número de frituras nos parâmetros de qualidade, acidez e índice de peróxidos (IP), viscosidade e parâmetros da cor do óleo de Bagaço de azeitona.....	61
Quadro XIII: Resultados do número de frituras nos parâmetros de qualidade, acidez e índice de peróxidos (IP), viscosidade e parâmetros da cor do óleo de Grainha de uva .....	62
Quadro XIV: Resultados do número de frituras nos parâmetros de qualidade, acidez e índice de peróxidos (IP), viscosidade e parâmetros da cor do óleo de Girassol .....	63
Quadro XV: Correspondência numérica da cor do teste rápido ao intervalo de Compostos Polares .....	74
Quadro XVI: Intervalos de valores de Composto Polares para as frituras 0, 5, 10 e 15 para os óleos de bagaço de azeitona, grainha de uva e girassol .....	74
Quadro XVII: Descrição dos ácidos gordos mais comuns .....	III
Quadro XVIII: Resultados da transparência (Y) das amostras centrifugadas e não centrifugadas.....	V



## **AGRADECIMENTOS**

Ao apresentar este trabalho quero agradecer, em primeiro lugar, à minha orientadora, Doutora Helena Mira e à Co-orientadora Doutora Paula Cabral pela sábia orientação, críticas e sugestões que muito me instruíram.

Ao Sr. Luís Mário Furtado, à Dr.<sup>a</sup> Filomena Furtado e ao Sr. Mário Furtado, administradores da Parceria de Azeites, S.A., por me facultarem tempo e condições para a frequência das várias fases deste Mestrado.

Ao Sr. Nuno Marques e ao Sr. Nuno Lopes pela transmissão de conhecimentos relativos ao processamento e à análise laboratorial de óleos alimentares.

À Sr.<sup>a</sup> Lucília Silva e ao Sr. José Marcolino Gonçalves pelo apoio e incentivo apresentado.

À Frijobel, S.A., por ter disponibilizado as batatas pré-fritas congeladas, necessárias para a concretização deste trabalho.

Por fim, a quem tudo devo aos meus queridos pais, à minha irmã e ao meu namorado que sempre apoiaram, pela compreensão, paciência e incentivo que sempre manifestaram ao longo deste trabalho.

A todos, que de alguma forma participaram, os meus sinceros agradecimentos!

# ESTUDO DO EFEITO DE REUTILIZAÇÕES SUCESSIVAS DE ÓLEOS DE FRITURA SOBRE PARÂMETROS DE QUALIDADE

## RESUMO

Este estudo tem como objectivo avaliar e comparar a estabilidade e o tempo de utilização/número de frituras de vários óleos vegetais: óleo de bagaço de azeitona refinado, óleo de grainha de uva refinado e óleo de girassol refinado, após reutilizações sucessivas na fritura de batata palito pré-frita congelada, pela identificação de alterações significativas nos valores de parâmetros de qualidade analisados: a acidez, humidade, índice de peróxidos, compostos polares totais, perfil de ácidos gordos, viscosidade e cor.

Todos os parâmetros de qualidade foram obtidos através de análises físico-químicas laboratoriais, de acordo com as normas regulamentares, com excepção dos compostos polares totais, onde foram utilizados testes rápidos, realizados em contexto de trabalho na restauração e indicativos de aceitação/rejeição dos óleos vegetais reutilizados, relacionando-os com os resultados laboratoriais.

A evolução dos parâmetros de qualidade: acidez, índice de peróxidos e viscosidade dos três óleos foi a prevista, pois, aumentaram progressivamente ao longo das 15 frituras. O aumento da acidez no fim da 15ª fritura para os três óleos cumpre com os valores máximos estipulados pela legislação Portuguesa. O aumento da acidez adverte para o aumento do teor em ácidos gordos livres devido à hidrólise catalisada pelas altas temperaturas e pelo aumento da humidade do óleo conferida pelas batatas pré-fritas congeladas. O óleo de bagaço de azeitona apresentou melhor estabilidade oxidativa comparativamente com os restantes óleos.

**Palavras-chave:** óleos de fritura, óleo de girassol, óleo de grainha de uva, óleo de bagaço de azeitona, estabilidade, reutilização.

# THE EFFECT OF SUCCESSIVE REUSE OF EDIBLE FRYING OIL ON QUALITY PARAMETERS

## ABSTRACT

This study aims to assess and compare the stability and usage time / number of fry of various vegetable oils: refined olive pomace oil, refined grapeseed oil and refined sunflower oil, after successive re-use in frying pre-fried frozen potato sticks by the identification of significant changes in the values of quality parameters analyzed: acidity, humidity, peroxide value, total polar compounds, fatty acid profile, viscosity and color.

All quality parameters were obtained through physical-chemical laboratory, in accordance with the regulations, except for total polar compounds, which are used rapid tests performed in the context of the restoration work and indicative of acceptance / rejection of vegetable oils reused by linking them with the laboratory results.

The evolution of quality parameters: acidity, peroxide value and viscosity of the three oils were expected, they increased through the 15<sup>th</sup> frying. At the end of the 15<sup>th</sup> frying the three oils didn't exceeded the maximum value of acidity stipulated by Portuguese legislation. The increased acidity warns for the free fatty acids content due to catalyzed hydrolysis by high temperatures and oils humidity given by the frozen pre-fried potatoes. The pomace olive oil showed better oxidative stability compared to other oils.

**Keywords:** frying oils, sunflower oil, grapeseed oil, pomace olive oil, stability, reutilization.

## LISTA DE ABREVIATURAS

UV	Ultra Violeta
TAGs	Triacilgliceróis
SFA	Ácidos Gordos Saturados ( <i>Saturated Fatty Acid</i> )
MUFA	Ácidos Gordos Monoinsaturados ( <i>Monounsaturated Fatty Acid</i> )
PUFA	Ácidos Gordos Polinsaturados ( <i>Polyunsaturated Fatty Acid</i> )
$\omega 3$	Ácidos Gordos Insaturados Ómega-3
$\omega 6$	Ácidos Gordos Insaturados Ómega-6
EFA	Ácidos Gordos Essenciais ( <i>Essential Fatty Acid</i> )
H	Teor de humidade
G seco	Teor de gordura na matéria seca
G hum	Teor de gordura na amostra original – Tal e Qual (TQ)
OGR	Óleo de girassol refinado
OGU	Óleo de grainha de uva refinado
OBR	Óleo de bagaço de azeitona refinado
IP	Índice de Peróxidos
CPT	Compostos Polares Totais
ASAE	Autoridade de Segurança Alimentar e Económica
HACCP	Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controlo ( <i>Hazard Analysis and Critical Control Point</i> )
FID	Detector de Ionização de Chama ( <i>Flame Ionization Detector</i> )
CIE	Comissão Internacional de Iluminação ( <i>Comission International d'Eclairaige</i> )
SPSS	<i>Statistical Package for Social Siences</i>

## 1. INTRODUÇÃO

A alimentação é parte integrante da saúde física e mental dos indivíduos. O consumo insuficiente ou excessivo de alimentos e a qualidade da dieta são determinantes do estado de saúde do Homem.

Os óleos vegetais fazem parte da dieta alimentar, melhorando as características sensoriais dos alimentos como o sabor, o aroma e a textura. Porém, estudos recentes relacionam a ocorrência de várias doenças como a obesidade, a hipertensão e a diabetes com o consumo excessivo de óleos vegetais.

Actualmente, nas sociedades industrializadas, a rapidez necessária à preparação dos alimentos tornou a fritura com óleos vegetais alimentares num processo culinário de grande aceitação em todas as idades e classes sociais. Por outro lado, a preferência, no momento da compra, por alimentos que proporcionem facilidade de manipulação especulou o consumo de fritos e propiciou o desenvolvimento de produtos específicos para o processo de fritura, como os alimentos pré-fritos congelados, largamente adoptados pelo mercado consumidor (Del Ré e Jorge, 2006).

Os alimentos submetidos ao processo de fritura apresentam propriedades físico-químicas e sensoriais melhoradas, geralmente têm uma textura crocante e uma cor dourada, brilhante e uniforme e um sabor e aroma diferentes, devido à perda de humidade, à incorporação de óleo e/ou ao desenvolvimento de novos compostos. Além disso, a sua conservação é prolongada pela destruição de microrganismos e enzimas presentes no alimento.

Com efeito, parte do óleo utilizado como meio de transferência de calor no processo de fritura é absorvida pelo alimento, tornando-se um ingrediente do produto e podendo constituir cerca de 5 a 40% (m/m). Por isso, é necessário utilizar um óleo de fritura de boa qualidade, o qual deve ser mantido por períodos prolongados (Cella *et al.*, 2002).

Durante o processo de fritura por imersão, os óleos são continuamente expostos a vários factores (Del Ré e Jorge, 2006). A presença de oxigénio, a humidade existente nos alimentos, a elevada temperatura do óleo e os resíduos dos alimentos, provocam a ocorrência de reacções como a hidrólise da gordura, a oxidação dos ácidos gordos, a formação de dímeros e polímeros e reacções de *Maillard*, todas elas contribuem para a degradação do óleo de fritura. As repetidas reutilizações resultam no acumular dos produtos de reacção de degradação, que dão origem a produtos fritos de baixa qualidade (características sensoriais desagradáveis como perda de estalacidade e maior dureza, cor castanha, sabor desagradável e especial aroma a frito) e com restrições/considerações à saúde (Bulut e Yilmaz, 2010). Além do aumento do teor de ácidos gordos livres (medida relativamente simples, que caracteriza a qualidade do óleo de fritura), os óleos apresentam um aumento da viscosidade, da absorção na gama UV, do índice de refração, da cor e dos compostos polares totais, quando comparados com óleos que não foram aquecidos (Lima e Gonçalves, 1995).

O nível de alteração do óleo de fritura depende, sobretudo, das características do alimento a fritar, da absorção de ar e da temperatura utilizada e como consequência, a degradação será tanto maior quanto mais prolongado for o período de utilização do óleo e quanto maior for a sua insaturação (Del Ré e Jorge, 2006).

A aplicação de boas práticas nas operações de fritura é importante para se obterem produtos alimentares de boa qualidade organoléptica e nutricional e seguros para o consumidor, considerando o elevado número de doenças alimentares. Para a manutenção da estabilidade dos óleos devem utilizar-se gamas de temperatura moderadamente baixas, no entanto, baixas temperaturas provocam um aumento na absorção de óleo, deixando o alimento gorduroso (Moretti, 1997).

Os equipamentos utilizados na fritura devem ser de aço inoxidável, evitando usar cobre ou ligas metálicas que o contenham, pois trata-se de um metal com grande poder pró-oxidante. Devem ser facilmente laváveis, removendo os depósitos de polímeros formados, que provocam a formação de espuma, escurecimento e aumento da viscosidade, acelerando

a deterioração dos óleos. Estas alterações quando são consideráveis determinam a aceitabilidade ou não do produto frito e a reutilização do óleo de fritura (Moretti, 1997).

Este estudo tem como objectivo avaliar e comparar a estabilidade dos óleos vegetais de bagaço de azeitona refinado, de grainha de uva refinado e de girassol refinado, após reutilizações sucessivas na fritura de batata palito pré-frita congelada. Pretende-se determinar o tempo de utilização/número de frituras do óleo, pela identificação de alterações consideráveis nos valores de parâmetros de qualidade analisados: acidez, humidade, índice de peróxidos, compostos polares totais, perfil de ácidos gordos, viscosidade e cor.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Componentes dos Óleos e Gorduras Vegetais**

As gorduras são reconhecidas como nutrientes essenciais à dieta humana. São fonte de energia (9 cal/g), de ácidos gordos essenciais à regulação do sistema vital e de vitaminas A, D, E e K (Lawson, 2006).

Os óleos e as gorduras são classificados de “lípidos” que abarcam uma vasta variedade de substâncias químicas. Além dos triacilgliceróis, incluem ainda os mono- e diacilgliceróis, fosfatídeos, esteróis, álcoois gordos, ácidos gordos livres, vitaminas lipossolúveis, tocoferóis, pigmentos e ceras. A quantidade de ácidos gordos livres nos óleos crus varia com a fonte da sua origem (Lawson, 2006).

Os óleos e as gorduras vegetais são sujeitos a processos tecnológicos para remoção de sabores, odores e outras matérias indesejáveis como, impurezas, coloração e acidez.

O mais importante no processamento de qualquer óleo ou gordura é a sua composição, em particular, a dos óleos e gorduras crus, porque determina que tipo de processo deverá ser utilizado, condições e materiais de tratamento. A constituição primária dos óleos e gorduras crus são os triacilgliceróis e outras impurezas. Mas nem todas são indesejáveis, por isso, o processamento deve ser realizado de acordo com o que se pretende remover. Na maioria dos casos, ácidos gordos livres (acidez), fosfolípidos, humidade, cor, produtos de oxidação, ceras, proteínas, pesticidas (segurança alimentar), vestígios de metais e outras impurezas devem ser removidas, porque afectam características como o odor, sabor e respectiva estabilidade. No entanto, grande parte dos óleos vegetais contém tocoferóis que são antioxidantes naturais que protegem os óleos da oxidação e que devem ser mantidos (O'Brien *et al.*, 2000).

### ***Classificação***

Conforme a consistência, as gorduras podem classificar-se em:

- óleos, se líquidas à temperatura ambiente;
- manteigas e gorduras, se sólidas mas de consistência mole e fusão fácil;
- sebos, se duras e relativamente difíceis de fundir.

As gorduras são todas insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. Sofrem fusão pastosa e decompõem-se facilmente com o calor, originando produtos voláteis e inflamáveis (Côncio, 1987).

Os acilgliceróis mais abundantes são:

- estearina ou triestearato de glicerina;
- palmitina ou tripalmitato de glicerina;
- oleína ou trioleiato de glicerina (Côncio, 1987).

### ***Triacilgliceróis***

As gorduras são ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia carbonada longa e de um triálcool, a glicerina. Estes ésteres, derivados dos ácidos gordos e glicerina são chamados de acilgliceróis. Cada gordura natural é uma mistura de vários acilgliceróis e a sua proporção varia com o tipo de gordura. Basicamente, os óleos e as gorduras são misturas de triacilgliceróis (TAGs), ou seja, a combinação de uma molécula de glicerol com três ácidos gordos (Côncio, 1987 e Lawson, 2006). Com efeito quando todos os ácidos gordos esterificados são idênticos, trata-se de um triacilglicerol simples. No entanto, o mais frequente é a combinação de dois ou três ácidos gordos diferentes (Lawson, 1995), os quais podem ser saturados (*Saturated Fatty Acid*, SFA), monoinsaturados (*Monounsaturated Fatty Acid*, MUFA) e polinsaturados (*Polyunsaturated Fatty Acid*, PUFA).

Segundo o *Codex Standard* para os óleos vegetais, *Codex Stan 210-1999* do *Codex Alimentarius*, são óleos vegetais comestíveis os géneros alimentícios compostos

principalmente de gliceróis de ácidos gordos obtidos a partir de fontes vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfatídeos, constituintes de insaponificáveis e ácidos gordos livres naturalmente presentes no óleo ou gordura.

Os triacilgliceróis têm densidades mais baixas do que a água e em condições normais de temperatura ambiente podem ser sólidos ou líquidos (O'Brien *et al.*, 2000).

Os óleos e as gorduras diferem apenas na medida em que os primeiros são líquidos à temperatura ambiente (20°C) e as gorduras (manteigas) são sólidos (adaptado de Gunstone, 2011, disponível em <http://lipidlibrary.aocs.org/market/commodity.htm>).

Os triacilgliceróis representam cerca de 95% dos componentes das gorduras alimentares na forma como são consumidas (O'Brien *et al.*, 2000).

### ***Ácidos gordos***

Os triacilgliceróis são compostos essencialmente por ácidos gordos presentes sob a forma de ésteres de glicerol. Ambas as características físicas e químicas das gorduras são grandemente influenciadas pelo tipo e pela proporção dos componentes de ácidos gordos e da forma como se encontram posicionados na molécula do glicerol. Os ácidos gordos predominantes são cadeias carbonadas saturadas e insaturadas com número par de átomos de carbono e um único grupo carboxílico (Lawson, 2006).

Os ácidos gordos presentes nas gorduras comestíveis são classificados segundo o seu grau de saturação. São ácidos gordos saturados os que contêm ligações simples entre carbonos. São quimicamente menos reactivos e o seu ponto de fusão aumenta com o comprimento da cadeia carbonada. O ácido decanóico (ácido cáprico) ou ácidos com comprimentos de cadeia superior são sólidos à temperatura ambiente (Lawson, 2006).

Os ácidos gordos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas entre carbonos. O ácido oleico (ácido cis-9-octadecenóico) é o ácido gordo que ocorre mais frequentemente na natureza. Podem ser monoinsaturados se tiverem uma ligação dupla e polinsaturados se tiverem mais de duas ligações duplas (Lawson, 2006).

Alguns dos ácidos gordos encontrados naturalmente nos óleos e gorduras edíveis são:

- ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico – ácidos gordos saturados (SFA – *Saturated Fatty Acids*);
- ácido oleico – ácidos gordos monoinsaturados (MUFA - *Monoinsaturated Fatty Acids*) e,
- ácido  $\omega$ 6-linoleico e  $\omega$ 3-linolénico – ácidos gordos polinsaturados (PUFA – *Polinsaturated Fatty Acids*) (O'Brien *et al.*, 2000),

cujas percentagens em massa se apresentam no Quadro I.

As gorduras que são líquidas à temperatura ambiente são referidas como “gorduras insaturadas” o que não significa que todos os ácidos gordos que constituem as gorduras líquidas sejam todos insaturados, mas encontram-se em maior proporção. Os ácidos gordos  $\omega$ 3 e  $\omega$ 6, ácidos linolénico e linoleico, respectivamente, são ácidos gordos insaturados, designados por ácidos gordos essenciais (*Essential Fatty Acid*, EFA) precisam ser incluídos na dieta, pois o metabolismo humano não os pode produzir a partir de outros ácidos gordos (O'Brien *et al.*, 2000). Eles servem de substrato para a produção de ácidos gordos polinsaturados utilizados na estrutura celular e como precursores para produção de reguladores químicos do corpo como glicerolípidos, polinsaturados de cadeia longa e compostos hormonas-tipo (*hormone-like compounds*) chamados de ecosanoides. A falta de ácido  $\alpha$ -linoleico tem sido associado a deformações neurológicas e físicas, tal como, a falta de ácido linolénico está associada a dermatites e deformações físicas (Lawson, 2006).

O Quadro I apresenta a composição de óleos e gorduras alimentares em ácidos gordos e a classificação dos ácidos gordos livres de acordo com o número de átomos de carbono e ligações duplas e a sua fonte de origem pode ser consultada no Quadro XVII (em anexo).

Quadro I: Composição de óleos e gorduras alimentares em ácidos gordos (% m/m)

Óleo ou gordura	Saturado					Monoinsaturado	Polinsaturado	
	Ácido cáprico C10:0	Ácido láurico C12:0	Ácido mirístico C14:0	Ácido palmítico C16:0	Ácido esteárico C18:0	Ácido oleico C18:1	Ácido linoleico ( $\omega$ 6) C18:2	Ácido AlphaLinoléico ( $\omega$ 3) C18:3
Óleo de amêndoa	-	-	-	7	2	69	17	-
Sebo de bovino	-	-	3	24	19	43	3	1
Nata ou gordura do leite (vaca)	3	3	11	27	12	29	2	1
Nata ou gordura do leite (cabra)	7	3	9	25	12	27	3	1
Nata ou gordura do leite (humana)	2	5	8	25	8	35	9	1
Óleo Canola	-	-	-	4	2	62	22	10
Manteiga de cacau	-	-	-	25	38	32	3	-
Óleo de fígado de bacalhau	-	-	8	17	-	22	5	-
Óleo de Coco	6	47	18	9	3	6	2	-
Óleo de milho	-	-	-	11	2	28	58	1
Óleo de algodão	-	-	1	22	3	19	54	1
Óleo de linhaça	-	-	-	3	7	21	16	53
Banha de porco	-	-	2	26	14	44	10	-
Azeite	-	-	-	13	3	71	10	1
Óleo de palma	-	-	1	45	4	40	10	-
Oleína de palma	-	-	1	37	4	46	11	-

Quadro I: Composição de óleos e gorduras alimentares em ácidos gordos (% m/m) – continuação

Óleo ou gordura	Saturado					Monoinsaturado	Polinsaturado	
	Ácido cáprico C10:0	Ácido láurico C12:0	Ácido mirístico C14:0	Ácido palmítico C16:0	Ácido esteárico C18:0	Ácido oleico C18:1	Ácido linoleico ( $\omega$ 6) C18:2	Ácido AlphaLinolénico ( $\omega$ 3) C18:3
Óleo de palmíste	4	48	16	8	3	15	2	-
Óleo de amendoim	-	-	-	11	2	48	32	-
Óleo de cártamo	-	-	-	7	2	13	78	-
Óleo de gergelim (Sésamo)	-	-	-	9	4	41	45	-
Óleo de soja	-	-	-	11	4	24	54	7
Óleo de girassol	-	-	-	7	5	19	68	1
Óleo de noz	-	-	-	11	5	28	51	5
Grainha de uva (Codex Stan 210)	-	-	-	8	5	20	68	1
Bagaço de azeitona (Codex Stan 33)	-	-	-	11	5	28	51	5

Adaptado de <http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html>

### ***Ácidos gordos livres***

Como o nome indica, os ácidos gordos livres são ácidos gordos que se encontram “desprendidos” presentes na gordura (Lawson, 2006). Resultam da hidrólise dos acilgliceróis do óleo ou gordura com a humidade, processo que é acelerado pelo calor e pela pressão. A reacção ocorre em óleos crus e pode aumentar durante a armazenagem, manuseamento e em alguns processos. Algumas gorduras e óleos crus têm elevada quantidade de ácidos gordos livres devido à hidrólise enzimática ocasionada pelas más práticas de colheita, transporte e acondicionamento, por isso constituem um bom indicador de qualidade, permitindo adequar o tratamento de neutralização. Quanto maior for a concentração de ácidos gordos livres presente, mais severo será o tratamento e maiores serão as quebras de produção (O’Brien *et al.*, 2000).

### ***Compostos de oxidação***

Os ácidos gordos insaturados estão sujeitos a oxidação que é tanto maior quanto maior for o grau de insaturação dos ácidos, dando origem ao desenvolvimento de odores e sabores e à destruição de componentes benéficos à saúde humana, como os carotenoides (vitamina A), os ácidos gordos essenciais (linolénico e linoleico) e os tocoferóis (vitamina E), pelo que a prevenção deste processo deve ser valorizada (O’Brien *et al.*, 2000).

Esta reacção é acelerada por acção da luz (raios UV), tempo e por aumento da temperatura. Este processo tem uma acção progressiva e é catalisado pela própria presença de hidroperóxidos (Bernardini, 1981).

A oxidação dos óleos e gorduras à temperatura ambiente é referida como autooxidação. É um processo lento. O oxigénio reage com os ácidos gordos insaturados e, inicialmente, são formados peróxidos que podem dar origem a produtos secundários de oxidação (hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos e pequenas quantidades de epóxidos e álcoois). Baixos níveis de metais presentes nos óleos e gorduras, como o cobre e ferro podem promover a autooxidação. Os óleos e gorduras são normalmente tratados com agentes quelantes, como ácido cítrico, para formar complexos destes metais (vestígios), inibindo o

seu efeito pró-oxidante. Como resultado da autooxidação é o aparecimento de sabores e odores indesejáveis característicos da “rancidez oxidativa”. Os óleos e as gorduras são mais ou menos susceptíveis, dependendo do seu grau de insaturação e da presença de antioxidantes. A determinação do índice de peróxido é útil para medir o grau do ranço oxidativo da gordura ou óleo (Lawson, 2006).

Apesar de o grau de oxidação ser fortemente acelerado pelas elevadas temperaturas, estas reacções podem não seguir os mesmos mecanismos que a oxidação originada à temperatura ambiente, sendo mais evidente, as diferenças na estabilidade dos óleos ou gorduras quando usados para fritar ou cozinhar. Quanto mais insaturados, maior será a sua susceptibilidade ao ranço oxidativo (por exemplo, soja, algodão ou milho), são menos estáveis que os óleos predominantemente saturados (óleo de coco). O dimetilsilicone é usado como aditivo nos óleos e nas gorduras para reduzir a oxidação e a formação de espuma a temperaturas elevadas. Da mesma maneira, a hidrogenação parcial faz parte do processamento dos óleos para aumentar a sua estabilidade e a funcionalidade. Através da evolução da engenharia biotecnológica e por técnica de alteração dos ácidos gordos na composição de um óleo, consegue-se aumentar a sua estabilidade oxidativa. Esta estabilidade pode ser determinada através do índice de estabilidade oxidativa (adaptado de Lawson, 2006).

Os ácidos gordos insaturados podem apresentar isómeros geométricos ou posicionais.

A isomeria geométrica diz respeito à configuração dos átomos de hidrogénio ligados a átomos de carbono em relação às ligações duplas. Podem ser isómeros *cis* se os átomos de hidrogénio estiverem no mesmo lado da cadeia carbonada e *trans* se se encontram em lados opostos.

A isomeria posicional está relacionada com a localização das ligações duplas e afecta o ponto de fusão. A troca de posição das ligações duplas bem como a isomeria *cis* e *trans* pode ocorrer durante a hidrogenação (Lawson, 2006).

### ***Ácidos gordos Trans***

Os ácidos gordos *trans* incluem quaisquer ácidos gordos insaturados que contenham ligações duplas na configuração *trans*. As maiores fontes de produção destes ácidos gordos são bactérias, óleos desodorizados e óleos parcialmente hidrogenados. A maior preponderância nas dietas deriva dos processos de hidrogenação, que são utilizados para melhorar a estabilidade oxidativa e criar gorduras solidificadas (com a forma “plástica”) (adaptado de Akoh e Min, 2002).

Os isómeros formados durante o processo de hidrogenação dependem da natureza e da quantidade de catalisador e da extensão da reacção de hidrogenação. Da hidrogenação parcial resulta uma mistura de isómeros posicionais e geométricos. Os primeiros isómeros mencionados foram os ácidos gordos essenciais (EFA) linoleico (18:2) e linolénico (18:3), em óleos de colza desodorizados (adaptado de Akoh e Min, 2002).

Actualmente, a principal fonte de ácidos gordos *trans* é através de óleos ou gorduras parcialmente hidrogenadas usadas para cozinhar (fritar) ou como ingredientes alimentares. Vestígios de isómeros *trans* podem ser formados durante a desodorização, a elevadas temperaturas, de óleos não hidrogenados. O consumo destas gorduras está associado aos níveis de colesterol e ao desenvolvimento de arteriosclerose (Lawson, 2006). Os ácidos gordos *trans* são quantificados ou medidos por técnicas de espectrofotometria de infravermelho ou por cromatografia gasosa (<http://grasasciencia.blogspot.com/2006/10/las-grasas-trans.html>).

### ***Fosfolípidos/Fostatídeos***

Os fosfolípidos ou fosfatídeos são tensoactivos naturais e emulsionantes constituídos por um álcool, como o glicerol, combinado por uma ou duas moléculas de ácido gordo e um grupo fosfato (Lawson, 2006).

Os fosfolípidos são uma importante fonte de emulsionantes naturais como as lecitinas (Lawson, 2006), que aparecem em elevadas percentagens em alguns óleos, como o

de soja, e em algumas gorduras animais, que apresentam elevado valor comercial na indústria farmacêutica (Bernardini, 1981).

Os fosfolípidos podem ser removidos e recuperados pelo seu valor como subprodutos através da desgomagem ou através da neutralização cáustica (O'Brien *et al.*, 2000).

### ***Pigmentos corantes***

Nos óleos e gorduras predominam três cores: amarelo, vermelho e verde. As colorações amarela e vermelho devem-se a pigmentos chamados carotenoides como o licopeno (Lawson, 2006). Estas substâncias de grande diversidade na natureza são classificadas de acordo com base no número de átomos de carbono que contêm (Bernardini, 1981).

O primeiro grupo inclui os carotenoides de 40 átomos de carbono, aos quais correspondem os carotenos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . No segundo grupo pertencem os carotenóides com menos de 40 átomos de carbono.

A fórmula química do  $\beta$ -caroteno é muito complexa e aproxima-se muito da vitamina A, chegando mesmo a confundirem-se. O  $\beta$ -caroteno ingerido pelo Homem e pelos animais dá origem à vitamina A.

A cor verde encontrada frequentemente nos óleos vegetais deve-se a pequenas quantidades de dois pigmentos pertencentes ao grupo das clorofilas, ambos constituídos por 55 átomos de carbono, um verde-azulado e o outro verde-amarelado. Estas substâncias corantes estão presentes, em especial, nos óleos de bagaço de azeitona, grão de uva, cártamo e girassol, entre outros.

Também a composição química das clorofilas é complexa e tem interesse tecnológico, já que estes compostos se alteram e transformam com relativa facilidade por acção enzimática ou física.

A eliminação destes pigmentos dos óleos e das gorduras ocorre em geral, por acção adsorvente de terras descorantes ou de carvões activados (Bernardini, 1981).

### ***Esteróis***

Pertencem ao grupo dos esteróis alguns álcoois policíclicos que contêm 3 anéis benzénicos além de radicais hidro-aromáticos.

Os esteróis têm um ponto de ebulição mais baixo que os acilgliceróis e que os ácidos gordos, sendo destilados durante a fase de desodorização e destilação. Os mais importantes são o colesterol, presente nas gorduras animais (Bernardini, 1981). Os esteróis de óleos vegetais são chamados de fitosteróis: os mais conhecidos são o estigmasterol e o sitosterol (Lawson, 2006).

São incolores, estáveis ao calor e relativamente inertes, por isso não contribuem para nenhuma propriedade importante das gorduras e dos óleos (O'Brien *et al.*, 2000).

Um nível elevado de colesterol no sangue é considerado um factor de risco para doenças cardiovasculares. O colesterol e os níveis de lipoproteínas podem ser normalizados através de exercícios e dieta hipocalórica no sentido de eliminar gorduras hidrogenadas e adicionar fontes de ácidos gordos polinsaturados, como o óleo de grainha de uva (<http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html>).

### ***Tocoferóis***

Os Tocoferóis são antioxidantes naturais que protegem os óleos e gorduras da oxidação. A sua estrutura química é constituída por dois anéis benzénicos ligados a uma cadeia carbonada aberta e a grupos metílicos, existindo ainda, um grupo fenólico, que proporciona a estes compostos o poder antioxidante (Bernardini, 1981). Existem na natureza em quatro formas de tocoferóis:  $\alpha$  (alfa),  $\beta$  (beta),  $\delta$  (delta) e  $\gamma$  (gamma). O  $\alpha$ -tocoferol é conhecido como vitamina E e é usado como suplemento nutricional (O'Brien *et al.*, 2000). O  $\delta$ -tocoferol é a forma com maior actividade antioxidante. Os tocoferóis

existem naturalmente na maioria dos óleos vegetais e são parcialmente removidos ao longo do processamento dos óleos e gorduras (Lawson, 2006), sendo que, a redução mais drástica, ocorre durante a refinação cáustica, cerca de 10-20% (m/m) e na desodorização, podendo ser perdidos cerca de 30-60% (m/m) dos restantes antioxidantes naturais (O'Brien *et al.*, 2000). Os óleos mais ricos em tocoferóis são os óleos de soja, algodão, girassol, milho e farelo de arroz (Bernardini, 1981).

### ***Álcoois gordos***

Álcoois de cadeias longas são de menor importância nas gorduras comestíveis. Uma pequena quantidade esterificada com ácidos gordos está presente nas ceras de alguns óleos vegetais, por exemplo, os tocotrienóis estão presentes no óleo de palma e também se podem encontrar nos óleos de farelo de arroz e de germe de trigo (Lawson, 2006).

## **2.2. Sementes Oleaginosas e suas Características**

A matéria-prima utilizada na extracção de óleos vegetais divide-se em dois grupos: um que inclui as sementes oleaginosas como azeitona, algodão, amendoim, colza, cânhamo, copra, linho, girassol, palma, rícino, sésamo e soja; o outro grupo diz respeito aos subprodutos resultantes de outros processos: gérmen de milho e farelo de arroz, semente de tomate, bagaço de azeitona e grainha de uva.

### ***Girassol***

Girassol é a semente da planta *Helianthus annuus*. É uma planta anual da família das *Asteraceae*, originária do México e cultivada pelos povos indígenas para alimentação. Actualmente, é cultivada em quase todos os países de clima temperado, foi considerada planta ornamental, porém, é das melhores plantas oleaginosas de onde se extrai óleo de óptima qualidade (Bernardini, 1981).

Em média, a semente de girassol apresenta teores de óleo entre 25 e 45%. O processamento destas sementes é realizado numa primeira fase através de prensas mecânicas de onde resulta óleo de prensas e *tourtaux*. De seguida, a restante gordura é removida por auxílio de solvente (*n*-hexano) (Bernardini, 1981).

### ***Bagaço de azeitona***

O bagaço de azeitona resulta do processamento da azeitona, na extracção de azeite virgem e corresponde 30 a 38% da azeitona.

Em média, o bagaço de azeitona é constituído por: epicarpo, 8 a 12%, mesocarpo, 40 a 45% e endocarpo 50 a 55%. Contudo, depois de seco, a sua composição, será em média: água, 5 a 7%, epicarpo e mesocarpo, 23 a 36%, endocarpo, 40 a 45% e óleo, 5 a 8%.

A extracção da gordura residual do bagaço de azeitona é efectuada por um processo químico, utilizando um solvente, o *n*-hexano e obtêm-se óleo cru de extracção; o bagaço de azeitona extratado, poderá ser usado como ração animal, fertilizantes ou combustível sólido em geradores de vapor (Bernardini, 1981).

O teor de gordura é variável e depende do tipo de processo utilizado na extracção de azeite: sistema de prensas, sistema de 2 ou 3 fases, verificando que no sistema de prensas (tradicional) se obtém bagaço de azeitona com maior teor de gordura, enquanto, no sistema de 2 fases o teor de gordura é inferior, por se tratar de um processo mais eficiente (Quadros II e III).

**Quadro II: Composição e características dos bagaços de azeitona conforme o sistema da sua proveniência**

<i>Sistema de extracção</i>	<i>%H</i>	<i>%G seco</i>	<i>%G hum.</i>
Sistema de Prensas	28,2	7,2	5,2
Sistema de 3 fases	48,3	5,1	2,6
Sistema de 2 fases	59,5	6,3	2,9

Adaptado de Freitas, 2007

**Quadro III: Composição e características dos bagaços de azeitona conforme o sistema da sua proveniência (dados referentes à Campanha 2009/2010, relativos a bagaços recepcionados em duas fábricas da Parceria de Azeites, S.A.)**

<i>Sistema de extracção</i>	<i>%H</i>	<i>%G seco</i>	<i>%G hum. (TQ)</i>
Sistema de Prensas	23,32	15,41	11,71
Sistema de 3 fases	48,36	13,02	6,73
Sistema de 2 fases	64,58	15,55	5,46

Dados referentes à Campanha 2009/2010, relativos a bagaços recepcionados em duas fábricas da Parceria de Azeites, S.A.)

**Legenda**

H - teor de humidade (% m/m)

G seco - teor de gordura na matéria seca (% m/m)

G hum. - Teor de gordura na amostra original – Tal e Qual (TQ) (% m/m)

***Grainha de uva***

O bagaço de uva é o subproduto resultante do tratamento da uva (vinificação), correspondente a 20 a 30% em peso da uva tratada. A extracção química de óleo de grainha de uva cru ocorre após processamento da uva na produção de vinho e de aguardente.

O bagaço de uva é constituído por folhelho (película seca), engaço e grainha de uva. Por sua vez, a grainha de uva, que constitui 10 a 12% do bagaço, após secagem tem a seguinte composição: 7 a 9% de água, 14 a 20% de gordura, 30 a 33% de celulose bruta e 24 a 30% de outros constituintes (Bernardini, 1981).

**2.3. Características dos Óleos Alimentares**

Os óleos vegetais alimentares são compostos principalmente de acilglicerois de ácidos gordos, pequenas quantidades de outros lípidos, tais como fosfatídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos gordos livres (*Codex Stan 210-1999*).

### ***Óleo de Girassol***

O óleo de girassol é obtido a partir de sementes de girassol (*Codex Stan 210-1999*). O teor de gordura na semente pode variar entre 25 a 37%, podendo alcançar os 45%. A percentagem de ácidos saturados varia de 12 a 14%, onde, 50% é de ácido palmítico, 25 a 30% de ácido esteárico e o restante de ácido araquídico e beénico. Os factores ambientais influenciam fortemente a variação das quantidades de ácido oleico e linoleico. Em países frios (Rússia), o ácido linoleico atinge um valor máximo, podendo ultrapassar os 70% do total de ácidos gordos, consequentemente, o valor de ácido oleico é muito baixo. Em países de clima temperado, de onde a planta é originária, a quantidade de ácido linoleico diminui substancialmente (cerca de 40%) e aumenta o valor em ácido oleico (cerca de 49%) (Bernardini, 1981).

### ***Óleo de Bagaço de azeitona***

O óleo de bagaço de azeitona (estreme, cru ou bruto) é obtido após obtenção do azeite do fruto de *Olea europaea L.* (Portaria n.º 928/98 de 23 de Outubro), por tratamento do bagaço de azeitona com solventes ou outros tratamentos físicos, excluindo-se os processos de re-esterificação e a mistura com óleos de outra natureza (*Codex Stan 33-1981*).

O óleo de bagaço de azeitona refinado é obtido do óleo de bagaço de azeitona bruto por métodos de refinação, que não levam a alterações na estrutura inicial glicerídica. Tem uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,3 gramas por 100 gramas.

O óleo de bagaço de azeitona (versão comercial) é constituído por uma mistura de óleo de bagaço de azeitona refinado e de azeites virgens. Tem uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 1 grama por 100 gramas (*Codex Stan 33-1981*).

### ***Óleo de Grainha de uva***

O óleo de grainha de uva é derivado das sementes da uva, a espécie *Vitis vinifera L.* (*Codex Stan 210-1999*). A quantidade de óleo na semente pode variar entre 16 a 21%. O principal componente deste óleo é o ácido linoleico, cerca de 45 a 72%, no entanto, o ácido oleico está presente em 12 a 33%. Os ácidos saturados encontram-se em pequenas

quantidades, não ultrapassando os 15%. Estes valores variam em função da qualidade das uvas/sementes e das condições climáticas (Bernardini, 1981).

### ***Factores que afectam as características físicas dos óleos ou gorduras***

As características físicas dos óleos ou das gorduras dependem do grau de insaturação, do comprimento da cadeia carbonada, da isomeria dos ácidos gordos, da configuração molecular e das variáveis de processamento (Lawson, 2006).

#### ***A. Grau de insaturação***

Os óleos e as gorduras são constituídas por moléculas de triacilgliceróis e podem conter ácidos gordos saturados e/ou insaturados. Em geral, as gorduras que são líquidas à temperatura ambiente tendem a ser mais insaturadas do que as que são sólidas, mas existem algumas excepções. Por exemplo, o óleo de coco tem elevado nível de saturação mas de baixo peso molecular, funde na proximidade da temperatura ambiente, o que não traduz a relação estado físico com o grau de insaturação – número de ligações duplas (adaptado de Lawson, 2006).

#### ***B. Comprimento da cadeia carbonada dos ácidos gordos***

O ponto de fusão aumenta com o aumento da cadeia carbonada de ácidos gordos saturados (Quadro IV). Um ácido gordo de cadeia curta como o ácido butírico tem menor ponto de fusão do que um ácido gordo saturado com cadeia mais longa, o que explica porque o óleo de coco com 90% de saturação mas com elevada proporção de cadeia curta e baixo ponto de fusão a 30°C (80°F), enquanto a banha de porco, com 37% de saturação, com longas cadeias carbonadas é semi-sólido à mesma temperatura (Lawson, 2006).

**Quadro IV: Ácidos gordos saturados - relação comprimento da cadeia carbonada com o ponto de fusão**

Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura comum	Número de átomos de carbonos	Ponto de fusão (°C)
<b>Butanóico</b>	Butírico	4	-7.9
<b>Hexanóico</b>	Capróico	6	-3.4
<b>Octanóico</b>	Caprílico	8	16.7
<b>Decanóico</b>	Cáprico	10	31.6
<b>Dodecanóico</b>	Láurico	12	44.2
<b>Tetradecanóico</b>	Mistírico	14	54.4
<b>Hexadecanóico</b>	Palmítico	16	62.9
<b>Heptadecanóico</b>	Margárico	17	60.0
<b>Octadecanóico</b>	Esteárico	18	69.6
<b>Eicosanóico</b>	Araquídico	20	75.4
<b>Docosanóico</b>	Beénico	22	80.0

Adaptado de Lawson, 2006

### *C. Isomeria dos ácidos gordos*

Dependendo do tamanho da cadeia carbonada, os ácidos gordos saturados têm um ponto de fusão maior do que os insaturados. Os pontos de fusão dos ácidos gordos insaturados são profundamente afectados pela posição e configuração das ligações duplas. Por exemplo, o ácido oleico, ácido gordo monoinsaturado e o seu isómero geométrico ácido eláidico têm diferentes pontos de fusão. O primeiro, o ácido oleico, é líquido a temperaturas consideravelmente abaixo da temperatura ambiente, enquanto o ácido eláidico é sólido mesmo a temperaturas acima da temperatura ambiente. A isomeria dos ácidos gordos contribui substancialmente para a forma semi-sólida das gorduras (Lawson, 2006).

#### ***D. Configuração molecular***

Os pontos de fusão variam consoante o número das diferentes espécies químicas presentes. Os triacilgliceróis simples têm pontos de fusão bem definidos, enquanto, as misturas de triacilgliceróis, como, banha e a maioria das gorduras vegetais têm uma ampla gama de pontos de fusão. A mistura de vários triacilgliceróis têm menor ponto de fusão do que seria previsível, baseado nos pontos de fusão individuais de cada componente. Monoacilgliceróis e diacilgliceróis têm pontos de fusão mais elevados do que os triacilgliceróis com idêntica composição em ácidos gordos (Lawson, 2006).

#### ***E. Polimorfismo das gorduras***

As gorduras sólidas apresentam polimorfismo, ou seja, podem existir em diferentes formas cristalinas, dependendo da forma de orientação das moléculas para o estado sólido. A forma cristalina da gordura produz efeito no ponto de fusão e na sua performance de aplicação: pode transformar pontos de fusão baixos em elevados. O grau de transformação depende da composição molecular e da configuração da gordura, condições de cristalização tempo e temperatura de armazenagem. A agitação térmica e mecânica durante o processamento e a armazenagem a elevadas temperaturas, tendem a acelerar o grau da transformação cristalina de acordo com as características desejadas: plasticidade, funcionalidade e estabilidade (Lawson, 2006).

### **2.4. Utilização dos Óleos Vegetais na Fritura de Alimentos**

O processo de fritura é um método culinário rápido, económico, conveniente e geralmente, os fritos são bem aceites pelo sabor e textura. A fritura aplica-se a uma vasta gama de alimentos, desde batatas, rissóis, panados, salgados de milho e de batatas, *donuts* e muitos outros tipos de *snacks*, que são vendidos desde supermercados, de “restaurantes rápidos” até à restauração e operadores de serviços alimentares (*catering*).

A aquisição de produtos confeccionados ou parcialmente confeccionados elimina e/ou reduz as dificuldades de preparação dos alimentos, desde o manuseamento das frituras, salpicos, queimaduras, ventilação inadequada entre outros problemas de segurança.

A fritura de alimentos pode ser conduzida à escala doméstica, em restauração e em grande escala a nível industrial, utilizando-se massas de óleo correspondentes a 3kg, 6 a 30 kg e uma tonelada ou mais, respectivamente.

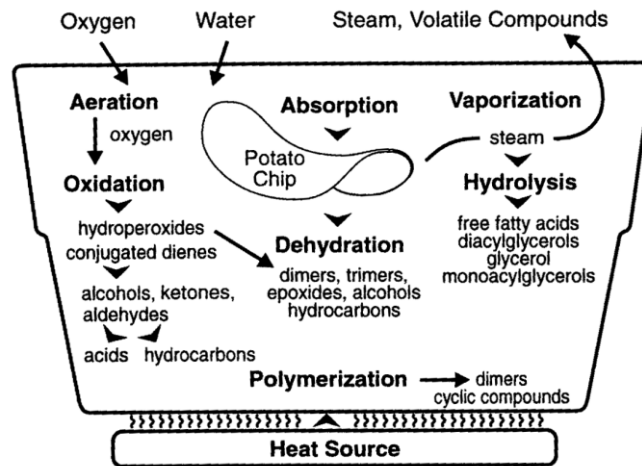


Figura 1: Reações físico-químicas que decorrem durante a fritura (Akoh e Min, 2002)

Após imersão do alimento no óleo quente verifica-se que:

- a temperatura do óleo diminui ligeiramente, devendo o termóstato do equipamento de fritura dar indicação para restabelecimento da mesma;
- a humidade dos alimentos evapora, diminuindo à medida que os alimentos são fritos;
- o alimento adquire uma coloração dourada;
- há absorção de gordura (cerca de 4-30% do seu peso final). Grande parte da gordura acumula-se à superfície do alimento frito, conferindo-lhe uma textura apazível. A quantidade de gordura absorvida depende do tempo de fritura, da área de superfície, da humidade final contida no alimento e da sua própria natureza;

- após fritura se o alimento for mantido no óleo a transferência de calor prossegue. Industrialmente, os alimentos são transportados por sistemas de correias e automaticamente retirados da fonte de calor após o tempo ideal de fritura;
- ocorrem alterações no óleo de fritura à medida que este vai sendo utilizado.

Com efeito, durante a fritura há transferência de calor e de massa. Quando o óleo de fritura é mantido entre 150-180°C, dentro do alimento existe uma zona seca a 103-150°C, à superfície do alimento e na proximidade do óleo quente uma região de vaporização a 100-103°C, uma região de migração (entre a superfície e o centro do alimento) a 100°C e no centro do alimento uma região aquosa a 75-100°C. Ocorre transferência de água, sob a forma de vapor, do alimento para o óleo quente, assim como transferência de gordura do óleo para o alimento. Em alimentos bem cozinhados estas alterações produzem uma camada crocante à superfície, na qual houve alteração dos glúcidos e das proteínas. É desejável minimizar a penetração de óleo durante o aquecimento e arrefecimento do alimento. Se a temperatura de fritura for muito baixa haverá maior incorporação de óleo no alimento, se for demasiado alta as alterações indesejáveis na qualidade do óleo serão aceleradas. Deste modo, os alimentos fritos contêm 10 a 40% (m/m) de gordura adicional. Por outro lado, a gordura transferida para o óleo de fritura contamina o óleo e determina a sua qualidade e o seu tempo de vida (Lawson, 1995).

A maioria dos alimentos é devidamente frito entre 160-190°C. As temperaturas de fritura mais elevadas (acima dos 200°C), quando o interior do alimento está cozinhado, a parte exterior está queimada, logo, o uso de temperaturas muito elevadas só se justificam quando a preparação resulta da imersão por apenas 1-2 minutos, além de que é imprescindível a filtração contínua e elevada rotação de óleo.

Manter o óleo aquecido quando não está a ser utilizado para fritar, acelera o processo de oxidação, por isso, nesta situação deve-se reduzir a temperatura (90-120°C) ou desligar o aquecimento. Deve-se também ter o cuidado de preencher a capacidade total da fritadeira para evitar sobreaquecimento do óleo (Lawson, 1995).

Durante a fritura contínua ou na reutilização do óleo em frituras sucessivas há absorção de óleo pelos alimentos, diminuindo o volume de óleo na fritadeira. De forma a

manter constante a quantidade de óleo de fritura é prática comum a reposição de óleo. A adição de óleo novo melhora significativamente a qualidade do óleo de fritura e aumenta o seu tempo de vida útil. Contudo, deve-se observar o cheiro, o sabor, a cor, a formação de espuma e a produção de fumo, que dão indicação da qualidade do óleo usado, de forma a determinar a altura em que o óleo deve ser eliminado (Lawson, 1995).

O óleo de fritura não é apenas um meio de transferência de calor que permite cozinhar os alimentos, mas torna-se parte integrante do alimento, por isso:

- deve ter um tempo de vida longo, permitindo economia no processo de fritura;
- deve conferir aspecto crocante e seco, bem com atribuir textura e sabor ao alimento;
- deve minimizar o aparecimento de espuma e fumo depois de utilizado, o que permite manter o equipamento limpo;
- deve minimizar as alterações oxidativas;
- a sua qualidade deve ser uniforme;
- deve ser fácil de usar na forma (gordura líquida ou sólida) e na embalagem;
- deve ser filtrado frequentemente, pelo menos uma vez por dia (Lawson, 1995).

## **2.5. Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais dos Óleos submetidos a Fritura**

A fritura é o meio mais comum de preparação de alimentos, sendo processo mais complexo e o menos compreendido. Tanto o óleo como os alimentos severas alterações devido à elevada temperatura. Por outro lado, as alterações são difíceis de prever devido ao elevado número de variáveis em causa: óleo, alimentos e condições de processo (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).

Se existem muitos e variados estudos com referência a diferentes óleos vegetais sobre fritura, o mesmo não acontece para os óleos refinados de bagaço de azeitona e grainha de uva. Este último, as suas reconhecidas qualidades são devidas aos elevados valores de ácidos gordos insaturados, nomeadamente oleico e linoleico (Crews *et al.*, 2006,

citado por Passos *et al.*, 2008) e por ser rico em compostos antioxidantes. Em termos de aplicações, é cada vez mais popular para culinária, farmacêutica, cosmética e para fins medicinais (Rozzi e Singh, 2002, citado por Passos *et al.*, 2008).

O elevado conteúdo de ácido linoleico e os compostos fenólicos (proantocianidinas) conferem-lhe características nutricionais benéficas para a saúde, além de ser também aplicado em cosmética e como óleo base em aromaterapia (citado por Kamen, 1994; Oomah *et al.*, 1998, Bagchi *et al.*, 2000).

À medida que os óleos são usados na fritura de alimentos, na presença de ar e a temperaturas elevadas, sofrem alterações físico-químicas, sendo as mais importantes a formação de cor, a oxidação, a polimerização e a hidrólise, para além da alteração de odor e sabor (Lawson, 1995).

### ***Formação de cor***

Durante a fritura os alimentos transferem para o óleo várias substâncias como açúcares, amidos, proteínas, fosfatos e compostos de enxofre, que escurecem ou reagem com a gordura tornando-a escura. O aparecimento de cor varia com o tipo de alimento, por exemplo, as batatas escurecem menos o óleo do que frango, devido aos componentes proteicos existente nas aves (Lawson, 1995).

A velocidade de escurecimento da cor ou qualquer outra alteração nas características dos óleos de fritura depende da rotatividade do óleo. Como há absorção do óleo por parte dos alimentos, há necessidade de manter o volume durante a fritura, realizando reposições de óleo fresco. Consoante a frequência de reposições assim será o tempo de vida do óleo (Lawson, 1995).

### ***Oxidação***

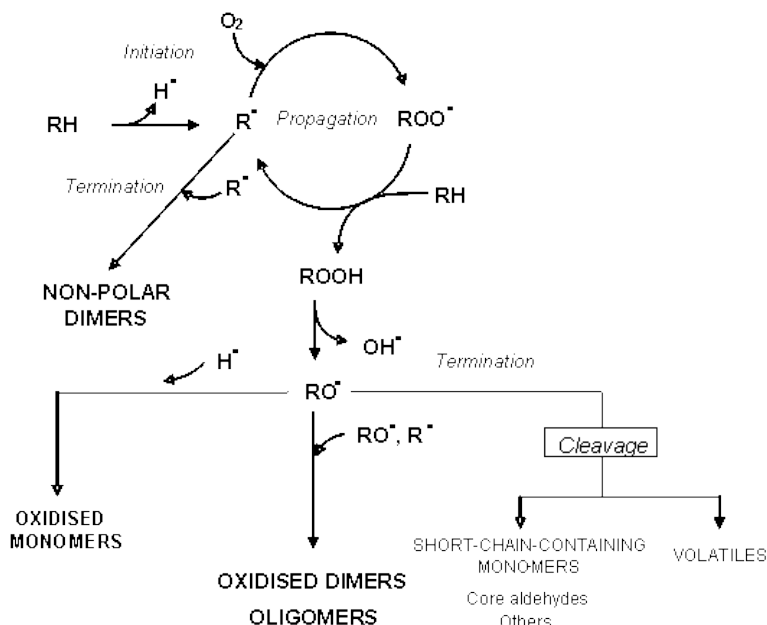
A oxidação de lípidos a elevadas temperaturas é extremamente complexa, pois, envolve, em simultâneo, reacções térmicas e oxidativas. À medida que a temperatura

aumenta, a solubilidade do oxigénio diminui drasticamente, enquanto, as reacções de oxidação são aceleradas (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).

O oxigénio reage com o óleo quente no recipiente de fritura, oxidando-o. A oxidação conduz à formação de hidroperóxidos que se decompõem em moléculas voláteis de cadeia curta, nomeadamente aldeídos, responsáveis pelos odores e sabores indesejáveis associados ao ranço oxidativo. Alguns produtos de reacção são eliminados através do vapor formado durante a fritura, mas outros produtos permanecem no óleo podem acelerar a sua oxidação. À temperatura ambiente (20-25°C), a oxidação é relativamente lenta, mas à temperatura de fritura (120-200°C) a razão de oxidação dos óleos é directamente proporcional ao aumento da temperatura. Assim, deve-se utilizar a temperatura estritamente necessária para o efeito. A maioria dos alimentos pode ser frito a 180°C, enquanto na indústria alimentar, podem atingir-se mais de 200°C, por períodos curtos de tempo (1 a 2 minutos) (Lawson, 1995).

Outros factores que influenciam a velocidade de oxidação são a razão de reposição de óleo; a área de superfície exposta ao oxigénio; a presença de metais como cobre e bronze que aceleram a oxidação (pró-oxidantes); a presença de antioxidantes, que retardam a oxidação e a qualidade do óleo de fritura (Lawson, 1995).

A figura 2 representa um esquema do processo de oxidação. Decorre através do mecanismo de reacções de radicais livres, onde RH representa uma molécula de triacilglicerol sujeita a oxidação num dos seus ácidos gordos insaturados. No estágio inicial, um radical alquilo é formado por separação de um radical de hidrogénio de ácido gordo insaturado. Na etapa de propagação, o radical alquilo reage com o oxigénio a taxas controladas por difusão para formar radicais peróxido, que por sua vez, reagem com as moléculas de triacilgliceróis dando origem a hidroperóxidos como produtos primários de oxidação e novos radicais alquilo que propagam a reacção em cadeia. No estágio de finalização os radicais reagem entre eles, formando espécies não-radicaes estáveis (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).



(<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>)

Figura 2: Esquema simples da oxidação térmica

À temperatura de fritura, a pressão de oxigênio é reduzida e a reação de iniciação torna-se mais importante e a concentração de radicais alquila ( $R^{\cdot}$ ) aumenta em relação aos radicais alquila peróxido ( $ROO^{\cdot}$ ). Como consequência, são formados compostos poliméricos através de reações que envolve radicais alquila ( $R^{\cdot}$ ) e alcóxido ( $RO^{\cdot}$ ), conduzindo à formação de uma variedade de compostos com diferentes polaridades, estabilidade e peso molecular (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).

### **Polimerização**

A oxidação excessiva é normalmente seguida de polimerização (Lawson, 1995). Todas as gorduras mais comuns e em particular, as que têm elevado teor de ácidos gordos polinsaturados, tendem a formar grandes moléculas (polímeros) quando sujeitos a condições extremas de elevadas temperaturas e tempo. Em condições normais de fritura, os polímeros formados são em quantidades insignificantes (Lawson, 2006). À medida que os

óleos vão sendo usados, são formados vários produtos, alguns, como os peróxidos, os mono e os diacilgliceróis, os aldeídos, as cetonas e os ácidos carboxílicos são compostos voláteis. Os compostos não voláteis são os compostos polares, monómeros (cíclicos e não cíclicos) e outros compostos de elevado peso molecular resultantes destas reacções. Estas grandes moléculas provocam o aparecimento de resinas nas paredes e cestos das fritadeiras, onde o óleo e o metal estão em contacto com o oxigénio proveniente do ar e de espumas resultantes do desenvolvimento de ácidos gordos com comprimentos das cadeias diferentes e do excesso de proteínas. Pelo facto de existir um sério risco de incêndio, os óleos onde há formação de espuma devem ser eliminados (adaptado de Lawson, 1995).

### *Hidrólise*

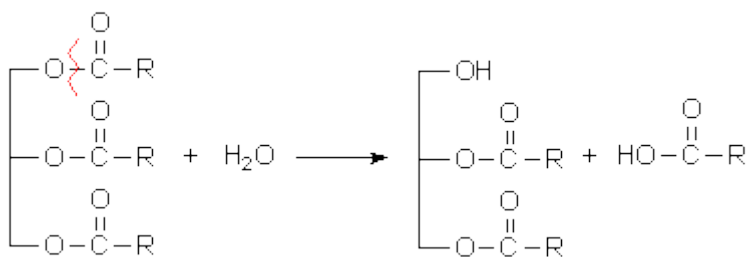
A hidrólise dos óleos e das gorduras é de extrema importância por duas razões: o elevado teor de humidade presente na maioria dos alimentos sujeitos a fritura e, aos problemas tecnológicos originados pela formação de ácidos gordos livres, ou seja, a diminuição do ponto de fumo, formação de compostos voláteis (que provocam odor e sabor desagradáveis) e da diminuição da tensão interfacial, etc. (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).

A hidrólise é uma reacção entre o óleo e água contida nos alimentos e o resultado é a formação de ácidos gordos livres, aumentando a acidez. Deste modo, quanto maior for a quantidade de água libertada, maior é a alteração do óleo. Enquanto as batatas frescas podem conter cerca de 85% (m/m) de água, as pré-fritas podem conter mais de 50% de água, pelo que a alteração provocada pelas batatas frescas pode ser superior. As elevadas temperaturas de fritura também promovem a produção de ácidos gordos livres e portanto a alteração do óleo. A reutilização do óleo, isto é o número de ciclos de aquecimento/arrefecimento do óleo também condiciona a sua qualidade. A reposição de óleo fresco abranda o processo de hidrólise e a filtração do óleo para remoção de partículas provenientes dos alimentos sujeitas a queimar (Lawson, 1995).

A hidrólise do óleo e consequente formação de ácidos gordos livres não implica a diminuição da qualidade do óleo nem do alimento frito, até porque os ácidos gordos livres

são voláteis às temperaturas de fritura. Segundo Lawson (1995) a quantidade de ácidos gordos formados durante a fritura, é directamente proporcional ao vapor de água libertado pelos alimentos para o óleo.

A hidrólise é a única reacção capaz de quebrar a molécula de triacilglicerol, com formação de diacilgliceróis e ácidos gordos (Figura 3), compostos não voláteis com baixo peso molecular, comparativamente com a molécula do triacilglicerol. Análise cromatográfica de glicerídeos e ácidos gordos livres em óleos com elevado teor de ácidos gordos livres, demonstrou que a formação de monoacilgliceróis é reduzida e que a reacção não é selectiva e consequentemente, não depende da composição em ácidos gordos do óleo de fritura (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).



<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>

**Figura 3: Formação de ácidos gordos e diacilgliceróis**

Apesar de a hidrólise ser a reacção mais simples que ocorre durante a fritura, foram obtidos resultados inconsistentes sobre a formação de ácidos gordos livres. Para alguns autores, trata-se da reacção mais importante no processo de fritura, relatando o uso de óleos de fritura com elevados teores de diacilgliceróis e de ácidos gordos no sector da restauração (*fast-food*) (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).

Do ponto de vista nutricional ou fisiológico os diacilgliceróis e os ácidos gordos livres formados durante a fritura, têm pouca relevância, pois são semelhantes aos compostos resultantes da acção da lipase pancreática antes da absorção intestinal (<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>).

Em suma, os óleos alimentares quando expostos ao oxigénio atmosférico e à humidade, a elevadas temperaturas (160-180°C) e por longos períodos de fritura, sofrem inúmeras reacções químicas, que alteram drasticamente a sua qualidade funcional, sensorial e nutricional, com produção de vários compostos prejudiciais à saúde. No Quadro V apresentam-se resumidamente estas alterações (Paul e Mittal, 1996).

**Quadro V: Tipos de alterações, agentes causadores e compostos resultantes da degradação dos óleos alimentares.**

Tipos de alteração	Agente causador	Compostos resultantes
Hidrolítica	Humidade do alimento	Ácidos gordos livres Monoacilgliceróis Diacilgliceróis Glicerol
Oxidativa	Oxigénio do ar	Monómeros oxidados Dímeros e polímeros oxidativos Dímeros apolares Trímeros Epóxidos Ácidos gordos livres Compostos voláteis (aldeídos, álcoois, ácidos, hidrocarbonetos, cetonas)
Térmica	Calor	Monómeros cíclicos Dímeros e polímeros não oxidativos

Adaptado de Paul e Mittal (1996)

Os produtos de degradação dos óleos de fritura são responsáveis pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, tornando os alimentos impróprios para consumo. Além disso, a qualidade nutricional dos alimentos diminui devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos gordos essenciais. Por outro lado, a formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos põe em causa a integridade e segurança dos alimentos. Os critérios regulamentados para eliminação dos óleos e gorduras de fritura são vários e os limites máximos admitidos diferem de país para país, conforme se pode observar no Quadro VI (Paul e Mittal, 1996).

Não existe um método satisfatório para determinar o ponto de eliminação do óleo de fritura, de modo a garantir alimentos seguros. Na restauração, os cozinheiros usam a sua experiência, por observação da cor, odor, formação de espuma e fumo, para decidir o “fim de vida” do óleo de fritura. No entanto, trata-se de um método subjectivo (Paul e Mittal, 1996).

**Quadro VI: Valores máximos admitidos para parâmetros determinantes na eliminação dos óleos e gorduras de fritura.**

País	Aceitação organoléptica	Compostos polares totais (% m/m)	Temperatura máxima de fritura (°C)	Ácidos gordos livres (%m/m)	Ponto de fumo (°C)
Áustria	Sim	27	180	1,3	170
Bélgica	-	25	180	2,5	170
Finlândia	Sim	-	-	1,3	170
Alemanha	Sim	27	-	-	170
Holanda	Sim	-	-	2,3	-
Espanha	Sim	25	-	-	-
Portugal <sup>1</sup>	-	25	180	-	-
EUA	Cor quase negra vista em copo transparente				

Adaptado de Paul e Mittal (1996)

Bulut e Yilmaz (2010) compararam a estabilidade entre o óleo de girassol (OGR) e o óleo de bagaço de azeitona (OBR) com e sem tratamento, usando uma mistura de terras. O estudo consistiu na fritura de empadas durante 10 minutos com intervalos de 30 minutos até ao máximo de 5-5,5h. Ao final de cada dia, os óleos de fritura foram tratados com uma mistura de terras diatomáceas : zeólito : lima (1:1:1 em w/w/w) e reutilizados no dia

<sup>1</sup> Portaria n.º 154/95 de 21 de Fevereiro e Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro.

seguinte. Foram analisados os seguintes parâmetros: viscosidade, cor, índice de acidez, índice de peróxidos, ácido dienóico conjugado e compostos polares totais pelo método de cromatografia em coluna e por sonda (Testo 265).

A viscosidade de ambos os óleos aumentou gradualmente a partir do primeiro dia até ao quinto dia. A elevada turbidez inicial de ambos os óleos diminuiu com o início das frituras e, depois aumentou progressivamente com os dias de fritura. Tanto a viscosidade como a turbidez inicial do OBR foram superiores às do OGR, mas a diferença manteve-se ao longo dos cinco dias de fritura. No que refere à cor, não houve diferenças estatisticamente significativas entre os dois óleos, apenas, quando comparados, a luminosidade de OBR foi superior à do OGR; a coordenada cromática  $a^*$  aumentou no sentido negativo, ou seja, a cor “verde” aumentou ao longo das frituras para ambos os óleos. A coordenada cromática  $b^*$ , referente à cor “amarela”, no terceiro dia de fritura era superior no OBR.

O índice de acidez aumentou para ambos os óleos ao longo dos dias de fritura. No entanto, o índice de peróxidos (IP), para os dois óleos, aumentou até ao início do segundo dia, diminuindo gradualmente nos dias seguintes. Quando comparados, os óleos, no início o IP do OBR era superior, mas ao fim do quinto dia o IP do OGR significativamente superior ao do OBR. Este resultado indica que o OBR é mais estável ao desenvolvimento da termo-oxidação. A razão pode dever-se ao facto do OBR ter elevado teor de ácido oleico e o OGR ter elevado valor de ácido linoleico. Resultados idênticos foram relatados num estudo comparativo com OGR e azeite virgem extra (Casal *et al.*, 2010).

O teste de detecção rápida dos compostos polares totais (CPT), Testo 265, mostrou ser tão preciso quanto a técnica oficial por cromatografia de coluna que leva horas de análise por amostra. Os resultados foram similares para ambas as técnicas e óleos. Em geral, os valores acumulados de CPT para o OGR foram superiores aos do OBR, ao longo das frituras, sendo, o limite de 25% ultrapassado no OGR.

No que refere ao tratamento com a mistura de terras adsorventes, foi decepcionante, fazendo reduzir a acidez do OBR, mas aumentando o valor da viscosidade deste óleo (Bulut e Yilmaz, 2010).

Na avaliação da alteração do perfil de ácidos gordos em três óleos de fritura, nomeadamente, óleo de algodão, girassol e palma refinados, após 25h de fritura de 50 lotes de mandioca em palito congelada, a  $180\pm 5^{\circ}\text{C}$ , para cada óleo, Corsini e Jorge (2008) verificaram um aumento da percentagem de ácidos gordos saturados e uma diminuição dos ácidos gordos polinsaturados, independentemente do óleo. Apesar das diferenças da composição em ácidos gordos: os óleos de algodão, girassol e palma apresentam cerca de 29, 11 e 48% de ácidos gordos saturados, 18, 20 e 40% de ácidos gordos moninsaturados e 51, 69 e 10% de ácidos gordos polinsaturados, todos apresentaram baixos valores de CPT, não ultrapassando os limites recomendados por alguns países, 24-27%.

Del Ré e Jorge (2006) realizaram um estudo com o objectivo de avaliar alterações na qualidade e a estabilidade de óleos vegetais em frituras descontínuas e estabelecer o tempo de vida do óleo de fritura após reutilizações sucessivas, utilizando dois produtos distintos: batata palito pré-frita congelada e produto cárneo empanado pré-frito congelado (*snacks*). Os ensaios foram conduzidos a  $180^{\circ}\text{C}$ , com uma relação superfície/volume (s/v) de  $0,3\text{ cm}^{-1}$  constante por reposição de óleo novo e o tempo total dos ensaios foi de 12 h. Foram realizadas determinações analíticas aos compostos polares totais (sendo a base das limitações de uso dos óleos existentes em alguns países, estabelecida em torno de 24-27%), aos dienos conjugados (indicador das alterações do processo oxidativo), ao índice de ácido tiobarbitúrico e à medida de estabilidade oxidativa (que determina o tempo necessário para se atingir o nível de rancidez detectável ou mudança considerável na taxa de oxidação).

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir: (i) os óleos vegetais utilizados apresentavam menores alterações nas frituras dos *snacks* do que nas batatas, facto atribuído à composição em ácidos gordos saturados presentes no produto cárneo; (ii) os óleos analisados (girassol, soja e milho), apesar das diferenças na composição em ácidos gordos não apresentavam valores acima dos limites recomendados em alguns países para a eliminação dos mesmos, independentemente do tipo de produto frito e do tempo de aquecimento (Del Ré e Jorge, 2006).

De acordo com estes autores, as condições estabelecidas no processo de fritura: tempo e temperatura de aquecimento, relação superfície/volume de óleo e reposição de óleo novo, foram seguras, garantindo produtos de qualidade e indicando que todos os óleos foram adequados à fritura, mesmo os de girassol e de milho que não apresentavam antioxidantes sintéticos. Quanto às determinações analíticas, observaram uma relação directa entre a estabilidade oxidativa e os compostos polares, formados ao longo do processo de fritura dos produtos e um maior período de indução (período de tempo necessário para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, expresso em horas) (Garcia *et al.*, 2006) nas frituras dos *snacks* do que nas batatas, atribuindo o facto à quantidade de ácidos gordos saturados libertados no óleo durante o processo de fritura e reforçando que a estabilidade oxidativa está igualmente relacionada com o grau de insaturação do óleo ou gordura (Del Ré e Jorge, 2006).

Cella *et al.* (2002) através de análises químicas, físicas e sensoriais, avaliaram as alterações no óleo de soja, durante a fritura de vegetais e com base nesses dados estimaram o tempo máximo de utilização do óleo. De acordo com os autores, a fritura foi conduzida em fritadeira eléctrica de aço inoxidável, com capacidade total de 60 litros, com temperatura inicial entre 170°C a 180°C, fritando variados vegetais por 30 horas. Entre cada fritura foi adicionado óleo para manter o nível constante na fritadeira. Após cada fritura, o óleo foi filtrado e armazenado à temperatura ambiente, aguardando a próxima fritura, sendo retirada uma amostra de óleo para posterior análise. No total, foram realizadas 9 frituras, com frequência semanal.

As determinações analíticas de índice de acidez, compostos polares, absorvência a 232nm e 270nm, cor *Lovibond* e análise sensorial permitiram acompanhar o processo de oxidação. Os resultados obtidos apresentavam-se abaixo dos limites máximos regulamentados em Espanha e nos Estados Unidos da América, pois a elevada reposição de óleo novo conduziu a um aumento ligeiro do índice de acidez e dos compostos polares. Sensorialmente o alimento frito foi bem aceite pelos provadores até ao final do ensaio. Em suma, para as condições do ensaio, isto é, capacidade e modelo da fritadeira, temperatura

controlada, origem do alimento, frequência da reposição de óleo novo, acondicionamento do óleo usado, os autores recomendam o uso do óleo de soja por um período máximo de 30 horas (Cella *et al.*, 2002).

Com o objectivo de avaliar parâmetros de qualidade de óleos de arroz e soja após sucessivas frituras, Vergara *et al.* (2006) fritaram 12 lotes de 200 g de batata palito em dois tipos diferentes de óleo (arroz e soja) sem reposição de óleo novo. Os métodos analíticos aplicados para avaliação da alteração nos óleos incluíram a determinação de ácidos gordos livres (índice de acidez) e índice de peróxidos, antes e após a fritura. Efectuaram a avaliação sensorial das amostras de óleo quanto aos atributos cor, odor e sabor de 4 em 4 frituras. O óleo de arroz utilizado no processo de fritura manteve o conteúdo de ácidos gordos livres inferior ao óleo de soja, demonstrando-se mais resistente à hidrólise química nas condições do ensaio. O óleo de arroz apresentou maior estabilidade oxidativa, dada a sua composição em ácidos gordos, porque apresentavam uma maior percentagem em ácidos gordos saturados (19%) e uma menor percentagem em ácidos gordos polinsaturados (37,8%) do que o óleo de soja, cujos valores eram 15% e 61,5%, respectivamente. Com efeito, maiores proporções de ácidos gordos polinsaturados favorecem os processos de oxidação. O óleo de arroz apresentou ainda, menor interferência nas características das batatas durante os sucessivos processos de fritura. O óleo de soja evidenciou alterações sensoriais significativas na cor e odor a partir do 4º período de fritura e o óleo de arroz a partir do 8º período. As alterações sensoriais de cor, odor e sabor das batatas ocorreram no 8º período de uso do óleo de soja e acima da 12ª fritura para o óleo de arroz, podendo este último ser usado em maior número de frituras (Vergara *et al.*, 2006).

A cor mais intensa adquirida pelo óleo de soja coincidiu com os índices de peróxido e de acidez mais elevados do óleo. No entanto, de acordo com estes autores, outros factores podem ter contribuído para a alteração da cor. A isomerização das duplas ligações induz a migração e formação de ligações duplas conjugadas, as quais absorvem maiores quantidades de luz e intensificam as cores laranja castanho no óleo. Vergara *et al.* (2006) sugerem também, que pode ocorrer absorção ou passagem dos pigmentos escuros dos

alimentos para o óleo e o escurecimento do alimento pelas reacções de *Maillard*, conduzindo à perda de qualidade do óleo (Cella *et al.*, 2002).

Outro estudo, conduzido por Pinto *et al.* (2003), permitiu avaliar parâmetros de qualidade da batata frita com óleos de diferentes composições em ácidos gordos (girassol, milho e gordura vegetal hidrogenada). Além da determinação do teor de gordura nas batatas fritas foram realizadas análises ao índice de acidez e ao índice de peróxidos nos óleos e gorduras, antes e após a fritura. Além disso, efectuaram uma avaliação sensorial das amostras quanto aos atributos de crocância, rancidez e gordura residual (inclusão de óleo na batata).

A gordura mais saturada (gordura vegetal hidrogenada) apresentou-se mais estável na fritura de batatas, embora tenha sido detectado maior quantidade de gordura residual na análise sensorial.

A gordura vegetal hidrogenada apresentou menor índice de peróxidos (7,27 mg/kg) devido à maior estabilidade oxidativa. De acordo com os autores, os óleos utilizados não se degradaram excessivamente, sendo adequados ao processo de fritura de alimentos naquelas condições experimentais (Pinto *et al.*, 2003).

De acordo com Cuesta *et al.* (1991), citado por Pinto *et al.* (2003), o índice de peróxido é utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, porém não distingue os vários ácidos gordos insaturados que sofreram oxidação, nem fornece informações sobre produtos da oxidação secundária. Segundo os mesmos autores, esse índice aumenta no início do processo de fritura até às 20 horas de utilização do óleo e, a partir desse momento começa a diminuir. Nas temperaturas utilizadas no processo de fritura, os hidroperóxidos decompõem-se rapidamente dando origem a produtos secundários de oxidação, tornando o índice de peróxidos inadequado para relacionar o estado de alteração do óleo utilizado em frituras por períodos muito longos. Geralmente, a velocidade de degradação dos peróxidos e a formação de compostos secundários é maior que a velocidade de formação de

peróxidos. Deste modo, o índice de peróxidos, não é por si só um indicador adequado do estado de degradação oxidativa do óleo ou gordura (Masson *et al.*, 1997).

O trabalho de Jorge *et al.* (2005) teve como objectivo determinar a estabilidade oxidativa e a alteração total do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada, na fritura de batatas *chips*. As frituras foram conduzidas a 170°C e 180°C, durante 7,5 horas, com reposição de óleo fresco. Para as amostras recolhidas durante a fritura foram determinados o tempo de estabilidade oxidativa (em horas) e os compostos polares totais.

Os autores constataram uma redução do período de indução da estabilidade oxidativa, com o tempo de aquecimento, independentemente dos tipos de óleo e das temperaturas utilizadas. Verificaram que os períodos de indução eram maiores nas frituras com gordura vegetal hidrogenada, o que de acordo com os autores, podia ser atribuído ao baixo grau de insaturação da gordura vegetal hidrogenada, como já tinha sido referido por Del Ré e Jorge (2006).

Destacaram também, que as amostras apresentavam valores de compostos polares totais abaixo do limite exigido pela legislação (24-27%) para a eliminação dos óleos de fritura, devido à baixa relação superfície/volume ( $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ) e à frequente reposição de óleo fresco. Além disso, ao longo do tempo de fritura, os compostos polares totais aumentavam no óleo de soja refinado e mantinham-se inalterados na gordura vegetal hidrogenada. Este facto, era atribuído ao grau de insaturação do óleo, que acelera as reacções termoxidativas aumentando a sua alteração (Del Ré e Jorge, 2006).

A partir de métodos analíticos simples como o índice de acidez, o índice de peróxidos e a humidade, Oliveira, *et al.* (2008) avaliaram as alterações do óleo de soja na fritura de hambúrgueres de ovino, conduzida a 100 °C, durante 3 minutos. Os resultados encontrados mostravam que o índice de peróxidos, o índice de acidez e a humidade do óleo de soja, aumentavam durante o processo de fritura dos hambúrgueres, denotando degradação e redução da qualidade do óleo. O índice de peróxidos apresentava após a

primeira fritura um valor de 18meq/kg, o que de acordo com Monferrer & Villalta (1993) está acima do valor recomendado de 15 meq/kg. Os autores referem ainda que o teor de ácidos gordos livres e o teor de humidade no óleo aumentavam durante o processo de fritura, indicando o desenvolvimento de reacções hidrolíticas.

A determinação de compostos polares é um método padrão amplamente reconhecido e fiável na monitorização do grau de degradação dos óleos de fritura. A avaliação dos compostos polares é realizada por cromatografia de adsorção em colunas de sílica gel, onde, o valor obtido corresponde aproximadamente à alteração total de compostos formados durante o processo de fritura. Trata-se de um método objectivo, simples, preciso e reprodutível, claramente relacionado com a qualidade da gordura, isto é quanto maior for o nível de compostos polares, menor é a qualidade do óleo. No entanto, é uma técnica dispendiosa e demorada, sendo necessário pessoal técnico especializado e de instalações laboratoriais adequadas (Dobarganes e Márquez-Ruíz, 1998).

Industrialmente, os processos contínuos de fritura exigem reposições de óleo fresco para manutenção do volume de óleo, pelo que os limites estabelecidos para os compostos polares totais (menor que 25%), geralmente não são ultrapassados. Em contrapartida, na fritura descontínua na restauração, a degradação dos óleos é superior devido aos vários ciclos de aquecimento/arrefecimento e à baixa necessidade de reposição de óleo, pelo que a sua substituição é mais frequente (Dobarganes e Márquez-Ruíz, 1998).

Os critérios aplicados no controlo da qualidade dos óleos de fritura são diferentes consoante se trata de um processo contínuo ou descontínuo. Industrialmente, a quantificação dos compostos polares totais por técnica analítica é viável, contudo ao nível da restauração o controlo da qualidade do óleo de fritura depende da habilidade do operador a identificar alterações na cor e odor, formação de espuma, e de fumo e tempo de utilização de gordura (Stevenson *et al.*, 1984).

A Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro, determina que o limite máximo admissível para o teor de compostos polares totais em alimentos preparados em óleos é 25%.

Têm sido desenvolvidos testes rápidos de avaliação da qualidade do óleo de fritura, tais como o FRITEST, o VERY-FRY e o OLEO TEST. Estes testes são colorimétricos e consistem na mistura de reagentes com o óleo de fritura, que por reacção muda de cor na presença de compostos oxidados (Dobarganes e Márquez-Ruíz, 1998; Marmesat *et al.*, 2007).

Vários estudos (Croon *et al.*, 1986 e Litovsky *et al.*, 1991, citado por Dobarganes e Márquez-Ruíz, 1998) mostram a boa correlação (0,7 a 0,8) entre estes testes e a determinação analítica dos compostos polares, sendo a sua utilização fortemente recomendada (Dobarganes e Márquez-Ruíz, 1998; Marmesat *et al.*, 2007).

Estes testes são baratos, seguros e garantem o controlo da qualidade dos óleos de fritura, sem necessidade de aquisição de equipamento ou pessoal especializado. (Dobarganes e Márquez-Ruíz, 1998).

Existe a necessidade de controlar, de uma forma rápida e fiável, a qualidade dos óleos de fritura, porque, mesmo que os óleos não aparentem qualquer sinal de degradação ou até com uma única utilização do óleo numa fritadeira que funcione de forma deficiente, a percentagem de compostos polares pode já ter ultrapassado o limite legal. O OleoTest® é um método fiável, rápido e barato de controlar a qualidade dos óleos alimentares. Estes testes, permitem em escassos minutos e de uma forma extremamente simples, avaliar fiavelmente os óleos alimentares, em termos da presença e concentração de compostos polares (extremamente nocivos para a saúde humana). A fiabilidade dos testes é comprovada continuamente através de laboratórios independentes e têm sido utilizados de forma regular por entidades oficiais (como a ASAE) em acções de fiscalização, até porque mantêm-se inalterados após utilização, o que permite a sua utilização como prova legal. Assim, os testes OleoTest® apresentam-se como uma importante ferramenta e complemento nos sistemas HACCP e de Segurança Alimentar das empresas do ramo alimentar (obrigatórios por lei, segundo o Regulamento (CE) N.º 852/2004) ([http://oleotest.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=44&Itemid=53](http://oleotest.com/index.php?option=com_content&view=article&id=44&Itemid=53)).

## **2.6. Enquadramento Analítico (importância dos parâmetros escolhidos)**

A escolha dos parâmetros analíticos para avaliar a evolução da qualidade dos óleos de fritura foi baseada na leitura dos artigos que frequentemente recomendam a acidez ou o índice de acidez e a humidade por serem parâmetros relativamente simples de realizar e estão directamente associados à hidrólise dos óleos e à respectiva formação de ácidos gordos livres. O índice de peróxidos, apesar de não ser um bom indicador porque existe elevada oscilação dos valores ao longo da fritura, é também comum pela sua simplicidade como método e porque existem algumas referências/recomendações nos valores limite para a aceitação dos óleos de fritura (15 meq/kg). O aumento da viscosidade está muito associada à degradação dos óleos pela formação de polímeros, logo é um parâmetro a considerar na avaliação dos óleos de fritura. O aspecto dos óleos de fritura, nomeadamente a limpidez e a cor, altera-se com a sua utilização e essa evolução correlaciona-se com a de outros parâmetros analíticos indicadores de degradação, como a acidez, o índice de peróxidos e a humidade. Os compostos polares totais são o único parâmetro definido na legislação nacional com valor limite máximo admissível (25%) na utilização de óleos de fritura. Por se tratar de um método moroso e dispendioso, optou-se pela utilização de testes rápidos vulgarmente aplicados no controlo dos óleos de fritura na restauração. Finalmente, determinou-se o perfil de ácidos gordos dos três óleos antes da fritura (padrão) e após as 15 frituras.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os ensaios de fritura descontínua foram realizados utilizando o óleo vegetal de girassol refinado (OGR), comercializado pela Parceria de Azeites, S.A, Torres Novas, o óleo vegetal de grainha de uva refinado (OGUR), produzido por Alcides Branco, S.A., Luso e o óleo de bagaço de azeitona refinado (OBR), produzido pela Parceria de Azeites, S.A, Torres Novas. De acordo com o *Codex Standard for Olive Oils and Olive Pomace Oils (Codex Stan 33-1981)*, a versão comercial do óleo de bagaço de azeitona refinado consiste numa mistura deste óleo e azeite virgem. Porém, neste trabalho foi utilizado óleo de bagaço de azeitona refinado simples sem mistura de azeite virgem.

Para testar os óleos vegetais no processo de fritura, foram utilizadas batatas palito pré-fritas, congeladas, produzidas por *Farm Frites International B.V.*, Holanda e gentilmente cedidas pela Frijobel, S.A., Penela.

Os reagentes utilizados de grau de pureza *pro analysis*, apresentam as seguintes especificações: para a determinação da acidez foram: éter dietílico (*Panreac*), etanol a 95% em volume (*Panreac*), hidróxido de potássio (0,1N) (*Merck*) e solução etanólica de fenolftaleína (10g/L) (*Riedel-de-Haën*). Para a determinação do índice de peróxidos foram usados os seguintes reagentes e soluções: amido solúvel (*Panreac*), clorofórmio (*CarloErba*), ácido acético glacial (*Panreac*), solução aquosa saturada de iodeto de potássio (isenta de iodo e iodatos) (*J.T.Baker*), solução aquosa de tiosulfato de sódio (0,002N e 0,01N) (*Merck*) e cozimento de amido (*Merck*). Para a determinação da cor usou-se: hidróxido de potássio (*Merck*), permanganato de potássio (*Riedel-de-Haën*), tetracloreto de carbono (*Merck*), solução ácida de sulfato de níquel e cobalto, previamente preparada e água de qualidade Milli-Q, recentemente fervida. Na determinação por cromatografia da composição de ácidos gordos foram necessários os reagentes: hidróxido de potássio pureza mínima 85,0% (*Panreac*), metanol *Chromosilv* pureza mínima 99,9% (*Riedel-de-Haën*) e n-hexano PA-ACS, pureza mínima 99,0% (*Panreac*).

## **3.2. Métodos**

### **3.2.1. Ensaios de Fritura**

Os ensaios de fritura descontínua para os diversos óleos vegetais, foram realizados em 3 fritadeiras eléctricas domésticas (*Tefal Supercool*, *Philips Confort* e Almeida & Saraiva, Mod. FT01), com capacidade de 3L cada, controlando a temperatura e tempo de aquecimento dos óleos e, mantendo a relação massa de batata/volume de óleo constante (150g batata/L de óleo) ao longo das frituras.

Foram realizadas 15 frituras para o mesmo óleo, em simultâneo nas 3 fritadeiras, durante 3 dias consecutivos. O primeiro aquecimento do dia teve a duração de 20 minutos, as batatas palito, de 10 mm de largura, foram fritas durante 7 minutos. Este processo foi repetido sucessivamente após arrefecimento do óleo entre cada fritura até aos 50°C. O reaquecimento do óleo teve a duração de 15 minutos (estes tempos foram considerados, em ensaios preliminares, como suficientes para atingir a temperatura desejada de 180°C, em todas as fritadeiras).

O tempo de aquecimento para cada óleo foi de 240 minutos (4 horas) e o tempo de fritura foi de 105 minutos (1h45m), totalizando 345 minutos (5h45m) o tempo de utilização efectiva de cada óleo, enquanto o tempo médio dos ensaios foi de 26 horas.

As amostras de óleo (cerca de 100 mL) foram retiradas antes de qualquer fritura (amostra padrão) e após o arrefecimento do óleo em todas as frituras nas respectivas fritadeiras, guardadas em local escuro à temperatura ambiente até à realização das análises físico-químicas.

### **3.2.2. Controlo Analítico**

Na caracterização da qualidade dos óleos vegetais, foram determinados os seguintes parâmetros: acidez, humidade, índice de peróxidos, compostos polares totais (testes rápidos), perfil de ácidos gordos, viscosidade e cor. As determinações foram realizadas nas amostras padrão e nas amostras sujeitas a fritura, em condições previamente definidas de tempo de fritura, temperatura e razão entre massa de produto e volume óleo (c.f. 2.2.1.).

### **3.2.2.1. Perfil de Ácidos Gordos**

O Perfil de ácidos gordos foi determinado pelo método descrito no Regulamento (CE) n.º 2568/91 da Comissão de 11 de Julho de 1991 relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados, JO L 248 de 5.9.1991, p.1. A determinação das percentagens de ácidos gordos foi realizada por cromatografia gasosa. Utilizou-se para o efeito, um cromatógrafo gasoso *Perkin Elmer*, equipado com um detector FID (*Flame Ionization Detector* – detector de ionização de chama) e uma coluna capilar BPX 70 com 60 m de comprimentos, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (60 m x 0,25mm i.d. x 0,25 µm f.t.). As temperaturas do injector e do detector foram reguladas para 240 °C. A programação da temperatura do forno foi: 150 °C durante 1 minuto, subindo na ordem de 2°C/min até 190 °C onde fica durante 2 minutos, voltando novamente a subir à razão de 4 °C/min até 225 °C onde estabiliza durante 19,25 minutos. Foi utilizado Hélio como gás de arraste, à pressão de cabeça de 35 psig na coluna e com um fluxo de 2,6 mL/min. O software *Turbochrom Navigator*, version 4.1 da Perkin Elmer Corp., permitiu a determinação da composição em ácidos gordos da amostra.

### **3.2.2.2. Acidez**

A acidez ou ácidos gordos livres, expresso em g ácido oleico por 100 g de óleo, é determinado de acordo com o método titrimétrico descrito pela NP 903 de 1987.

Define-se ainda por índice de acidez (IA), a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos em um grama de óleo.

### **3.2.2.3. Teor de Água e Matérias Voláteis**

O teor em água e matérias voláteis, expresso em percentagem em massa da amostra tal qual, é obtido pelo método descrito pela NP EN ISO 665 de 1997.

#### **3.2.2.4. Índice de Peróxidos**

O índice de peróxidos (IP), expresso em miliequivalentes de oxigénio activo contidos num quilograma de óleo, é calculado por iodimetria (volumetria redox) a partir do iodo libertado por oxidação do iodeto de potássio e determinado pelo método descrito pela NP 904 de 1987.

O índice de peróxidos é a quantidade de substâncias presentes no óleo, expressa em miliequivalentes de oxigénio activo por kg, capazes de oxidar o iodeto de potássio nas condições operacionais descritas.

#### **3.2.2.5. Viscosidade**

A Viscosidade das amostras foi medida com o auxílio do Viscosímetro rotacional de cilindros coaxiais *HAAKE*, modelo VT 550, Sensor NV, Controlador térmico DC30, com o auxílio do software *Rheowin Pro Job Manager* e a recolha de dados é obtida pelo sistema *Rheowin Pro Data Manager*.

O sensor foi colocado no viscosímetro e ligou-se o banho termostatzado com sistema de refrigeração (*HAAKE* K10) e o circulador *HAAKE* DC30. Programou-se a temperatura do banho para 18,5°C para que o viscosímetro atingisse os 20°C, já que a temperatura do circulador para a camisa tinha a diferença de 1,5°C. O *cup* foi introduzido no sensor e a rosca foi colocada para suportar todo o conjunto no interior da camisa termostatzada do aparelho.

Uma vez que o viscosímetro se encontra acoplado ao computador, o seu software, *Rheowin*, permite programar as condições de ensaio, recolher os valores de leitura e posteriormente efectuar ajustes das curvas.

Para a análise colocou-se cerca de 8 mL de óleo, com a auxílio de uma pipeta graduada, no *cup*. Posteriormente introduziu-se o sensor NV no viscosímetro, fez-se o controlo dos parâmetros e esperou-se cerca de 10 min para estabilização da amostra. Finalmente efectuaram-se as respectivas leituras, de acordo com as condições de ensaio, referidas no quadro seguinte.

**Quadro VII: Condições de ensaio para a determinação da viscosidade em óleos alimentares**

Velocidade de deformação inicial	10 s <sup>-1</sup>
Velocidade de deformação final máxima	1000 s <sup>-1</sup>
Tempo de ensaio	120 s
Temperatura	20±1,5°C
Sensor	NV
Número de leituras	100
Número de ensaios	2

A viscosidade descreve a resistência de um fluído ao escoamento. Os fluídos resistem tanto aos objectos que se movem neles, como também ao movimento de diferentes camadas do próprio fluído. Pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno nos fluídos devido a interacções intermoleculares, sendo em geral função da temperatura. Os óleos satisfazem os critérios de Newton e por isso são conhecidos como fluídos newtonianos.

#### **3.2.2.6. Cor**

A determinação da cor dos óleos e das suas características cromáticas, baseou-se na norma portuguesa NP 937 (1987), que fixa o processo para determinar a cor dos óleos comestíveis, pelo método triestímulo da Comissão Internacional de Iluminação (CIE), adaptada internamente no laboratório da Escola Superior Agrária de Santarém (Laranjeira, 2010).

#### **Fundamento teórico**

A cor resulta da interacção física de uma fonte de energia sobre um objecto e depende da visão do observador. Apresenta extrema importância na aceitabilidade de um produto por parte do consumidor e pode também relacionar-se com outros atributos de

qualidade e de defeito, ajudando de forma indirecta no controlo destes (Lima, 2010). A avaliação da cor na indústria alimentar é de grande interesse, podendo ser feita por avaliação sensorial ou instrumental. No segundo caso podem ser utilizados instrumentos específicos, como o colorímetro de reflectância ou o espectrofotómetro de absorção molecular no visível. A aplicação da colorimetria oferece assim uma forma objectiva de avaliação de cor, uma vez que se baseia na consideração de todo o espectro visível e torna possível obter o perfil real de cada componente cromática ou do produto alimentar (Osorio *et al.*, 2007).

A *Comission International d'Eclairaige* (CIE) define a cor como o aspecto da percepção visual de um objecto distinto que um observador distingue mediante o tamanho, forma, textura, posição e brilho, os quais dependem da posição espectral da luz incidente e também da geometria da óptica de visualização (Lima e Laranjeira, 2010).

A teoria da visão tricromática *Young-Helmhotz* afirma que a luz amarela estimula os fotoreceptores visuais do olho humano com três cores básica: vermelho, verde e azul. A CIE introduziu em 1931 o sistema RGB (*red-green-blue*) e com ele o sistema xyz para a representação tridimensional da cor (onde x-vermelho, y-verde e z-azul, são os “valores triestímulos” ou coordenadas de cromaticidade). De forma a não serem introduzidos valores negativos, a CIE definiu padrões primários – X, Y, Z – para substituir as cores RGB, para representar o espectro de cor. Estes padrões não correspondem a estímulos reais de cor, ou seja, não são cores visíveis. Um outro detalhe importante, é que o padrão Y foi escolhido, de forma a ser semelhante à curva de sensibilidade do olho humano (luminância ou transparência). Sendo assim, retirando o brilho ou a luminosidade da definição de cor em CIE XYZ e utilizando as coordenadas de cromaticidade x e y, obtém-se o Diagrama de Cromaticidade CIE (Lima e Laranjeira, 2010).

O interior e o contorno deste diagrama, com forma de pata de cavalo (Figura 4), representam todas as cores visíveis. Todas as cores puras do espectro estão localizadas na região curva do contorno (curva das cores saturadas), enquanto a linha recta deste contorno é chamada linha púrpura ou linha magenta, uma vez que ao longo desta linha se encontram as cores púrpuras e magentas saturadas. Estas cores não podem ser definidas por um

comprimento de onda dominante, sendo denominadas não-espectrais. Destaca-se ainda neste diagrama a luz branca padrão que é definida num ponto próximo de  $x = y = z = 1/3$ , zona central; esta é a zona acromática, onde está o ponto acromático  $x_0, y_0, z_0$ , com indefinição de cor (Lima e Laranjeira, 2010).

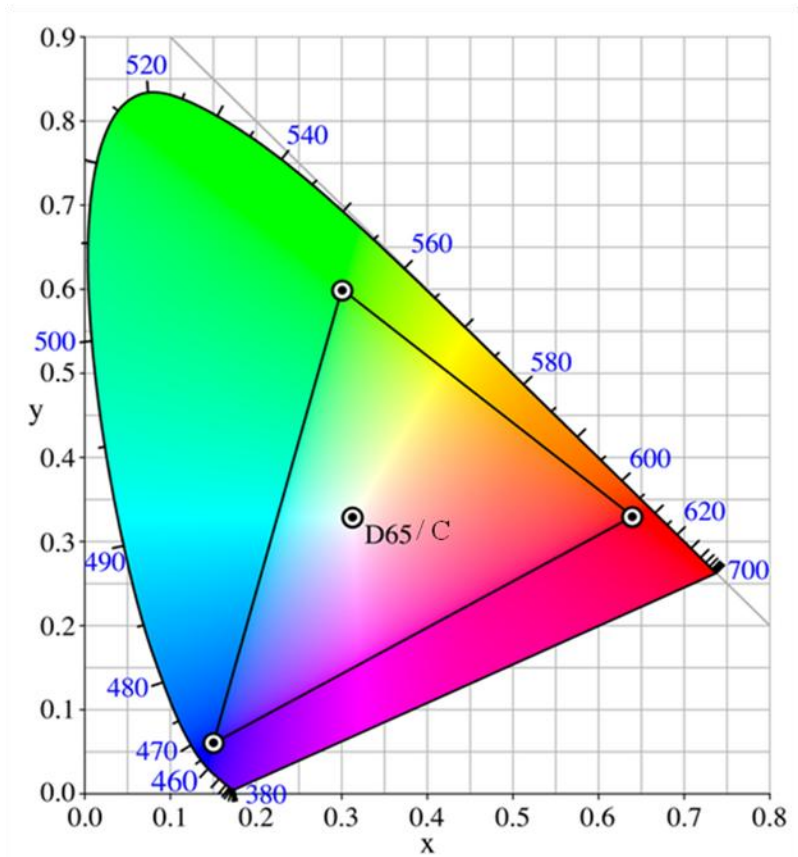


Figura 4: Diagrama Pata de Cavalo e localização do Iluminante C

### Definições

**Cor de um óleo** – A característica dada pela sensação visual humana normal, perante a luz transmitida por uma camada de óleo (transparência), em que incide a luz difusa do dia com céu encoberto (correspondente ao iluminante C).

**Cor verdadeira** – cor após ser eliminada a turvação.

**Cor aparente** – cor devida não só à absorção de luz pelas partículas em fase homogênea, mas também à dispersão de luz devida às partículas em suspensão verdadeira e coloidal. A centrifugação é o método aconselhado para a eliminação da turvação.

**Características cromáticas** – Atributos da cor, vistos à transparência da luz, necessários para a definir. As características cromáticas são:

- **Coordenadas cromáticas** – abcissa  $x$  e ordenada  $y$  do diagrama de cromaticidade da CIE correspondente à luz transmitida pelo óleo.
- **Transparência** – Percentagem ( $Y$  %) da luz incidente, transmitida após a passagem pela camada do óleo. Pela sua definição,  $Y$  corresponde também à luz amarela, ou coordenada cromática amarela.
- **Comprimento de onda dominante** – Radiação espectral  $\lambda$ , expressa em nanómetros (nm), que predomina na luz transmitida pelo óleo. O comprimento de onda dominante determina-se no diagrama pata de cavalo, sendo a radiação espectral correspondente ao ponto da curva de contorno desse diagrama, definido pelo lugar geométrico de todas as radiações monocromáticas (curva das cores saturadas ou *spectrum locus*), onde cruza a recta que passa pelos pontos definidos pelas coordenadas cromáticas da cor do óleo ( $x,y$ ) e do iluminante C.
- **Pureza** – Percentagem ( $\sigma$  %) da luz com o comprimento de onda dominante, no feixe de luz transmitido pelo óleo. Mede o maior ou menor grau de monocromaticidade (100%) ou heterocromaticidade (0%) da luz transmitida pelo óleo.
- **Tangente de  $\alpha$**  – declive da recta que une as coordenadas cromáticas ( $y, x$ ) do diagrama de cromaticidade da CIE correspondente à luz transmitida pelo óleo em estudo e o ponto correspondente à luz branca padrão, o iluminante C. O ângulo  $\alpha$  é formado por essa recta e o eixo das abcissas do referido diagrama (NP 937, 1987; Lima e Laranjeira, 2010).

## **Resumo do Processo**

Determinação espectrofotométrica, por método absoluto, a uma temperatura da ordem de 20°C, das absorvências do óleo (posteriormente convertidas em transmitâncias), com e sem centrifugação prévia das amostras (6000 r.p.m., 10 min), a fim de determinar a cor verdadeira e a cor aparente respectivamente, medidas relativamente ao tetracloreto de carbono como líquido de referência e referidas à espessura de 1 cm, nos comprimentos de onda de 445, 495, 560 e 625 nm, seguido do cálculo dos atributos necessários para definir a cor do óleo, ou seja, as suas características cromáticas. (adaptado de NP 937, 1987).

## **Material e Equipamento**

Espectrofotómetro de UV-Visível de feixe duplo (Marca HITACHI-Modelo U – 2001) e células de vidro com 1 cm de percurso óptico.

## **Líquidos de Referência**

Água de qualidade Milli-Q, recentemente fervida. Tetracloreto de carbono para espectrofotometria: foi traçada uma primeira linha de base usando água Milli-Q como líquido de referência, fazendo o varrimento espectral na gama do visível (380 a 770 nm). Em seguida, procedeu-se à verificação da absorvência do tetracloreto de carbono (célula da amostra) relativamente à água Milli-Q (célula testemunha) de acordo com o ponto 5.2 da Norma NP 937 (1987), tendo-se observado valores negativos para a absorvência daquele reagente na gama de trabalho testada, em conformidade com a especificação normativa. Solução ácida de sulfato de níquel e cobalto: a solução é preparada para balão volumétrico de 100 cm<sup>3</sup>, constituída pela dissolução de 4,7g de sulfato de níquel cristalizado heptahidratado (NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) (Ni = 982 mg), 3,1 g de sulfato de cobalto cristalizado heptahidratado (CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) (Co = 650 mg), 11,5 cm<sup>3</sup> de ácido clorídrico (HCl) 1N, completando-se o volume ao traço com água de qualidade Milli-Q.

## **Procedimentos de Aferição e Calibração Espectrofotométricas**

A determinação da cor dos óleos, pelo método triestimular CIE é um método absoluto, facto que obriga à utilização de um espectrofotómetro aferido, de acordo com procedimentos específicos que garantam a fiabilidade (exactidão) espectral das leituras. A Norma NP 937 (1987), fixa diversos procedimentos de aferição, em função das características do espectrofotómetro e respectivos acessórios utilizados nas medições.

### **Procedimentos de Aferição**

A aferição do espectrofotómetro foi realizada conforme os procedimentos descritos no número 2º da secção 6.1 e secção 6.2 da NP 937 (1987). Os resultados de transmitância  $T(\%)$  obtidos a 439, 512 e 581 nm, cumprem parcialmente os critérios de aceitação do número 2º da secção 6.1, mas os valores de espessura nominal ( $l$ ), determinados através das leituras de absorvência ( $A$ ) aos mesmos comprimentos de onda (439, 512 e 581 nm), com células de espessura de 1 cm e usando, como líquido testemunha, o tetracloreto de carbono, apresentaram-se não conformes com os critérios de aceitação impostos na secção 6.2, nomeadamente para o intervalo de confiança do percurso óptico (ou espessura)  $l$  ( $1\text{cm} \pm 0,002\text{cm}$ ).

### **Correcções Nominais**

A Lei de Lambert-Beer ( $A = a.b.c$ ) possibilita assumir que um desvio espectral (erro real, que incide na absorvência  $A$  através da absorvidade  $a$ ) pode ser corrigido conceptualmente como desvio no percurso óptico (erro virtual, que incide na absorvência  $A$  através da espessura das células,  $l$  ou  $b$ ). Assim, foram calculados os valores de espessura nominal ( $l_{\text{exp}}$ ) das células, mediante a aplicação do formulário descrito na secção 6.2 da NP 937 (1987), bem como os factores de correcção para as absorvências ( $l/l_{\text{exp}}$ ), assumindo que esses factores se alteram com o comprimento de onda da radiação incidente. Foram obtidos os seguintes resultados (Quadro VIII):

**Quadro VIII: Resultados obtidos nas correcções nominais**

$\lambda$ de aferição	439 nm	512 nm	581 nm
percurso óptico $l$ exp	1,0290	0,9922	1,0456
Factor de correcção das absorvências $l/l_{exp}$ :	0,9718	1,0079	0,9564
$\lambda$ s aos quais se faz a correcção	445 nm	495 nm	560, 595, 625 nm

### Preparação e leitura das Amostras

Procedeu-se à homogeneização das amostras dos diferentes óleos estudados realizando-se um primeiro conjunto de leituras de Absorvência em triplicado, aos comprimentos de onda de 445, 495, 560 e 625 nm. Em seguida as amostras foram centrifugadas (6000 r.p.m., 10 min) para remoção da turvação, realizando-se um segundo conjunto de leituras de Absorvência em duplicado, aos mesmos comprimentos de onda. Utilizou-se como líquido testemunha, o tetracloreto de carbono, nas duas séries de ensaios. Limitou-se o estudo às amostras de óleos relativas aos tempos zero e às quinta, décima e décima quinta frituras.

### Correcção e Conversão das leituras das Amostras

Todas as leituras directas foram realizadas em escala de Absorvências, para a qual o erro espectrofotométrico é menor que na escala directa de transmitâncias (T), nos espectrofotómetros de duplo feixe. Em seguida, os valores de absorvência experimental (A) foram corrigidos ( $A_{corr}$ ) utilizando-se os factores de correcção ( $l/l_{exp}$ ) já referidos, como factores multiplicativos. As absorvências corrigidas foram então convertidas em unidades de transmitância (T), conhecida a relação entre as duas grandezas:  $A = -\log_{10} T$ . (Lima e Laranjeira, 2010).

As características cromáticas dos óleos foram determinadas a partir dos valores de transmitância (T), seguindo-se os procedimentos e formulário indicados na Norma NP 937 (1987).

### **3.2.2.7. Compostos Polares Totais**

Os Compostos polares totais, expressos em intervalo de percentagens em massa, cuja determinação foi obtida a partir do kit de análise de óleos, *Oleo Test*, comercializado por *Labset* (ficha técnica em anexo).

## **3.2.3. Tratamento Estatístico dos Resultados Experimentais**

### **3.2.3.1. Análise de variância**

Para avaliar a influência do número de frituras nos parâmetros de qualidade dos óleos, cada variável foi submetida a uma análise de variância a um factor fixo, o número de frituras, com quatro modalidades (0, 5, 10 e 15), tendo-se avaliado também para algumas variáveis 16 modalidades (de zero a 15 frituras). Testou-se a homogeneidade da variância e sempre que se observou efeito significativo ( $p=95\%$ ) ou muito significativo ( $p=99\%$ ), procedeu-se à comparação das médias, pelo teste de *Scheffé* (Maroco, 2003). Esta análise foi realizada no programa SPSS – versão 17.0.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar e comparar a estabilidade e o número de frituras dos vários óleos vegetais em estudo, óleo de bagaço de azeitona refinado, óleo de grainha de uva refinado e óleo de girassol refinado, após reutilizações sucessivas na fritura de batata palito pré-frita congelada, foram avaliados, em primeira instância, os perfis de ácidos gordos e os parâmetros analíticos acidez e índice de peróxidos. O resultado da análise de variância relativa aos vários óleos figura nos quadros seguintes.

### 4.1. Perfil de ácidos gordos

O perfil de ácidos gordos foi determinado por cromatografia gasosa aos três óleos em estudo: óleo de girassol, óleo de grainha de uva e óleo de bagaço de azeitona, em fresco, antes de qualquer fritura e após as 15 frituras.

**Quadro IX: Perfil de ácidos gordos (em %) dos óleos em fresco e após 15 frituras**

% Ácidos gordos	Óleo de Girassol		Óleo de Grainha de Uva		Óleo de Bagaço de Azeitona	
	Fresco	Após 15 frituras	Fresco	Após 15 frituras	Fresco	Após 15 frituras
Mirístico (C14:0)	0,05	0,14	0,04	0,11	0,02	0,10
Palmítico (C16:0)	5,55	9,26	6,96	10,43	13,3	16,62
Palmitoleico (C16:1)	0,1	0,11	0,11	0,13	1,58	1,50
Margárico (C17:0)	0,04	0,05	0,06	0,08	0,12	0,12
Margaroleico (C17:1)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,22	0,21
Estearico (C18:0)	4,47	4,64	4,06	4,35	2,03	2,25
Transoleico (C18:1T)	0	0,07	0,04	0,06	0,09	0,19
Oleico (total) (C18:1)	33,92	36,04	17,56	20,93	73,69	71,53
Translinoleico (C18:2T)	0,15	0,12	0,03	0,03	0,05	0,06

**Quadro IX: Perfil de ácidos gordos (em %) dos óleos em fresco e após 15 frituras – continuação**

% Ácidos gordos	Óleo de Girassol		Óleo de Grainha de Uva		Óleo de Bagaço de Azeitona	
	Fresco	Após 15 frituras	Fresco	Após 15 frituras	Fresco	Após 15 frituras
Linoleico (total) (C18:2)	54,49	48,26	70,44	63,27	7,54	6,28
Translinolénico (C18:3T)	ND	ND	0,02	0,01	0,05	0,04
Linolénico (C18:3)	0,08	0,15	0,26	0,18	0,51	0,40
Araquídico (C20:0)	0,28	0,24	0,17	0,20	0,36	0,38
Gadoleico (C20:1)	0,13	0,10	0,18	0,16	0,25	0,24
Beénico (C22:0)	0,69	0,69	0,04	0,04	0,16	0,15
Lignocérico (C24:0)	0,2	0,21	0,04	0,03	0,08	0,22

Por análise do quadro IX pode-se constatar que o óleo de girassol é rico em ácido oleico e em ácido linoleico (33,92% e 54,49% respectivamente), enquanto o óleo de grainha de uva tem elevada percentagem de ácido linoleico (70,44%) e o óleo de bagaço de azeitona possui elevado teor de ácido oleico (73,69%).

Para a determinação da percentagem de insaturação dos ácidos gordos nos três tipos de óleos, partiu-se dos valores do Quadro IX, que se encontram em percentagem, e somaram-se os valores correspondentes a ácidos gordos mono e polinsaturados, obtendo-se os valores do Quadro X.

**Quadro X: Percentagem de insaturação dos ácidos gordos nos óleos**

% insaturação	Óleo de Girassol		Óleo de Grainha de uva		Óleo de Bagaço de Azeitona	
	Fresco	Após 15 frituras	Fresco	Após 15 frituras	Fresco	Após 15 frituras
	88,90	84,88	88,65	84,79	88,93	80,41

Analisando o quadro anterior verifica-se que o óleo de bagaço de azeitona tem uma menor percentagem de ácidos gordos insaturados do que o óleo de grainha de uva e o de girassol, o que significa que apresenta uma maior estabilidade oxidativa, com uma menor possibilidade de formação de compostos polares totais.

Para todos os óleos, verifica-se que as frituras conduzem a uma diminuição da percentagem de insaturação dos ácidos gordos, a oxidação que ocorre durante as frituras origina uma degradação dos triacilgliceróis com formação de ácidos gordos livres, principalmente de ácidos gordos livres saturados.

Corsini e Jorge (2008) na avaliação da alteração do perfil de ácidos gordos em três óleos de fritura (óleo de algodão, girassol e palma refinados), após a fritura de mandioca palito congelada, verificaram também, um aumento da percentagem de ácidos gordos saturados e uma diminuição dos ácidos gordos polinsaturados, independentemente do óleo e da composição em ácidos gordos.

#### **4.2. Acidez e Índice de Peróxidos**

O quadro seguinte apresenta os valores da acidez (expressa em g de ácido oleico por 100g de óleo) e do índice de peróxidos (meq O<sub>2</sub>/kg de óleo) dos óleos de bagaço de azeitona, de grainha de uva e girassol, desde a amostra padrão, em fresco até à 15<sup>a</sup> fritura.

**Quadro XI: Variação da acidez e do índice de peróxidos nos óleos de bagaço de azeitona, de grainha de uva e girassol, ao longo de 15 frituras**

Fritura	Óleo Bagaço de azeitona		Óleo de Grainha de Uva		Óleo de Girassol		
	Acidez (g de ácido oleico por 100g de óleo)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg de óleo)	Acidez (g de ácido oleico por 100g de óleo)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg de óleo)	Acidez (g de ácido oleico por 100g de óleo)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg de óleo)	
0	$\bar{x}$	0,051a	4,410 <sup>a</sup>	0,076a	5,302 <sup>a</sup>	0,0280 <sup>a</sup>	8,579a
	<i>s</i>	0,0028	0,3965	0,0063	0,3364	0,0001	
1	$\bar{x}$	0,051a	5,080 <sup>a</sup>	0,079a	9,661ab	0,040ab	12,525abc
	<i>s</i>	0,0021	3,3723	0,0106	3,6249	0,0040	0,1000
2	$\bar{x}$	0,061ab	8,300ab	0,082ab	17,113abc	0,053bc	17,552bcd
	<i>s</i>	0,0054	0,4146	0,0005	3,0951	0,0039	1,2424
3	$\bar{x}$	0,077ab	9,034abc	0,094abc	20,110abc	0,061bcd	10,045ab
	<i>s</i>	0,0034	0,9429	0,0048	3,2374	0,0085	2,8306
4	$\bar{x}$	0,096abc	10,825abc	0,102abc	20,951bc	0,067cde	20,688cd
	<i>s</i>	0,0040	0,4136	0,0013	2,0957	0,0037	3,7334
5	$\bar{x}$	0,092abc	12,312bcd	0,110abcd	32,986cd	0,086efg	23,983d
	<i>s</i>	0,0122	1,0511	0,0009	2,1980	0,0090	1,2069
6	$\bar{x}$	0,115bcd	10,658abc	0,115bcd	24,092bcd	0,084def	25,719d
	<i>s</i>	0,0039	1,3937	0,0063	0,9105	0,0078	2,7402
7	$\bar{x}$	0,141cde	12,830bcd	0,126cde	27,279cd	0,098fgh	22,086d
	<i>s</i>	0,0003	0,4803	0,0003	2,5495	0,0014	1,6620
8	$\bar{x}$	0,152cdef	13,910bcd	0,140bcde	25,117bcd	0,109ghi	21,690d
	<i>s</i>	0,0040	1,6542	0,0012	1,5881	0,0049	0,7244
9	$\bar{x}$	0,173defg	13,912bcd	0,154cde	23,793bcd	0,120hij	21,642d
	<i>s</i>	0,01079	0,1833	0,0009	1,8644	0,0037	1,2105
10	$\bar{x}$	0,178efgh	15,857cd	0,153cde	32,136cd	0,130ijl	23,298d
	<i>s</i>	0,0080	1,3647	0,0354	0,8892	0,0034	1,3837
11	$\bar{x}$	0,230ghi	14,904bcf	0,175def	30,270cd	0,140jl	24,049d
	<i>s</i>	0,0106	0,5175	0,0069	1,8692	0,0005	1,3637

Os valores médios seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si para  $\alpha < 0,05$  (Scheffé).  
IP - índice de peróxidos;  $\bar{x}$  - valor médio; *s* - desvio-padrão

**Quadro XI: Variação da acidez e do índice de peróxidos nos óleos de bagaço de azeitona, de grainha de uva e girassol, ao longo de 15 frituras – continuação**

Fritura		Óleo Bagaço de azeitona		Óleo de Grainha de Uva		Óleo de Girassol	
		Acidez (g de ácido oleico por 100g de óleo)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg de óleo)	Acidez (g de ácido oleico por 100g de óleo)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg de óleo)	Acidez (g de ácido oleico por 100g de óleo)	IP (meq O <sub>2</sub> /kg de óleo)
12	$\bar{x}$	0,208fghi	17,961cd	0,188ef	31,835cd	0,154lm	19,327cd
	<i>s</i>	0,0167	1,2413	0,0126	2,2100	0,0007	0,3838
13	$\bar{x}$	0,237hi	18,702cd	0,210fg	28,661cd	0,170mn	21,421d
	<i>s</i>	0,0321	2,7107	0,0108	2,7243	0,0034	1,8714
14	$\bar{x}$	0,255i	17,719cd	0,224fg	29,404cd	0,186no	21,798d
	<i>s</i>	0,0206	1,6093	0,0182	1,2060	0,0076	0,5552
15	$\bar{x}$	0,267i	18,464cd	0,246g	40,110cd	0,198°	18,567 bcd
	<i>s</i>	0,0217	1,3987	0,0159	11,9409	0,0095	2,2069

Os valores médios seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si para  $\alpha < 0,05$  (Scheffé).

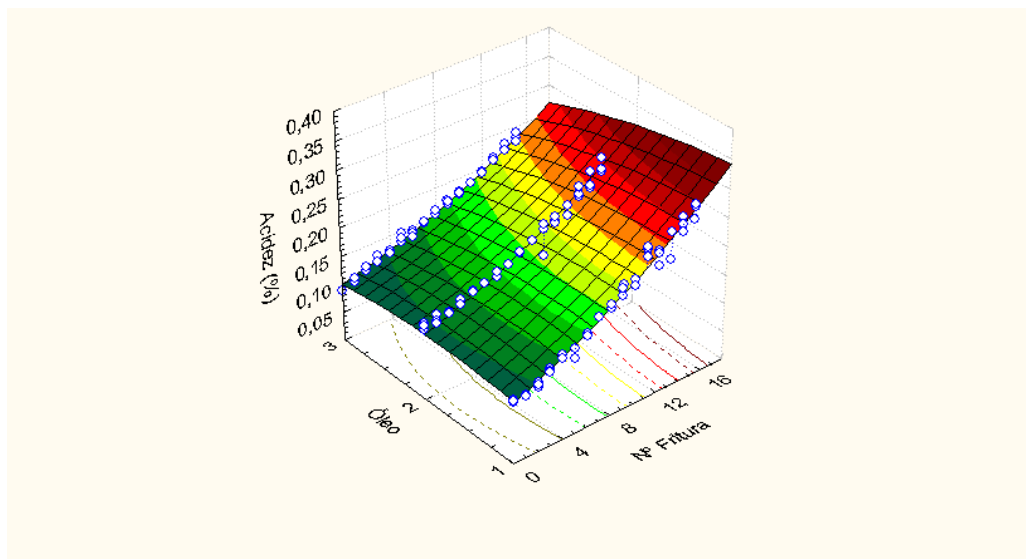
IP - índice de peróxidos;  $\bar{x}$  - valor médio; *s* - desvio-padrão

A acidez aumenta com o número de frituras para os três óleos. Sendo o efeito do óleo significativo sobre o parâmetro acidez, como seria de esperar uma vez que a acidez dos óleos frescos são diferentes, facto verificado por Bulut e Yilmaz (2010) quando compararam a estabilidade entre o óleo de girassol (OGR) e o óleo de bagaço de azeitona (OBR) com e sem tratamento, usando uma mistura de terras diatomáceas e por Cella *et al.* (2002) na avaliação das alterações no óleo de soja, durante a fritura de vegetais. De notar que os valores máximos atingidos (Quadro XI e Figura 5) são relativamente baixos (< 0,3%), tendo em conta a legislação nacional, Portaria n.º 928/98, no Anexo I – Características gerais de qualidade – onde o índice de acidez máximo para óleos refinados é 0,6 mg de KOH/g, sendo a relação entre o índice de acidez e a acidez, é aproximadamente 2<sup>2</sup>, o valor máximo de acidez correspondente à Portaria n.º 928/98 é 0,3 g de ácido oleico

<sup>2</sup> Pela Norma Portuguesa NP 903 1987, a determinação do índice de acidez (IA) é dado pelo quociente 5,611V/m e a acidez (A) é igual a 2,82V/m, então, IA/A=5,611/2,82≈2,0

por 100g de óleo. Assim, todos os óleos encontram-se abaixo deste limite para óleos refinados não usados.

O aumento da acidez dá indicação do aumento do teor em ácidos gordos livres devido à hidrólise catalisada pelas altas temperaturas e pelo aumento da humidade do óleo conferida pelo alimento a fritar.



**Figura 5: Evolução da acidez ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grão de uva e (3) bagaço de azeitona**

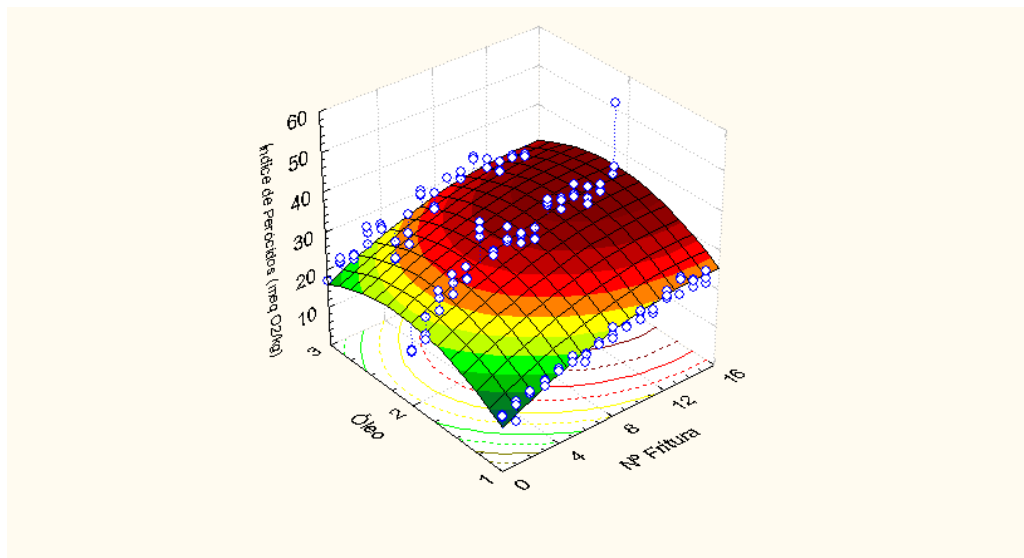
Relativamente ao índice de peróxidos, verifica-se um aumento significativo com o número de frituras para os óleos de bagaço de azeitona e grão de uva (Quadro XI e Figura 6). Este fenómeno justifica-se devido à degradação oxidativa do óleo com formação de peróxidos. Porém, ao longo do tempo, os peróxidos sofrem decomposição com formação de compostos secundários.

Tal como Bulut e Yilmaz (2010) referem ao comparar os óleos de bagaço de azeitona e de girassol, no início, dia 0, o índice de peróxidos do óleo de bagaço de azeitona é superior – 3,49 (meq O<sub>2</sub>/kg) enquanto, o óleo de girassol apresentou 0,99 (meq O<sub>2</sub>/kg), mas ao fim do quinto dia o índice de peróxidos do óleo de girassol (14,36 meq O<sub>2</sub>/kg) é superior ao do óleo de bagaço de azeitona (4,79 meq O<sub>2</sub>/kg).

De acordo com Cuesta *et al.* (1991), citado por Pinto *et al.* (2003), o índice de peróxidos aumenta no início do processo de fritura até às 20 horas de utilização do óleo e a partir desse momento começa a diminuir, facto constatado em todos os óleos avaliados.

Nas temperaturas utilizadas no processo de fritura, os hidroperóxidos decompõem-se rapidamente dando origem a produtos secundários de oxidação. A velocidade de degradação dos peróxidos e a formação de compostos secundários é maior que a velocidade de formação de peróxidos. Deste modo, o índice de peróxidos, não é, de forma isolada, um indicador adequado do estado de degradação oxidativa do óleo ou gordura (Masson *et al.*, 1997 citado por Pinto *et al.* 2003).

Os resultados obtidos indicam que o óleo de bagaço de azeitona é mais estável ao desenvolvimento da termo-oxidação. A razão pode dever-se ao facto do óleo de bagaço de azeitona ter elevado teor de ácido oleico e o óleo de girassol ter elevado valor de ácido linoleico e, os ácidos gordos com mais ligações duplas são mais susceptíveis à oxidação (Bulut e Yilmaz, 2010). Resultados idênticos foram relatados num estudo comparativo com óleo de girassol e azeite virgem extra (Casal *et al.*, 2010).



**Figura 6: Evolução do índice de peróxidos ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona**

Relacionando os resultados com a Portaria n.º 928/98, no Anexo I – Características gerais de qualidade, o índice de peróxidos máximo para óleos refinados é 10 meq de O<sub>2</sub>/kg, todos os óleos encontram-se acima deste limite.

A análise destes dois parâmetros indicou a possibilidade de efectuar as outras determinações analíticas de amostras recolhidas de 5 em 5 frituras.

### **4.3. Viscosidade, Humidade e Cor**

Tendo em conta a baixa variação dos parâmetros acidez e índice de peróxidos entre frituras, avançou-se com as determinações analíticas da viscosidade, humidade e cor, apenas de 5 em 5 frituras.

Os Quadros XII, XIII e XIV apresentam os valores viscosidade, humidade e parâmetros da cor, para os óleos de bagaço de azeitona, grainha de uva e girassol, respectivamente.

**Quadro XII: Resultados do número de frituras nos parâmetros de qualidade, acidez e índice de peróxidos (IP), viscosidade e parâmetros da cor do óleo de Bagaço de azeitona**

Fritura		Acidez	IP	Viscosidade	Humidade	x	y	tg $\alpha$	$\lambda$	Y	$\sigma$
0	$\bar{x}$	0,051a	4,901 <sup>a</sup>	0,0876a	Valores inconclusivos	0,3597a	0,3975a	1,6378bc	571,24a	80,813a	35,0016a
	s	0,0028	0,3965	0,0014		0,0001	0,0002	0,0009	0,0080	0,0898	0,0677
5	$\bar{x}$	0,092b	12,312b	0,0924bc		0,3628a	0,4016b	1,6200ab	571,38a	80,987a	36,9295b
	s	0,0122	1,0511	0,0002		0,0008	0,0010	0,0064	0,0502	0,4770	0,4671
10	$\bar{x}$	0,178c	15,857bc	0,0908ab		0,3594a	0,3984ab	1,6666c	571,03a	84,619a	35,1390ab
	s	0,0080	1,3647	0,0010		0,0008	0,0009	0,0132	0,0993	1,0046	0,4376
15	$\bar{x}$	0,270d	17,602c	0,0946c		0,3669b	0,4066c	1,5897a	571,62a	81,741a	39,3829c
	s	0,0164	1,7909	0,0018		0,0023	0,0022	0,0268	0,2074	3,3766	1,1867

Os valores médios seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si para  $\alpha < 0,05$  (Scheffé). IP - índice de peróxidos, x - estímulo (vermelho); y - estímulo (amarelo); tg  $\alpha$  - tangente de  $\alpha$ ;  $\lambda$  - comprimento de onda dominante; Y - transparência;  $\sigma$  - pureza;  $\bar{x}$  - valor médio; s - desvio-padrão

**Quadro XIII: Resultados do número de frituras nos parâmetros de qualidade, acidez e índice de peróxidos (IP), viscosidade e parâmetros da cor do óleo de Grainha de uva**

Fritura		Acidez	IP	Viscosida de	Humidade	x	y	tg $\alpha$	$\lambda$	Y	$\sigma$
0	$\bar{x}$	0,076a	5,302a	0,0695a	0,0009a	0,3580 <sup>a</sup>	0,3960a	1,6614c	571,06a	81,7643b	34,1319 <sup>a</sup>
	s	0,0063	0,3364	0,0003	0,0001	0,0001	0	0,0019	0,0115	0,0157	0,0133
5	$\bar{x}$	0,102ab	32,987b	0,0749b	0,0009a	0,3622b	0,4003ab	1,6112b	571,45a	78,5288a	36,4630ab
	s	0,0009	2,1980	0,0011	0,0003	0,0015	0,0018	0,0162	0,1247	1,6847	0,8891
10	$\bar{x}$	0,153b	32,136b	0,092c	0,0007a	0,3665b	0,4057b	1,5857b	571,65a	79,4099ab	39,0105b
	s	0,0354	0,8892	0,0014	0,0004	0,0012	0,0018	0,0039	0,0311	0,7671	0,8042
15	$\bar{x}$	0,2462c	40,110b	0,1085d	0,0003a	0,3738c	0,4155c	1,5582a	571,86a	79,8142ab	43,5948c
	s	0,0159	11,9409	0,0015	0,0006	0,0022	0,0028	0,0093	0,0696	0,4286	1,3362

Os valores médios seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si para  $\alpha < 0,05$  (Scheffêe). IP - índice de peróxidos, x - estímulo (vermelho); y - estímulo (amarelo); tg  $\alpha$  - tangente de  $\alpha$ ;  $\lambda$  - comprimento de onda dominante; Y - transparência;  $\sigma$  - pureza;  $\bar{x}$  - valor médio; s - desvio-padrão

**Quadro XIV: Resultados do número de frituras nos parâmetros de qualidade, acidez e índice de peróxidos (IP), viscosidade e parâmetros da cor do óleo de Girassol**

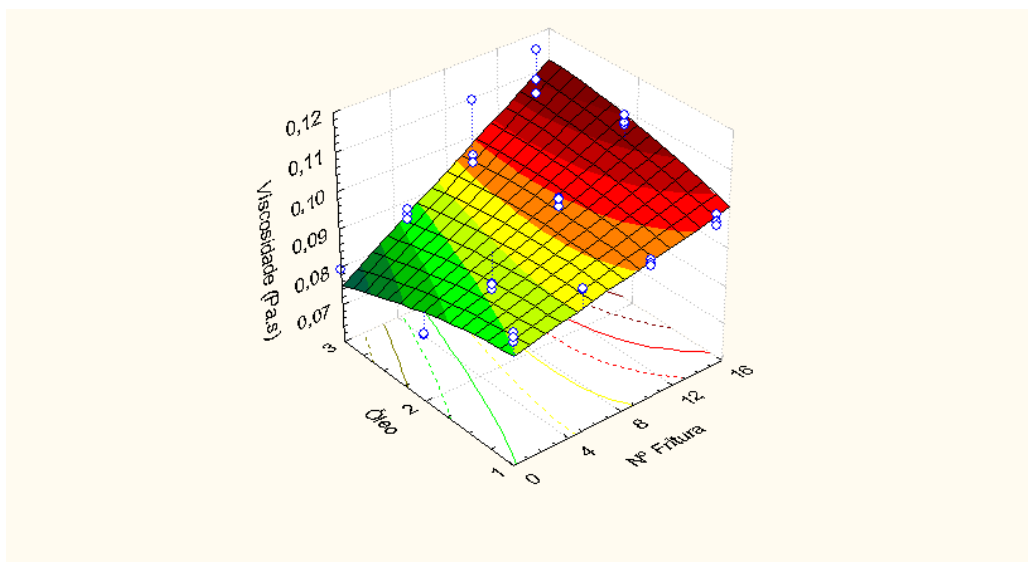
Fritura		Acidez	IP	Viscosidade de	Humidade	x	y	tg $\alpha$	$\lambda$	Y	$\sigma$
0	$\bar{x}$	0,0280a	8,5773a	0,0713a	0,4717b	0,3182a	0,3295a	1,6192b	571,39a	95,4537b	5,7025a
	s	0	0	0	0,1105	0,0002	0,0001	0,0352	0,2695	0,0452	0,0207
5	$\bar{x}$	0,0861b	23,9830c	0,0798ab	0,0720a	0,3227b	0,3360b	1,5579a	571,86a	93,2090b	8,6560b
	s	0,0090	1,2069	0,0016	0,0358	0,0005	0,0006	0,0181	0,1420	0,9698	0,2549
10	$\bar{x}$	0,1297c	23,2978c	0,0949bc	0,0113a	0,3292c	0,3460c	1,5529a	571,90a	90,4086a	13,0691c
	s	0,0034	1,3837	0,0107	0,0196	0,0009	0,0012	0,0138	0,1091	1,3476	0,5366
15	$\bar{x}$	0,1981d	18,5673b	0,1072c	0,0180a	0,3390d	0,3611d	1,5524a	571,90a	89,1494a	19,7115d
	s	0,0095	2,2069	0,0071	0,0170	0,0027	0,0040	0,0089	0,0702	0,4048	1,7969

Os valores médios seguidos da mesma letra na mesma coluna não diferem entre si para  $\alpha < 0,05$  (Scheffé). IP - índice de peróxidos, x - estímulo (vermelho); y - estímulo (amarelo); tg  $\alpha$  - tangente de  $\alpha$ ;  $\lambda$  - comprimento de onda dominante; Y - transparência;  $\sigma$  - pureza;  $\bar{x}$  - valor médio; s - desvio-padrão

Verificou-se a diminuição do teor da humidade com o número de frituras para os óleos de grainha de uva e de girassol (quadro XIII e XIV), contudo, relativamente ao óleo de bagaço de azeitona a variação da humidade não foi conclusiva, daí não se apresentarem os respectivos valores. A variação de humidade observada significa que a humidade conferida pelo alimento ao óleo foi evaporada durante as frituras e consumida no processo de hidrólise dos triacilgliceróis.

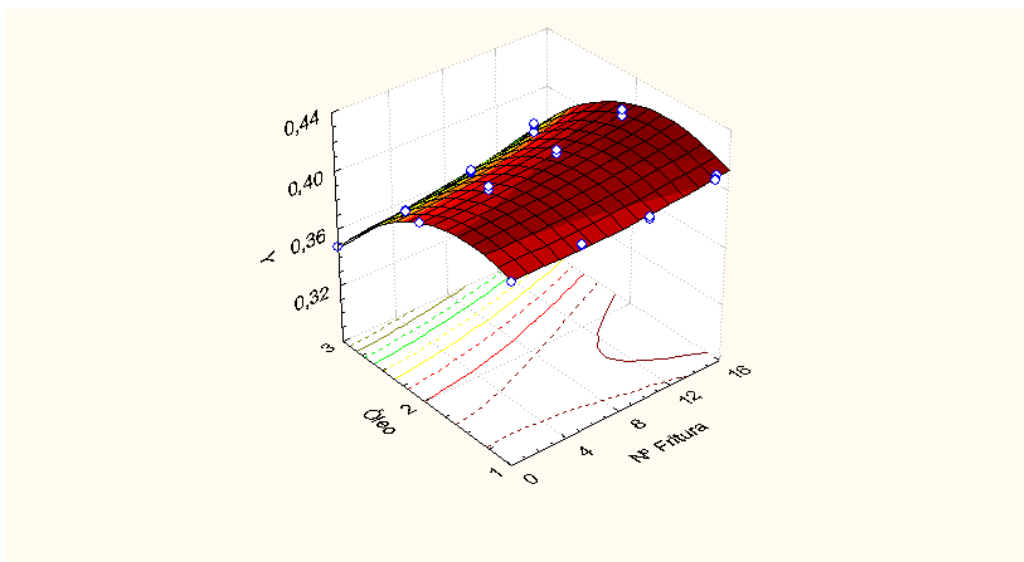
Oliveira *et al.* (2008) ao avaliarem as alterações do óleo de soja na fritura de hambúrgueres de ovino, verificaram que a humidade do óleo de soja aumentava durante o processo de fritura dos hambúrgueres, manifestando degradação, redução da qualidade do óleo, indicando o desenvolvimento de reacções hidrolíticas.

A viscosidade dos óleos aumentou significativamente com o número de frituras para os três óleos (quadros XII, XIII e XIV e figura 7). Resultado novamente concordante com Bulut e Yilmaz (2010) que relatam que a viscosidade de ambos os óleos (OBR e OGR) aumentou gradualmente com as frituras. Também se verificou que apesar do valor inicial da viscosidade do OBR ser o mais elevado, no fim das sucessivas frituras, é o óleo que apresenta menor valor de viscosidade. Este aumento da viscosidade nos óleos de fritura deve-se ao acumular dos produtos de oxidação e das reacções de polimerização.



**Figura 7: Evolução da viscosidade ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona**

Relativamente aos parâmetros da cor, analisando primeiro as coordenadas cromáticas  $x$  e  $y$ , e o efeito de escurecimento dos óleos, verifica-se um aumento significativo daquelas coordenadas com o número de frituras para os três óleos (quadros XII, XIII e XIV, Figura 8), sendo o efeito do “tipo de óleo” também significativo, como seria de esperar, pois trata-se de óleos obtidos de matérias-primas diferentes, que conferem cores estruturalmente distintas. Analisando os resultados numéricos a par da evolução da cor dos óleos nos diagramas de cromaticidade da CIE (Figuras 12, 13 e 14), verifica-se que o aumento simultâneo dos valores das duas coordenadas cromáticas ( $y,x$ ) com o número de frituras, corresponde, nos diagramas, a uma evolução tendencial da cor da região dos verdes/amarelos, mais luminosa, para a dos vermelhos, intensificando-se os tons laranja/acastanhados, mais escuros.



**Figura 8: Evolução da coordenada cromática (Y) ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona**

Por outro lado, os resultados apresentados nos quadros XII, XIII e XIV, mostram que a alteração da cor é em geral mais rápida e significativa na coordenada  $y$  (amarelo) – representada na Figura 8 – que na coordenada  $x$  (vermelho), e que se estabelece uma melhor correlação da cor com a evolução do parâmetro analítico Índice de Peróxidos (IP) do que

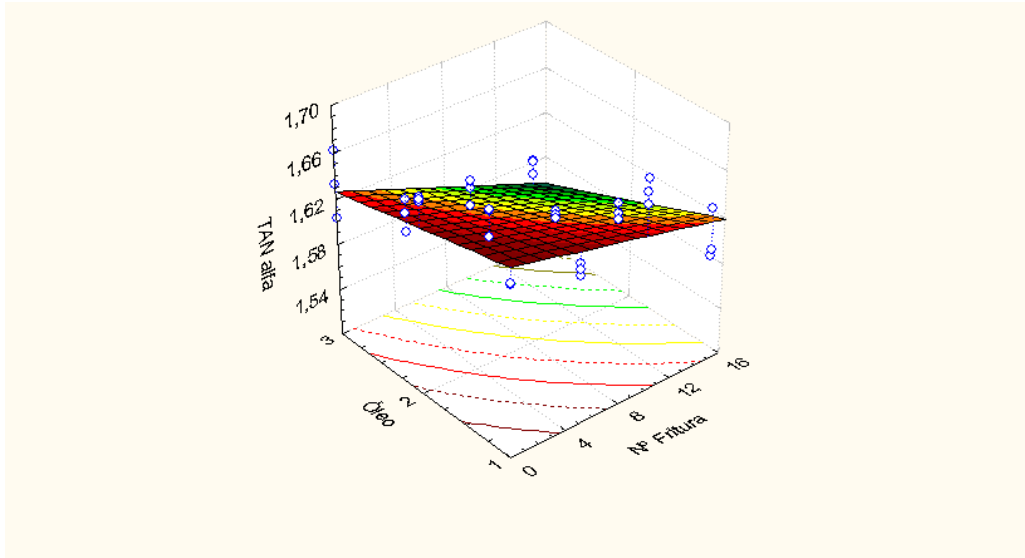
com o parâmetro Acidez. Estes dados sugerem que os fenómenos de escurecimento e acastanhamento dos óleos de fritura em estudo, estarão mais intimamente relacionados com a degradação termo-oxidativa, do que com a degradação hidrolítica (embora a relação desta com a cor também possa ser não negligenciável).

Com efeito, sobre este assunto, Lawson (1995) verificou que durante a fritura dos alimentos, os mesmos transferem para o óleo várias substâncias (açúcares, amidos, proteínas, fosfatos e compostos de enxofre), que escurecem ou reagem com a gordura tornando-a escura e que a cor mais intensa adquirida pelo óleo de soja coincidiu com os índices de peróxido e de acidez mais elevados do óleo. Por outro lado, a isomerização das duplas ligações induz a migração e formação de ligações duplas conjugadas, as quais absorvem maiores quantidades de luz e intensificam as cores laranja castanho no óleo. Vergara *et al.* (2006) sugerem também, que pode ocorrer absorção ou passagem dos pigmentos escuros dos alimentos para o óleo e o escurecimento do alimento pelas reacções de *Maillard*, conduzindo à perda de qualidade do óleo (Cella *et al.*, 2002).

Para o parâmetro tangente de  $\alpha$  (declive da recta que une as coordenadas cromáticas (y, x) do diagrama de cromaticidade da CIE com o iluminante C) verifica-se que o óleo fresco é significativamente diferente dos óleos após fritura (quadros XII, XIII e XIV), observando-se uma diminuição do seu valor com o aumento do número de frituras (Figura 9); contudo, para o óleo de bagaço de azeitona esta observação não é muito evidente. A diminuição da tg  $\alpha$ , significa que, relativamente ao iluminante C, o ponto de cor (y,x) roda tendencialmente no sentido dextrógiro<sup>3</sup> com o número de frituras, para os três óleos; isto é, roda para a zona dos laranja/acastanhados, o que traduz o efeito de escurecimento dos mesmos – fenómeno a que já se fez referência - observável nos diagramas de cromaticidade da CIE (Figuras 12, 13, 14 e 15).

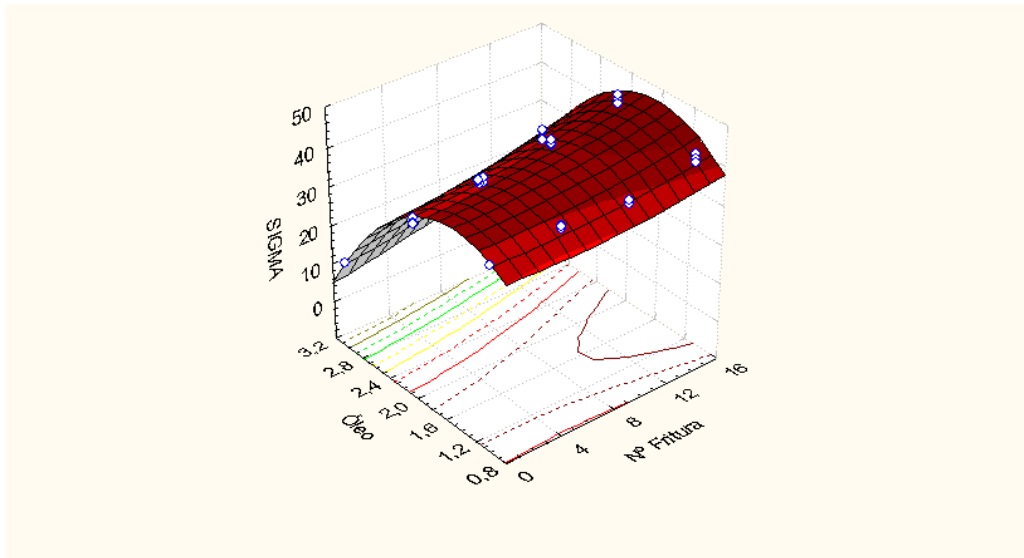
---

<sup>3</sup> Sentido dos ponteiros do relógio.



**Figura 9: Evolução da tangente de  $\alpha$  ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona**

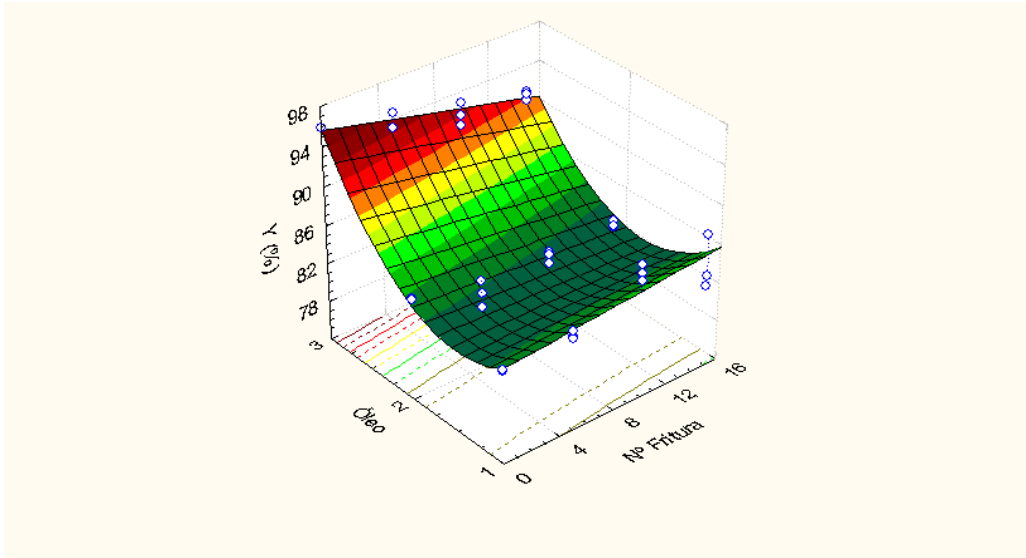
Para o parâmetro Pureza ( $\sigma$ ), observa-se um aumento para todos os óleos com o número de frituras (quadros XII, XIII e XIV), sendo o efeito do óleo considerável (Figura 10). Tendo em conta que este parâmetro ( $\sigma$ ) traduz a percentagem da luz com o comprimento de onda dominante, no feixe de luz transmitido pelo óleo, o aumento de  $\sigma$  significa que os óleos, não só escurecem, como a radiação espectral por eles reflectida vai-se tornando mais pura, mais monocromática, com o número de frituras, o que é um efeito também observável nos diagramas de cromaticidade da CIE, mais evidente no da Figura 15 (com as sucessivas frituras, o ponto de cor aproxima-se da linha de contorno do diagrama e afasta-se do ponto de luz C).



**Figura 10: Evolução da Pureza  $\sigma$  ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grão de uva e (3) bagaço de azeitona**

No parâmetro Transparência (Y) observa-se diminuição da transparência com o número de frituras para os óleos de grão de uva e de girassol, que acompanha a ligeiramente crescente opacidade (efeito opalino) que estes óleos vão evidenciando; contudo para o óleo de bagaço de azeitona esta observação não é evidente (quadros XII, XIII e XIV).

O factor “tipo de óleo” tem um efeito significativo sobre a transparência, que é ligeiramente atenuado à medida que o número de frituras aumenta (figura 11).

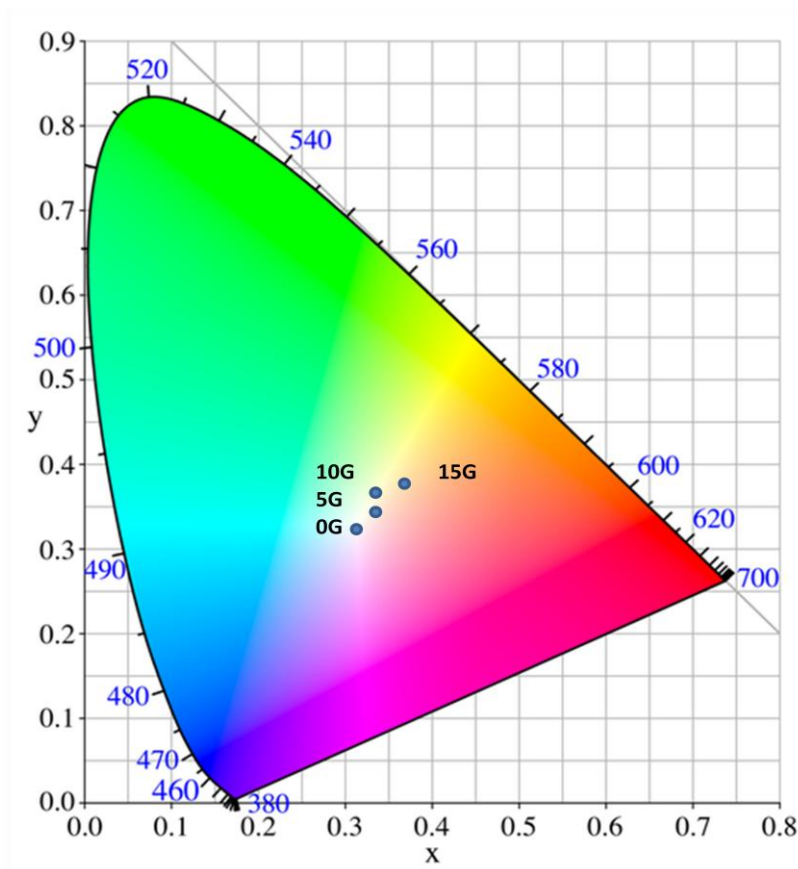


**Figura 11: Evolução da Transparência Y (%)  $\sigma$  ao longo das sucessivas frituras para os diferentes óleos (1) girassol, (2) grainha de uva e (3) bagaço de azeitona**

Convém referir, neste ponto, que a análise dos parâmetros da cor foi realizada laboratorialmente em amostras centrifugadas e não centrifugadas. Para a análise estatística, apresentada neste trabalho, foram usados apenas os valores das amostras centrifugadas, de forma a estabelecer os parâmetros da “cor verdadeira” (isenta do efeito “turvação”). Verificou-se que é precisamente para a Transparência (Y) que se registam as maiores diferenças paramétricas entre amostras centrifugadas e não centrifugadas (ver quadro XVIII, em anexo), submetidas a idênticos processos de fritura. A diminuição da transparência (Y) dos óleos com o número de frituras é substancial e muito mais significativa nas amostras não submetidas a centrifugação, em concordância com o que se passa em contexto real, na restauração e na condição doméstica, onde não existem condições de centrifugar os óleos usados. Optou-se por não explorar esta vertente dos resultados analíticos obtidos; contudo, pensa-se que em trabalhos futuros, o parâmetro Transparência (Y) deverá ser analisado com maior profundidade, a fim de estabelecer a sua real aplicação como Indicador de Degradação da Qualidade dos óleos de fritura.

Nas figuras que se seguem, marcaram-se as coordenadas cromáticas x e y referentes às frituras 0, 5, 10 e 15 dos três óleos, no diagrama de cromaticidade da CIE correspondente à luz transmitida pelo óleo (Pata de Cavallo), a que se têm vindo a fazer referências.

Como se pode observar, o registo da amostra padrão (fritura 0) encontra-se numa zona de transparência e com o aumento do número de frituras, os pontos tendem a afastar-se para a zona dos castanhos (figuras 12, 13 e 14), indicando o escurecimento e degradação dos óleos. De notar que os óleos de bagaço de azeitona e grainha de uva têm valores de coordenadas cromáticas x e y muito semelhantes, sendo originalmente óleos mais verdes e escuros, enquanto o óleo de girassol, mais claro, quase transparente, apresenta valores mais dispersos, a evoluir no final, também para os laranja castanhos.



**Figura 12: Determinação das características cromáticas do óleo de girassol (fritura 0, 5, 10 e 15)**

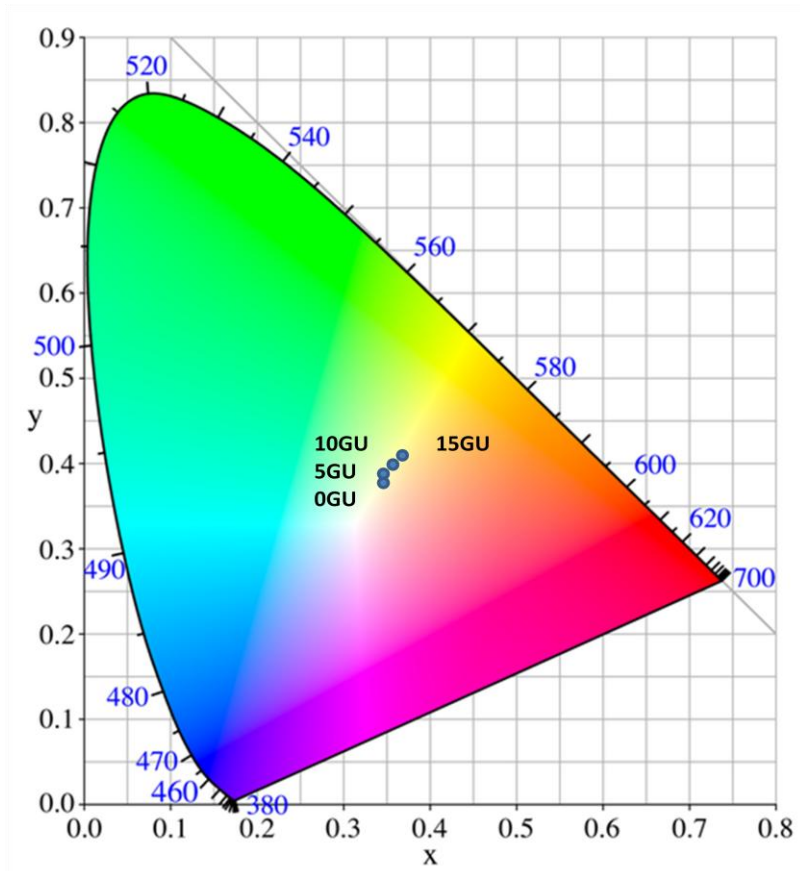
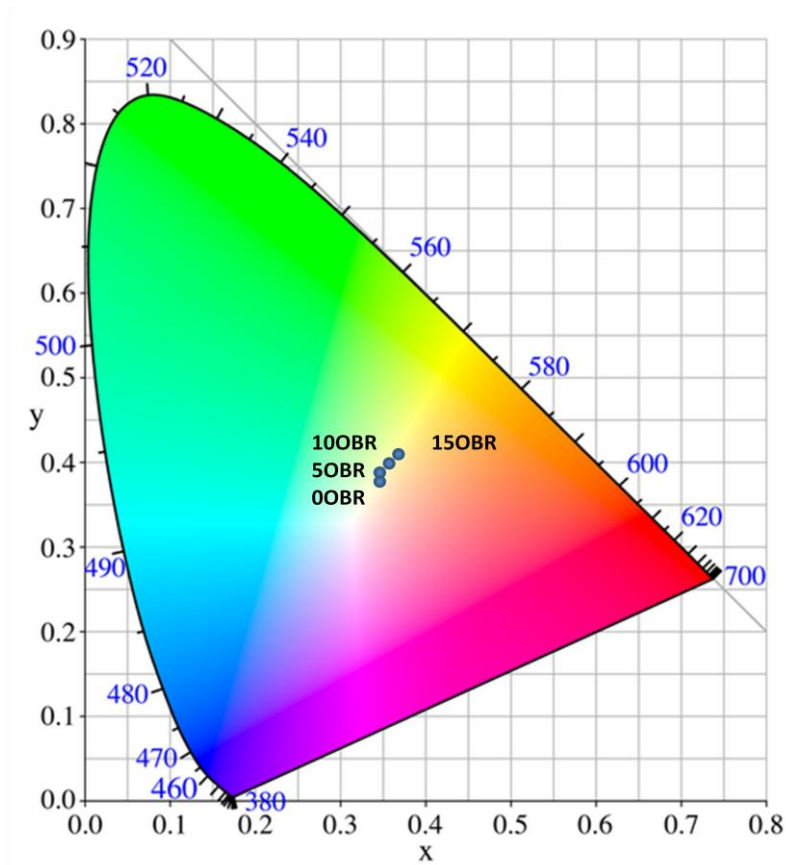
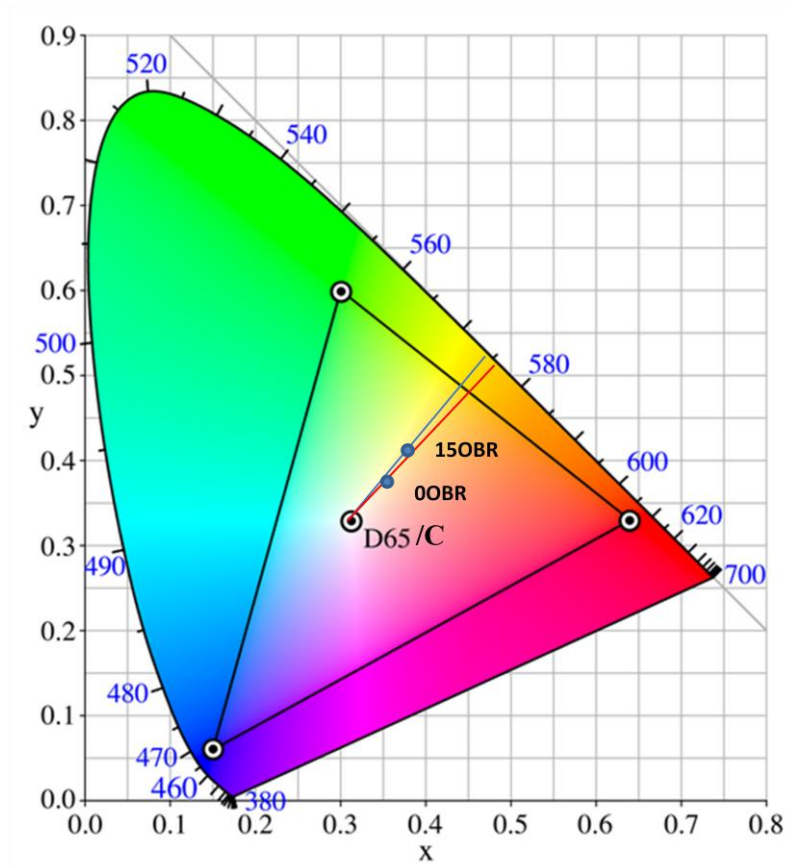


Figura 13: Determinação das características cromáticas do óleo de grinha de uva refinado (fritura 0, 5, 10 e 15)



**Figura 14: Determinação das características cromáticas do óleo de bagaço de azeitona (fritura 0, 5, 10 e 15)**

A cor de um óleo é dada pela sensação visual humana normal, perante a luz transmitida por uma camada de óleo (transparência), em que incide a luz difusa do dia com céu encoberto corresponde ao iluminante C (*vide* 3.2.2.6). A título de exemplo, na figura 15 marcaram-se as coordenadas cromáticas correspondentes às frituras 0 e 15 de um dos óleos estudados, no caso, do óleo de bagaço de azeitona, de modo a determinar o comprimento de onda dominante. O comprimento de onda dominante determina-se no diagrama pata de cavalo, sendo a radiação espectral correspondente ao ponto da curva de contorno desse diagrama, definido pelo lugar geométrico de todas as radiações monocromáticas (curva das cores saturadas ou *spectrum locus*), onde cruza a recta que passa pelos pontos definidos pelas coordenadas cromáticas da cor do óleo (x,y) e do iluminante C.



**Figura 15: Determinação do comprimento de onda dominante, conhecidas as coordenadas cromáticas (x e y) e o iluminante C do óleo de bagaço de azeitona refinado (fritura 0 e 15)**

Nota: Ponto de luz. Os Pontos (de luz) – os pontos correspondentes aos iluminantes D65 e C não se distinguem no Diagrama à escala apresentada

Verifica-se que o comprimento de onda dominante para o ponto de cor 00BR (amostra padrão do óleo de bagaço de azeitona) é ligeiramente inferior ao comprimento de onda dominante para o ponto de cor 15OBR (amostra relativa à 15ª fritura do óleo de bagaço de azeitona,) o que corresponde ao deslocamento do ponto de cor para a zona espectral onde se intensificam os tons laranja castanhos, que acompanha o escurecimento do óleo com o efeito da fritura, mais próxima da zona dos vermelhos e magentas, a que se tem vindo a fazer referência. O ponto de cor 00BR roda no sentido dextrógiro para 15OBR, afastando-se do ponto de luz (efeito de escurecimento) e aproximando-se da linha

de contorno do diagrama de cromaticidade (linha de saturação, das cores puras, monocromáticas).

#### 4.4. Compostos polares totais

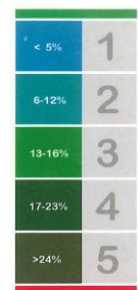
Sendo o parâmetro compostos polares totais o único que se encontra referenciado na legislação Portuguesa, Portaria n° 1135/95 de 15 de Setembro, realizaram-se ensaios qualitativos recorrendo a *kits* de testes rápidos, pois a sua fiabilidade é comprovada continuamente através de laboratórios independentes, bem como pela utilização de forma regular por entidades oficiais (como a ASAE) em acções de fiscalização, mantêm-se inalterados após utilização, o que permite a sua utilização como prova legal ([http://oleotest.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=44&Itemid=53](http://oleotest.com/index.php?option=com_content&view=article&id=44&Itemid=53)).

O quadro seguinte faz a correspondência numérica à cor expectável de obter e o respectivo intervalo de compostos polares para o *kit* Oleo Test®.

**Quadro XV: Correspondência numérica da cor do teste rápido ao intervalo de Compostos Polares**

Ponto de Fusão	Cor a 60 °C	Correspondência numérica
Compostos Polares até 5 %	Azul	1
Compostos Polares de 6 a 12 %	Azul Esverdeado	2
Compostos Polares de 13 a 16 %	Verde Escuro	3
Compostos Polares de 17 a 23 %	Verde Garrafa	4
Compostos Polares superiores a 24 %	Verde Pardo	5

oleotest



O quadro XVI apresenta o intervalo de valores de compostos polares médios obtidos para os três óleos de bagaço de azeitona, grainha de uva e girassol, para as frituras 0, 5, 10 e 15.

**Quadro XVI: Intervalos de valores de Composto Polares para as frituras 0, 5, 10 e 15 para os óleos de bagaço de azeitona, grainha de uva e girassol**

Fritura	Óleo de bagaço de azeitona		Óleo de Grainha de Uva		Óleo de Girassol	
	0	3	13 a 16 %	2	6 a 12 %	1
5	3	13 a 16 %	3	13 a 16 %	2	6 a 12 %
10	3	13 a 16 %	3	13 a 16 %	3	13 a 16 %
15	3	13 a 16 %	4	17 a 23 %	4	17 a 23 %

Com excepção do óleo de bagaço de azeitona, que manteve o mesmo valor de compostos polares (3) que corresponde ao intervalo de 13 a 16 %, os restantes óleos sofreram uma evolução crescente do valor de compostos polares, com o avançar do número de frituras. No entanto, o óleo de girassol que em fresco apresentou o valor mínimo (1), correspondente a valores inferiores a 5, terminou a 15ª fritura com valores entre 17-23% (4), tal como o óleo de grainha que em fresco apresentou valores superiores ao óleo de girassol, (2) entre 6 e 12%.

Todos os óleos respeitaram os limites impostos pela legislação nacional, Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro, no que refere à fritura de géneros alimentícios, as gorduras e óleos comestíveis utilizados, não podem apresentar um teor de compostos polares superiores a 25%.

A evolução dos parâmetros de qualidade: índice de acidez, índice de peróxidos e viscosidade dos três óleos foi a espectável, pois, aumentaram progressivamente ao longo das 15 frituras. O aumento do índice de acidez no fim da 15ª fritura para os três óleos cumpre com os valores máximos estipulados pela legislação Portuguesa. O aumento da acidez adverte para o aumento do teor em ácidos gordos livres devido à hidrólise catalisada pelas altas temperaturas e pelo aumento da humidade do óleo conferida pelas batatas pré-fritas congeladas.

No que respeita aos valores do índice de peróxidos, houve um aumento mais significativo para os óleos de bagaço de azeitona e grainha de uva. Em todos os óleos verificou-se oscilação do índice de peróxidos, facto justificado pela velocidade de

degradação dos peróxidos e a formação de compostos secundários é maior que a velocidade de formação de peróxidos, não sendo um indicador adequado do estado de degradação oxidativa dos óleos. Todos os óleos ultrapassaram os limites impostos pela legislação nacional.

Por comparação, a viscosidade apresenta relação com a acidez e com o índice de peróxidos, aumentado significativamente com o número de frituras indicando a formação de polímeros provocada pela oxidação excessiva. À medida que os óleos são reutilizados, são formados vários produtos, como os peróxidos, os mono e os diacilgliceróis, os aldeídos, as cetonas, ácidos carboxílicos (compostos voláteis), compostos polares, monómeros (cíclicos e não cíclicos) e outros compostos de elevado peso molecular (compostos não voláteis), indicando a consecutiva degradação dos óleos com as sucessivas frituras.

Verificou-se a diminuição do teor da humidade com o número de frituras para os óleos de grainha de uva e de girassol, contudo relativamente ao óleo de bagaço de azeitona a variação da humidade não foi conclusiva. A diminuição de humidade significa que a humidade existente e cedida pelas batatas palito foi evaporada durante as frituras e consumida no processo de hidrólise dos triacilgliceróis.

Relativamente ao parâmetro cor, observa-se a diminuição da transparência (Y) com o número de frituras para os óleos de grainha de uva e de girassol para as amostras não centrifugadas. Os valores da transparência para as amostras não centrifugadas do óleo de bagaço de azeitona não foram conclusivos. No entanto, para as amostras centrifugadas dos três óleos, não se verificou uma oscilação considerável dos valores da transparência.

Com o aumento do número de frituras, as coordenadas cromáticas tendem a afastar-se da zona de maior transparência (acromático) para a zona dos castanhos indicando o escurecimento e degradação dos óleos. Estas diferenças podem dever-se ao facto dos óleos serem diferentes e de terem tratamentos físico-químicos (refinação) diferentes, pois, os óleos de bagaço de azeitona e de grainha de uva são bastante mais escuros e verdes, devido à presença essencialmente de clorofilas (pigmentos corantes), o óleo de girassol é quase transparente e amarelo, devido à presença de carotenos e clorofilas.

Quanto à percentagem de ácidos gordos, verificou-se que o óleo de bagaço de azeitona tem uma menor percentagem de ácidos gordos insaturados do que o óleo de grainha de uva e o de girassol, o que significa que apresenta uma maior estabilidade oxidativa, com uma menor possibilidade de formação de compostos polares totais. Associada a diminuição da percentagem de insaturação dos ácidos gordos com a oxidação que ocorre durante as frituras, originou a degradação dos triacilgliceróis com formação de ácidos gordos livres, principalmente de ácidos gordos livres saturados.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Todos os óleos foram adequados ao processo de fritura, realçando maior estabilidade oxidativa demonstrada pelo óleo de bagaço de azeitona. De referir, que os três óleos sofreram efectivamente 15 frituras sem reposição de óleo fresco, que alguns autores referiram que atenua o efeito da degradação dos óleos e aumenta o tempo útil de utilização.

Com o sentido de realçar ainda mais as eventuais diferenças (evolução da qualidade) entre os óleos deste estudo, seria interessante aumentar o número de frituras, logo, aumentar o tempo efectivo de aquecimento, de forma contínua ou descontínua, salvaguardando as determinações analíticas realizadas e por acréscimo, realizar a determinação analítica dos compostos polares totais (confrontando os resultados entre a norma e testes rápidos) e o período de indução oxidativa.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akoh, C., Min, D., Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., 2002.

Bernardini, E., Tecnologia de aceites y grasas, 1ª edición española, editorial Alhambra, 1981.

Bulut, E., Yılmaz, E. - Comparison of the Frying Stability of Sunflower and Refined Olive Pomace Oils With/Without Adsorbent Treatment, J Am Oil Chem Soc 87:1145–1153, 2010.

Casal, S., Malheiro, R., Sendas, A., Oliveira, B., Pereira, J. - Olive oil stability under deep-frying conditions, Food and Chemical Toxicology 48:2972-2979, 2010

Cella, R., Regitano-D'arce, M., Spoto, M. - Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal, Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 22 (2): 111-116, 2002.

Codex standard for olive oils and olive pomace oils – Codex Stan 33-1981.

Codex standard for named vegetable oils – Codex Stan 210-1999.

Côncio, M. - Química Geral, Edições Asa, 1987.

Corsini, M., Jorge, N. - Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura, Quim. Nova, Vol. 31, nº. 5, 956-961, 2008.

Cuesta, C., Sández-Muniz, F., Hernández, I., Varela, L. - Modificaciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. Correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. R. Agroquím. Tecnol. Aliment., Valencia, España, v.31, n. 4, p. 523-531, 1991.

Decreto-Lei n.º 240/94 de 22 de Setembro – Estabelece normas de qualidade e condições de utilização das gorduras e óleos comestíveis na preparação e fabrico de géneros alimentícios fritos.

Del Ré, P., Jorge, N. - Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 26 (1): 56-63, 2006.

Dobarganes, M. - Formation of New Compounds during Frying - General Observations, Instituto de la Grasa (CSIC), Spain, 2009 disponível em <http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm> (consultado em 30.04.2011).

Dobarganes, M., Márquez-Ruíz, G. - Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats, *Grasas y Aceites* Vol. 49. Fase. 3-4, 331-335, 1998.

Garcia, C., Costa, B., Vechiatto, W., Zagonel, G., Suchek, E., Antoniosi Filho, N., Leles, M. - Estudo Comparativo da Estabilidade Oxidativa de Diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat, Brasil, 2006.

Gunstone, F. - Commodity oils and fats, Scottish Crop Research Institute (and MRS Lipid Analysis Unit), Scotland, 2011, disponível em <http://lipidlibrary.aocs.org/market/commodity.htm> (consultado em 30.04.2011).

Jorge, N., Damy, P., Corsini, M., Del Ré, P. - Medidas da estabilidade oxidativa e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras. *Rev Inst Adolfo Lutz*, 64 (2): 162-166, 2005.

Laranjeira, C., Comunicação Pessoal, 2010.

Lawson, L., *Food oils and fats: technology, utilization, and nutrition*, Chapman & Hall, 1995.

Lima, J., Gonçalves, L. - Avaliação analítica de óleos utilizados em processos de fritura, Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, vol. 29, n. 2, p. 186-192, 1995.

Lima, G., Métodos de Análise Física e Química: Textos de apoio às sessões presenciais. Escola Superior Agrária de Santarém, 2010.

Lima, G.; Laranjeira, C. Física - Textos de apoio às sessões presenciais. Escola Superior Agrária de Santarém, 2010.

Marmesat, S., Rodrigues, E., Velasco, J., Dobarganes, C. - Quality of used frying fats and oils: comparison of rapid tests based on chemical and physical oil properties, International Journal of Food Science and Technology, 42, 601–608, 2007.

Masson, L., Robert, P., Romero, N., Izaurieta, M., Valenzuela, S., Ortiz, J., Dobarganes, M. - Comportamiento de aceites polinsaturados en preparación de patatas fritas para consumo inmediato: formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. Grasas y Aceites, Sevilla, España, v.48, n. 5, p. 273-281, 1997.

Maroco, J. – Análise estatística com a utilização do SPSS. 487p. Ed. Sílabo. Lisboa, 2003.

Monferrer, A., Villalta, J. - La fritura desde un punto de vista práctico, Alimentos Equipos Tecnologia, v. 21, n. 3, p. 85-90, 1993.

Moretti, R. - Desenvolvimento de gordura para pré-fritura, de alto desempenho, à base de óleo de soja, Unicamp, 1997.

NP EN ISO 8420, Gorduras e óleos comestíveis, determinação da cor dos óleos e suas características cromáticas, 1987.

NP 904 1987, Gorduras e óleos comestíveis, determinação do índice de peróxido, 1987.

NP 903 1987, Gorduras e óleos comestíveis, determinação do índice de acidez e da acidez. Método titrimétrico, 1987.

NP EN ISO 665 1997, Sementes oleaginosas, determinação do teor em água e matérias voláteis (ISO 665:1977), 1997.

O'Brien, R., Farr, W., Wan, P. - Introduction to Fats and Oils Technology, 2<sup>nd</sup> Edition, AOCS PRESS, 2000.

Oliveira, M., Borowski, J., Paludo, M., Moura, R., Zambiasi, R. - Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de hambúrguer ovino, Conhecimento sem fronteiras – XVII Congresso de Iniciação Científica, X Encontro de Pós-Graduação, 2008.

Osorio, C; Franco, M. S.; Castano, M. P.; González-Miret, M. L.; Heredia, F. J.; Morales, A. L. - Colour and flavour changes during osmotic dehydration of fruits. Innovative Food Science and Emerging Technologies 8. Amsterdam: Elsevier, 8: 353 – 359, 2007

Passos, C., Silva, R., Silva, F., Coimbra, M., Silva, C. - Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed, J. Supercrit. Fluids, doi:10.1016/j.supflu.2008.11.001, 2008.

Pato, O. - O vinho, sua preparação e conservação. 433 p; 10<sup>a</sup> edição. Clássica editora, Lisboa, 1998.

Paul, S., Mittal, G., Dynamics of Fat/Oil Degradation during Frying Based on Optical Properties, Journal of Food Engineering 30, p. 389-403, 1996.

Pinto, E., Borges, C., Teixeira, A., Zambiasi, R., Características da batata frita em óleos com diferentes graus de insaturação, B.Ceppa, Curitiba, V. 21, N. 2, P. 293-302, 2003.

Portaria n.º 154/95 de 21 de Fevereiro - Estabelece regras a observar na utilização das gorduras e óleos na preparação e fabrico de géneros alimentícios fritos.

Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro - Estabelece regras a observar na utilização das gorduras e óleos na preparação e fabrico de géneros alimentícios fritos.

Portaria n.º 928/98 de 23 de Outubro – Fixa as características a que devem obedecer as gorduras e óleos vegetais destinados à alimentação humana e as condições a observar na sua obtenção ou tratamento, bem como as regras da sua comercialização.

Regulamento (CE) n.º 2568/91 - Relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados, JO L 248 de 5.9.1991, p. 1.

Stevenson, S., Vaisey-Genser, M., Eskin, N., Quality Control in the Use of Deep Frying Oils, Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS), vol. 61, n.º 6, 1102-1108, 1984.

Vergara, P., Wally, A., Pestana, V., Bastos, C., Zambiasi, R., Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata, B.CEPPA, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 207-220, 2006.

## 7. MEDiateca

<http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html>, consultado em 26.08.2010

[http://gmein.uib.es/moleculas/lipidosjmol/index\\_jmol.html](http://gmein.uib.es/moleculas/lipidosjmol/index_jmol.html), consultado em 26.08.2010

[http://oleotest.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=44&Itemid=53](http://oleotest.com/index.php?option=com_content&view=article&id=44&Itemid=53),  
consultado em 23.10.2010

<http://lipidlibrary.aocs.org/market/commodity.htm>, consultado em 30.04.2011

<http://lipidlibrary.aocs.org/frying/c-newcpds/index.htm>, consultado em 30.04.2011

<http://grasasciencia.blogspot.com/2006/10/las-grasas-trans.html>, consultado em 07.07.2011

## **8. ANEXOS**

Os números, no início dos nomes científicos indicam a localização das ligações duplas. Por convenção, o carbono do grupo carboxílico de carbono é o número um. Prefixos gregos numéricos como di, tri, tetra, penta, hexa, etc, são usados como agentes multiplicadores e para descrever o comprimento das cadeias de carbono que contém mais de quatro átomos.

Ácido butírico (ácido butanóico) é um dos ácidos gordos saturados de cadeia curta responsáveis pelo sabor característico da manteiga (adaptado de <http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html>).

Para ácidos gordos saturados usa-se o sufixo “anoico”, para os insaturados o sufixo utilizado é “enoico” para uma ligação dupla, “dienoico” para duas, “trienoico” para três ligações duplas e assim sucessivamente (Lawson, 1995).

Os ácidos gordos são frequentemente representados por uma notação como C18: 2, que indica que o ácido gordo consiste numa cadeia de 18 carbonos e duas ligações duplas. (ácido ruménico. O CLA é naturalmente encontrado em carnes, ovos, queijo, leite e iogurte).



9,11-ácido linoleico conjugado

(Adaptado de <http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html>)

Quadro XVII: Descrição dos ácidos gordos mais comuns

Nome vulgar (ácido)	Nº átomos de carbono	Nº de ligações duplas	Nome científico (ácido)	Fonte	Tipo
<b>Butírico</b>	4	0	Butanoico	Manteiga	Ácidos gordos saturados (SFA)
<b>Caproico</b>	6	0	Hexanoico	Manteiga	
<b>Caprílico</b>	8	0	Octanoico	Óleo de coco	
<b>Cáprico</b>	10	0	Decanoico	Óleo de coco	
<b>Láurico</b>	12	0	Dodecanoico	Óleo de coco	
<b>Mirístico</b>	14	0	Tetradecanoico	Óleo de palmiste	
<b>Palmitico</b>	16	0	Hexadecanoico	Óleo de palma	
<b>Esteárico</b>	18	0	Octadecanoico	Gordura animal	
<b>Araquídico</b>	20	0	Eicosanoico	Óleo de amendoim Óleo de peixe	
<b>Beénico</b>	22	0	Docosanoico	Óleo de colza	
<b>Lignocérico</b>	24	0	Tetracosanoico	Pequenas quantidades na maioria das gorduras	
<b>Palmitoleico</b>	16	1	9-hexadecenoico	Gordura animal	Ácidos gordos monoinsaturados (MUFA)
<b>Oleico</b>	18	1	9-octadecenoico	Azeite Bagaço de azeitona	
<b>Ricinoleico</b>	18	1	12-hidroxi-9-octadecenoico	Óleo de rícino	
<b>Vacénico</b>	18	1	11-octadecenoico	Manteiga	
<b>Gadoleico</b>	20	1	9-eicosenoico	Óleo de peixe	
<b>Erúcido</b>	22	1	13-docosenoico	Óleo de colza	
<b>Linoleico</b>	18	2	9,12-octadecadienoico	Óleo de grainha de uva Iogurte Bagaço de azeitona	Ácidos gordos polinsaturados (PUFA)

**Quadro XVII: Descrição dos ácidos gordos mais comuns – continuação**

<b>Nome vulgar (ácido)</b>	<b>Nº átomos de carbono</b>	<b>Nº de ligações duplas</b>	<b>Nome científico (ácido)</b>	<b>Fonte</b>	<b>Tipo</b>
<b>Alpha-Linolénico (ALA)</b>	18	3	9,12,15-octadecatrienoico	Óleo de linhaça	<b>Ácidos gordos polinsaturados (PUFA)</b>
<b>Gamma-Linolenico (GLA)</b>	18	3	6,9,12-octadecatrienoico	Óleo de borragem	
<b>Araquidónico (AA)</b>	20	4	5,8,11,14-eicosatetraenoico	Gordura de fígado	
<b>EPA</b>	20	5	5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	Óleo de peixe	
<b>DHA</b>	22	6	4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	Óleo de peixe	

Adaptado de [http://gmein.uib.es/moleculas/lipidosjmol/index\\_jmol.html](http://gmein.uib.es/moleculas/lipidosjmol/index_jmol.html) e de <http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids.html>

**Quadro XVIII: Resultados da transparência (Y) das amostras centrifugadas e não centrifugadas**

Fritura	Óleo Bagaço de azeitona		Óleo de Grainha de Uva		Óleo de Girassol		
	Transparência em amostras não centrifugadas Y (%)	Transparência em amostras centrifugadas Y (%)	Transparência em amostras não centrifugadas Y (%)	Transparência em amostras centrifugadas Y (%)	Transparência em amostras não centrifugadas Y (%)	Transparência em amostras centrifugadas Y (%)	
<b>0</b>	$\bar{x}$	77,2470	80,8134	79,1149	81,7643	93,4743	95,4537
	$s$	0,9504	0,1270	0,8793	0,0223	1,5439	0,0638
<b>5</b>	$\bar{x}$	73,9490	80,9870	47,0150	78,5288	42,5599	93,2091
	$s$	2,2063	0,6971	2,5889	1,5079	3,2518	0,8979
<b>10</b>	$\bar{x}$	4,7430	84,6193	29,5117	79,4099	58,4489	90,4086
	$s$	1,9041	0,9406	2,0903	0,6863	6,6316	1,2078
<b>15</b>	$\bar{x}$	17,6188	81,7414	11,9772	79,8141	22,2951	89,1495
	$s$	17,6188	3,0208	5,9788	0,3903	4,6229	0,3778

$\bar{x}$  – valor médio;  $s$  – desvio-padrão